

Análisis de propiedades y degradación de la aleación Fe- 3,31 Mn – 21,2 Al – 5,6 Cr – 0,7 C- 0,2 Ti

Analysis of properties and degradation of the alloy Fe- 3.31 Mn – 21.2 Al – 5.6 Cr – 0.7 C- 0.2 Ti

Felipe Reyes; Julie Galindo; William Aperador*

Universidad Militar Nueva Granada. Bogotá, Colombia. Carrera 11 No. 101-80 Bogotá - Colombia.
*g.ing.materiales@gmail.com

Fecha Recepción: 25 de agosto de 2011
Fecha Aceptación: 20 de marzo de 2012

Resumen

Actualmente se utilizan aleaciones de acero austenítico AISI 316LVM como biomaterial, ya que dados procesos especiales en su fabricación, se han demostrado buenas propiedades mecánicas para esta aplicación. Sin embargo, presentan problemas de degradación al estar expuestos a fluidos biológicos, generando contaminación por el contenido de níquel, el cual es altamente cancerígeno. La aleación Fe- 3,31 Mn – 21,2 Al – 5,6 Cr – 0,7 C- 0,2 Ti, es un material en el cuál el níquel es reemplazado por manganeso, por lo tanto no se presentará la migración de iones de níquel desde el implante hacia el organismo. Se analizaron y compararon las propiedades de degradación de la aleación Fe- 3,31 Mn – 21,2 Al – 5,6 Cr – 0,7 C- 0,2 Ti en un electrolito simulando un fluido corporal con el propósito de determinar la viabilidad de esta aleación como material biocompatible. El acero AISI 316LVM, fue utilizado como material de comparación y referencia. El comportamiento electroquímico fue evaluado mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización anódica en una solución de Hanks (disolución que simula el fluido orgánico dentro del cuerpo humano). Esta caracterización y comparación permite evidenciar el potencial uso de la aleación Fe-Mn-Al-Cr-C-Ti en implantes quirúrgicos, mostrando también la factibilidad de su implementación para posibles aplicaciones futuras.

Palabras clave: biomateriales, corrosión, aleación Fermanal, biocompatibilidad.

Abstract

Nowadays, AISI 316LVM austenitic steel alloys are used as biomaterial, since good mechanical properties for this application have been demonstrated, given special fabrication processes. However, degradation problems arise when exposed to biological fluids, generating contamination by nickel content, which is highly carcinogenic. The Fe - 3.31 Mn - 21.2 Al – 5.6 Cr – 0.7 C – 0.2 Ti alloy, is a material in which nickel is replaced for manganese, thus avoiding nickel ions migration from implant to organism. Degradation properties of a Fe- 3.31 Mn – 21.2 Al – 5.6 Cr – 0.7 C- 0.2 Ti alloy in an electrolyte simulating a corporal fluid were analyzed and compared, in order to determine viability of this alloy as a biocompatible material. AISI 316LVM steel was used as comparison and reference material. Electrochemical behavior was evaluated through techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy and Anodic Polarization Curves in a Hanks solution (a dissolution that simulates organic fluid inside the human body). This characterization and comparison provides evidence favoring the potential use of Fe-Mn-Al-Cr-C-Ti potential use in surgical implants, showing as well his feasibility of implementation in other possible future applications.

Keywords: biomaterials, corrosion, Fermanal alloy, biocompatibility.

Introducción

Trabajos y estudios previos han realizado pruebas con el acero inoxidable 316LVM, dadas sus buenas propiedades mecánicas, a fin de demostrar su aplicación dentro del campo de los biomateriales, teniendo en cuenta procesos especiales en su fabricación para mantener o mejorar dichas propiedades [1]. En dichos estudios, también se ha evidenciado contaminación por disolución de níquel, presentando algunos inconvenientes ya que la aleación debe permanecer dentro del cuerpo humano durante largos periodos de tiempo, ocasionando riesgo para la salud del paciente [2]. Es necesario analizar nuevas aleaciones metálicas que ofrezcan mejor biocompatibilidad y excelentes propiedades mecánicas para la fabricación de implantes.

