Estudio del desgaste y evaluación electroquímica de aleaciones FeMnAl y acero AISI 316 LVM en fluido biológico simulado

Wear study and electrochemical evaluation of FeMnAl alloys and AISI 316 LVM steel in simulated body fluid

Adriana Castro Vargas^{1*}; Juan Pablo Vega Triana¹; William Aperador²; Enrique Vera López³; Yaneth Pineda Triana³

¹Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. ²Ingeniería Mecatrónica. Universidad Militar Nueva Granada. ³Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. ^{*}ing.adrianacastro@hotmail.com

> Fecha Recepción: 25 de octubre de 2011 Fecha Aceptación: 21 de diciembre de 2011

Resumen

En este estudio se presentan los resultados obtenidos al comparar las propiedades de resistencia a la corrosión de dos aleaciones austeníticas Fermanal Mn – 22,6, Al- 6,30, C- 0,68, Cr- 3,10, Fe- 67,33 (F1) y Mn- 30,0, Al- 8,5, C-1, Cr -3,20, Mo- 1,10, Fe- 56,20 (F2) frente a las del acero AISI 316 LVM con el propósito de determinar la viabilidad de dichas aleaciones como reemplazos óseos. Las propiedades electroquímicas se evaluaron mediante medidas de potencial, curvas de polarización Tafel y resistencia a la polarización lineal (LPR), con ringer lactato como fluido biológico simulado. Para la pruebas tribológicas se utilizó un tribómetro pin on disk y se determinó la morfología de la huella de desgaste. Los resultados mostraron que la adición de molibdeno en la aleación F2 mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión, el comportamiento electroquímico es similar al AISI 316 LVM, por lo cual, las aleaciones Fermanal, son materiales apropiados para aplicaciones biomédicas.

Palabras clave: corrosión, ringer lactato, biomaterial, tribología.

Abstract

This study present the results obtained by comparing the corrosive properties of two Fermanal austenitic alloys Mn -22.6, Al- 6.30, C- 0.68, Cr- 3.10, Fe- 67.33 (F1) and Mn- 30, Al- 8.5, C-1, Cr -3.20, Mo- 1.10, Fe- 56.20 (F2) with the AISI316LVM steel with the purpose of determine the viability of this alloys as bony substitutions. The electrochemical properties were evaluated trough potential measures, Tafel curves polarization and lineal polarization resistance (LPR) with ringer lactate as simulated biological fluid. For the tribological test a pin on disk tribometer was used to determinate wear mark morphology. The results showed that the molybdenum addition in the F2 alloy improves substancially the corrosion resistance, the electrochemistry behavior is similar to AISI 316 LVM, therefore, the Fermanal alloys is appropriate materials for biomedical applications.

Keywords: corrosion, ringer lactate, biomaterial, tribology.

Introducción

El continuo uso de metales como reemplazos óseos, se justifica principalmente por las exigencias y propiedades mecánicas a los que están sometidos en servicio. Aleaciones de Cr-Co, Ti aleado y algunos aceros inoxidables, se emplean con mayor frecuencia en cirugías ortopédicas, como mencionan López DA et al. [1]. Una, de las muchas propiedades que se busca en un biomaterial metálico es que sea inerte en el medio de trabajo, sin embargo, no es usual que suceda así. El cuerpo humano, por tratarse de un medio acuoso, promueve desarrollo de fenómenos corrosivos en los implantes metálicos, que se denominan procesos electroquímicos. La biocorrosión ha sido uno de los aspectos que incide en la durabilidad de los implantes en el cuerpo humano. Valero C et al. [2] afirman que los fluidos corporales son altamente hostiles a los metales, por lo cual, el uso de aleaciones metálicas como bioimplantes está limitado por la agresividad del medio fisiológico.

El acero inoxidable AISI 316 LVM, es ampliamente usado en países en vía de desarrollo como implante permanente, sin embargo, Pareja López A. *et al.* [3] han demostrado, que dicho acero, al estar en servicio libera iones metálicos de Fe, Cr y Ni, los cuales migran hacia los tejidos circundantes, lo que causa daño en el ADN y alteraciones asociadas a la etiología del cáncer.