En los aceros Fermanal, el cromo es reemplazado por el aluminio que al igual que éste crea una capa de óxido que protege el material frente a fenómenos corrosivos. El níquel es reemplazado por el manganeso que confiere buenas propiedades mecánicas. De esta forma es posible evitar los problemas de migración de iones metálicos de níquel con eventuales efectos cancerígenos que se pueden presentar por la degradación del acero AISI 316 LVM; aunque sea inevitable la toxicidad debido al aluminio, la cual se ha relacionado con la aceleración de enfermedades mentales como el Alzheimer.

Además de ser un metal más liviano, el Fe-Mn-Al (Fermanal) presenta menores costos en su fabricación con respecto al precio del acero 316LVM. Esto se debe a que las empresas fabricantes del acero son níquel-dependientes y actualmente existe un desequilibrio entre la producción de níquel y su consumo [3]. Esta tendencia ha generado un incremento en el precio de este material.

Para el acero austenítico 316LVM, el níquel representa más del 60% por ciento del costo de fabricación, y su precio en promedio oscila entre los 26.600 USD/Ton [4] mientras los costos de las materias primas del Fe-Mn-Al tienen un comportamiento decreciente, se observa en la Bolsa de Metales de Londres que el aluminio alcanza un valor promedio de 2.600 USD/Ton y la producción de manganeso en China ha mostrado también una baja considerable en su precio [4].

Se realizó la evaluación de las propiedades corrosivas de la aleación Fe- 3,31 Mn – 21,2 Al – 5,6 Cr – 0,7 C- 0,2 Ti en un fluido biológico. El acero inoxidable AISI 316LVM fue usado como referencia, debido a sus buenas propiedades mecánicas y electroquímicas. Con esta comparación se

determinó la viabilidad del acero Fermanal como posible material de uso biomédico.

Parte Experimental

Para el estudio de esta aleación, se utilizaron dos muestras de Fermanal de 20mm de largo, 20mm de ancho y 2mm de espesor; cuya composición química es: Fe- 3,31 Mn – 21,2 Al – 5,6 Cr – 0,7 C- 0,2 Ti, y una muestra de acero inoxidable AISI 316LVM, que será utilizada como comparación y referencia.

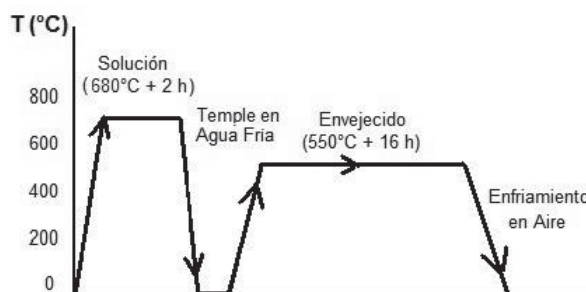


Figura 1. Ciclos de Tratamiento Térmico [5].

Pulido Mecánico

Se realizó la preparación metalográfica de las muestras de Fermanal con tratamiento térmico, por medio de pulido mecánico utilizando abrasivos de tamaño creciente de SiC, que varían desde tamaño 100 hasta 1000mm, en disco giratorio, para obtener superficies lisas y brillantes (brillo espejo).

Evaluación del Comportamiento Corrosivo

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo Gamry modelo PCI 4 mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino contra electrodo en una solución de Hank que simula el fluido orgánico dentro del cuerpo humano.

Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el intervalo de 100kHz hasta 0,001Hz empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10mV. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,5mV/s en un intervalo de voltajes de -0,25V Ag/AgCl a 1,25V Ag/AgCl empleando un área expuesta de 1cm². Las normas utilizadas en los criterios de medición y cálculos corresponden a las ASTM G5 y G59. Las curvas de polarización fueron medidas

después de 1h de inmersión a una temperatura de 25°C. La observación microestructural se realizó mediante un microscopio de polarización marca Olympus BX 51 TF.

Resultados y Discusión

Análisis Metalográfico

Después de realizar el tratamiento adecuado a cada una de las probetas, se comprobó la

microestructura de la aleación Fermanal por medio de un análisis con microscopio óptico con un aumento de 250X y para evidenciar un mejor detalle, un aumento de 500X.

En la micrografía de la Figura 2 se puede observar la presencia de bandas continuas horizontales que evidencian la estructuración del material por medio de un proceso de laminado. También, se observa la presencia de precipitación de carburos aciculares intragranulares y presencia de austenita.

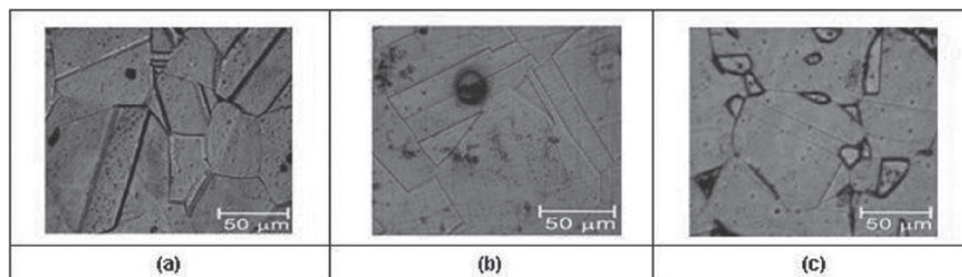


Figura 2. Micrografía Fermanal 250X, a) laminada; b) Solución; c) envejecida.

Curvas de Polarización Anódica

La velocidad de corrosión del material puede ser determinada mediante la siguiente ecuación:

$$V_{corr} \approx 0.13 * (I_{corr}) * \frac{W_e}{\rho}$$

Donde W_e es el peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, ρ es la densidad del material en g/cm^3 y 0,13 es una constante de conversión que incluye la constante de Faraday y el factor necesario para dar la velocidad de corrosión en milímetros por año (mpy).

Aplicando la ecuación anterior a los datos obtenidos en la Figura 3, se puede observar que la muestra sin tratamiento térmico posee una velocidad de corrosión de 2,028 mm/año, mostrando una corrosión más rápida con respecto a las otras muestras, ya que el Fermanal con tratamiento térmico presenta una velocidad de corrosión de 1,806mm/año y el acero 316LVM posee $981,5 \times 10^{-3}$ mm/año.

Aunque la probeta de acero inoxidable 316LVM muestra un mejor desempeño y contiene una zona de pasivación bastante amplia, la muestra de Fermanal que recibió tratamiento térmico también muestra la existencia de una pequeña disminución de la corriente a un potencial cercano a los -440mV vs Ag/AgCl que se observa en la Figura 4, en la que se podría generar una capa superficial que protege el material de los agentes químicos agresivos.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

En la Figura 5 se observa que la muestra de Fermanal con tratamiento térmico posee un mejor desempeño, con una resistencia de transferencia de carga de 6,612kΩ; mientras que la muestra sin este tipo de tratamiento ofrece una resistencia de 2,63kΩ. Esto se debe a que el tratamiento térmico hace que la estructura del Fermanal presente tamaño de grano más homogéneo.

Realizando la comparación de la probeta de Fermanal con tratamiento térmico, y la muestra de referencia de acero 316LVM, se puede observar que el Fermanal presenta una resistencia a la corrosión mucho menor, ya que el acero posee una resistencia mayor a 25kΩ. Es decir, la muestra de Fermanal con tratamiento térmico se verá afectada por la corrosión a largo plazo.

Ajuste de Modelos

Los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas, se analizaron con base en la relación Kramer-Kronig, que es una serie de funciones matemáticas que permiten analizar y verificar los datos obtenidos.

Dichas funciones condujeron a una mejora del diseño experimental del proyecto, puesto que la relación Kramer-Kronig permite determinar la tasa de variación respecto a un periodo de tiempo amplio, lo cual provee una mejor indicación de la coherencia de los datos evaluados.

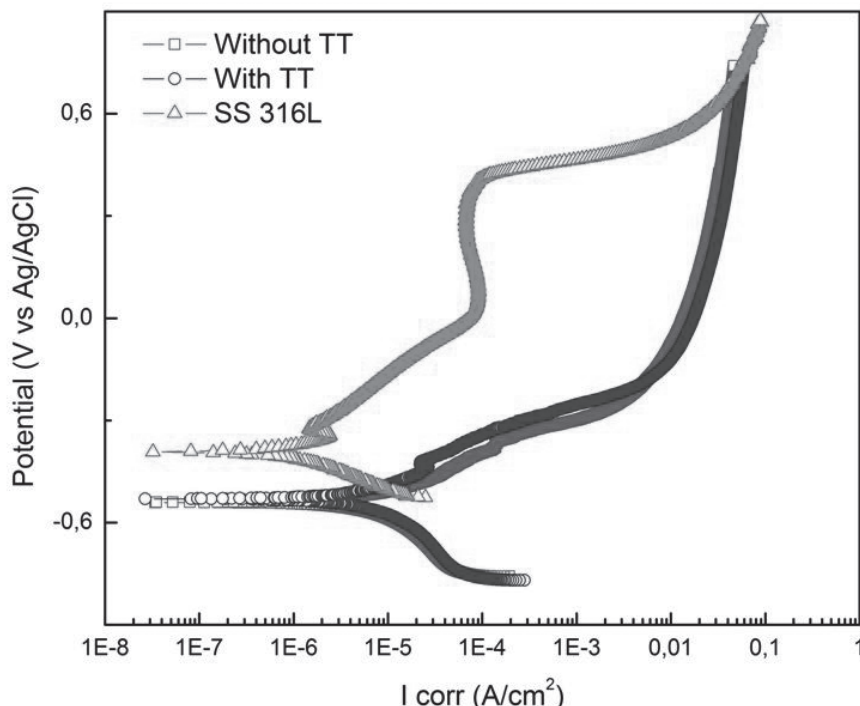


Figura 3. Resultados Curvas de Polarización Anódica

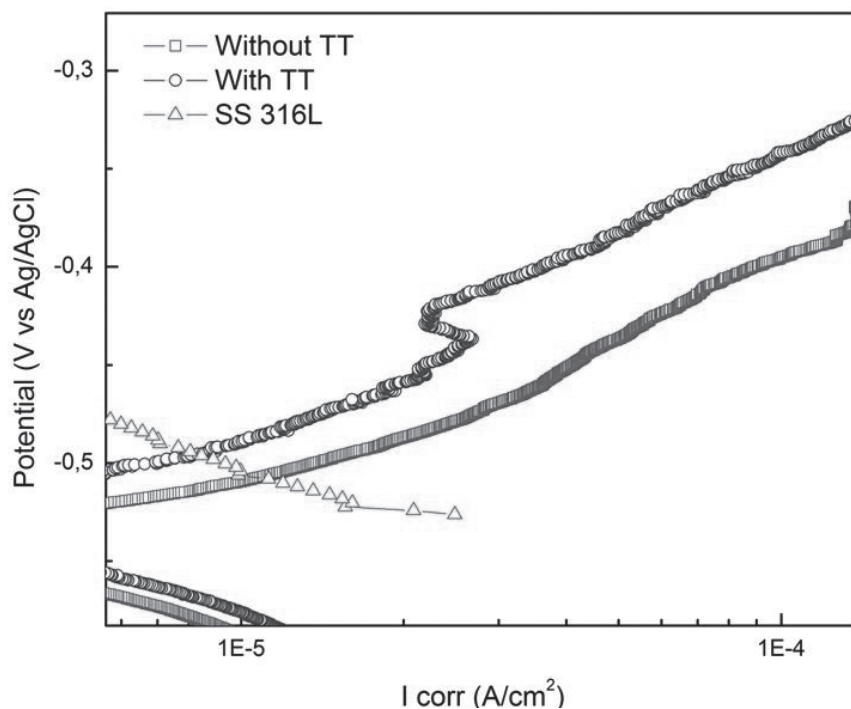


Figura 4. Zona de disminución de la densidad de corriente del Fermanal con Tratamiento Térmico.

Para este desarrollo se empleó Simulink, una aplicación del software MATLAB, que permite generar gráficamente las ecuaciones mencionadas anteriormente. Además se utilizó el

toolbox "Curve Fitting Tool", permitiendo generar una función que contenga todos los valores reales o imaginarios a partir de la frecuencia de entrada.

Primero se analizó la diferencia del error de los tres materiales analizados, en donde se encontró que el desfase con respecto a los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica es de solo milésimas. Luego se realizó el ajuste de la relación Kramer Kronig

y su respectiva comparación con los datos reales obtenidos, permitiendo corroborar los resultados anteriores, ya que el ajuste de la relación Kramer Kronig se sobrepone a los valores reales casi en su totalidad.

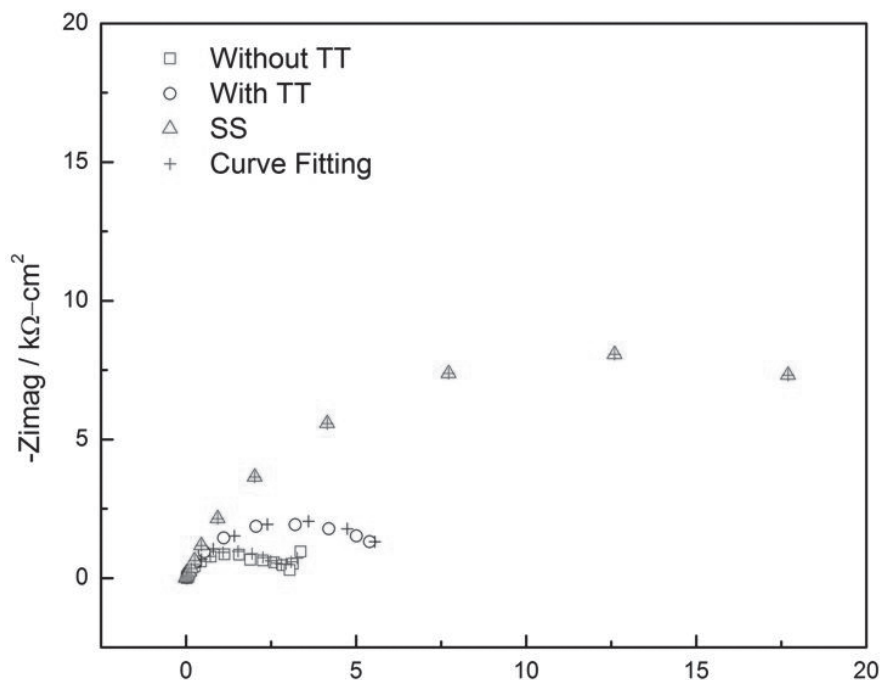


Figura 5. Resultados de EIS para las Muestras.

Sistemas equivalentes

Por último se realizaron modelos de analogía eléctrica a partir de los resultados de las gráficas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), para así, por medio de este sistema equivalente modificable, buscar una mejora del diseño experimental obteniendo una mejor resistencia del material ante los fluidos corrosivos que tendrán contacto con este. La Figura 6 muestra el circuito equivalente obtenido de la muestra de Fernalal con tratamiento térmico.

La Figura 7 muestra el circuito equivalente de la probeta de Fernalal sin tratamiento térmico y del acero inoxidable 316LVM. Se implementa el mismo sistema equivalente para ambas muestras debido a que la única diferencia entre ellos, son los valores de las resistencias de pasivación y el elemento de fase constante.

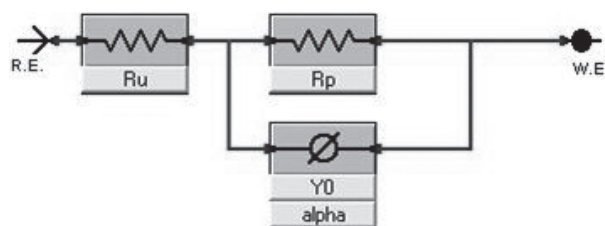


Figura 6. Circuito Equivalente - Fernalal con Tratamiento Térmico.

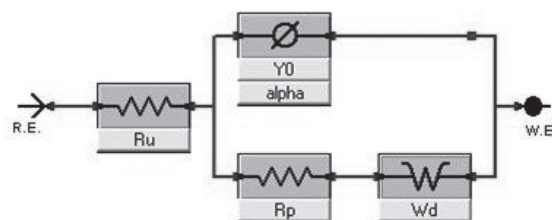


Figura 7. Circuito Equivalente - Fernalal sin Tratamiento Térmico y Acero 316LVM.

Una vez obtenidos los circuitos equivalentes para cada una de las muestras, se realizó la comprobación del ajuste de dichos modelos con respecto a los valores obtenidos del ensayo de espectroscopia de impedancias electroquímica. En la Figura 8 se pueden observar las gráficas de este ajuste:

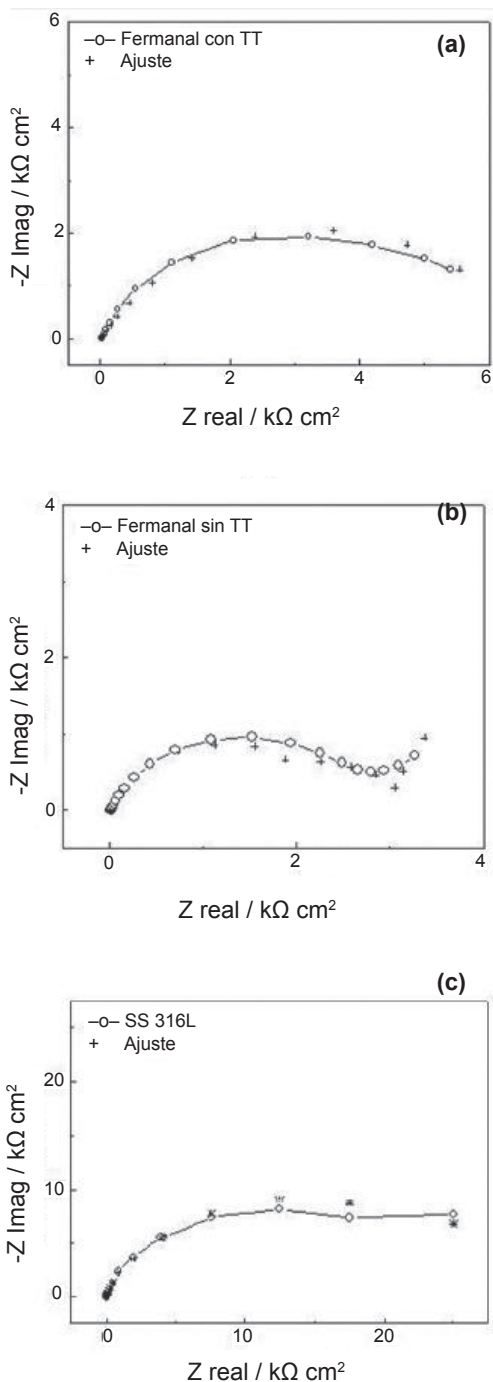


Figura 8. Ajuste circuitos equivalentes vs. datos reales: **(a)** Fernal con TT; **(b)** Fernal sin TT; **(c)** Acero 316LVM.

Conclusiones

El tratamiento térmico en las aleaciones Fernal está directamente relacionado con el comportamiento del material ante fluidos corrosivos, ya que la mayor homogeneidad en la microestructura producto del tratamiento térmico mejora la resistencia a la corrosión.

Aunque la resistencia a la corrosión del Fernal con tratamiento térmico es inferior al acero inoxidable 316LVM, su valor se encuentra en un rango aceptable para la aplicación en cuestión. Al eliminar el riesgo de contaminación por níquel, el Fernal es una alternativa como posible sustituto y/o complemento para el acero 316LVM como biomaterial.

La relación de Kramer Kronig es un algoritmo puramente matemático que permite realizar una verificación de los datos tomados. Por medio de esta herramienta se demostró que los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica son bastante confiables, confirmando que la toma de datos fue adecuada.

La evaluación de los circuitos equivalentes generados permite modificar el diseño experimental, a fin de obtener un mejor comportamiento de las muestras, es decir, una mayor resistencia del Fernal ante la corrosión, lo cual aumenta su viabilidad de implementación como biomaterial.

Referencias

- [1] Zuleta Durango A. Análisis Microestructural De Un Acero Inoxidable AISI 316lvm Para Aplicaciones Biomédicas (Trabajo de Grado en Ing. Mecanica). Medellin, Colombia: Universidad Nacional De Colombia; 2007.
- [2] González Fernández J A. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España, 1989.
- [3] Beltrán H. Expertos: Industria de acero inoxidable reduce uso de níquel. (Sitio de Internet) Business News Americas. Disponible: http://www.bnamericas.com/news/metales/Expertos:_Industria_de_acero_inoxidable_reduce_uso_de_niquel. Acceso el 8 de Junio de 2011.
- [4] Sherbondy J. Los Precios Chinos de Aleaciones de Manganeso y Silicio Caen de Manera Constante. (Sitio de Internet) SteelOrbits, Disponible: http://www.orbisfriends.com/index.php?page=forum§ion=topic&top_id=1001. Acceso en Junio de 2011.
- [5] Vargas A, Aperador W, Ortiz C, Betancur JD,

& Wang C.J. Caracterización electroquímica de fermanal expuesto a condiciones corrosivas-erosivas. Rev. LatinAmer Metal Mater. 2009;S1(1):149-55.

[6] Balamurugan A, Rajeswari S, Balossier G, Rebelo AHS, Ferreira JMF. Corrosion aspects of metallic implants — An overview. Mater. Corr. 2008;59(11):855-69.