Aleaciones basadas en Fe – Mn – Al, denominados aceros Fermanal, poseen baja densidad, bajo costo de fabricación y además presentan buena resistencia a la oxidación, como lo menciona Pérez A. [4]. El interés de numerosos estudios con el acero Fermanal radica principalmente en las grandes similitudes que presentan con los aceros inoxidables desde el punto de vista mecánico, corrosivo y tribológico. El níquel y el cromo son reemplazados por el manganeso y el aluminio. El aluminio crea una capa de óxido superficial que le confiere excelentes propiedades frente a la corrosión, mientras que el manganeso genera buenas propiedades mecánicas. Una investigación reciente, Chau W. et al. [5] ha evaluado las aleaciones Fe- Mn - Al, y su capacidad de formar

una capa de óxido pasivante y así optimizar la biocompatibilidad, dicha investigación reporta resultados satisfactorios.

Dadas las grandes perspectivas que se tienen con los aceros Fermanal como reemplazo de los aceros inoxidables en aplicaciones biomédicas, sin sacrificar la resistencia mecánica y el desempeño frente a la corrosión, actualmente se adelantan investigaciones promisorias que pretenden como primera medida desarrollar y caracterizar el efecto de elementos aleantes como el cobalto, en la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones Fermanal con miras a usarlas como implantes en reparación ósea, de esta forma lo reportan Hung J.-M *et al.* [6].

Técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización lineal (LPR) y curvas de polarización Tafel son empleadas con frecuencia en la caracterización de materiales biocompatibles, usando como electrolito soluciones biológicas simuladas. Estas técnicas permiten conocer la interacción de la superficie del implante con el medio circundante, tal como lo sugieren Tadeus H. et al. [7]. Por otra parte la ciencia biomédica presenta grandes progresos, en cuanto a la caracterización tribológica de los implantes y reducción del coeficiente de fricción, que minimicen parcial o totalmente los efectos adversos a causa del desgaste. La fricción que se genera con el contacto entre el dispositivo y el tejido puede generar inflamación y toxicidad debido a los residuos de desgaste. Rasor J. [8] explica que tribómetros tipo pin on disk, son empleados en la evaluación de las fuerzas de rozamiento presentes principalmente en las articulaciones de cadera del cuerpo humano. La presencia o ausencia de óxidos en la superficie determina el tipo de desgaste bien sea por tribooxidación o por abrasión como lo demuestran Chaur W. et al. [9].

Metodología

Materiales

La composición química en %p y densidad de las aleaciones Fermanal (F1 y F2) objeto de estudio se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química y densidad de aleaciones Fermanal.

Aleación	% A I	%Mn	%C	%Cr	%Mo	%Fe	ρ(g/cm³)
F1	6,30	22,60	0,68	3,10		67,33	7,07
F2	8,50	30,00	1,00	3,20	1,10	56,26	6,51

Las muestras F1 y F2, se obtuvieron a partir del corte de láminas de 1,5cm x1,5cm y 0,2cm de espesor. Las aleaciones fueron sometidas a un ciclo de tratamiento térmico de solución a 1100°C por dos horas, templando en agua fría. Una vez obtenida una estructura completamente austenítica, se realizó un tratamiento de envejecido a 550°C por 16 horas y enfriamiento a temperatura ambiente.

Se trabajó con acero inoxidable AISI 316 LVM (en %p: 17-20 Cr, 12-14 Ni, 2-4 Mo, 2 máx. Mn, 0,75 máx Si, 0,03 S, 0,03 máx. P, 0,03 máx. C, Fe balance), los electrodos se obtuvieron a partir del corte de discos de una varilla de 2,54cm de diámetro.

Se realizó el contacto eléctrico por medio de un cable soldado en la parte posterior del material de trabajo, luego se introdujeron en soportes de silicona y fueron rellenados con resina epóxica. Las muestras fueron pulidas con papel abrasivo de SiC en disco giratorio, desde tamaño 80 hasta 1200, se usó paño de terciopelo y alúmina como agente abrasivo hasta obtener brillo espejo. Las muestras de Fermanal y acero inoxidable se atacaron con agua regia (1: HCI. 3: HNO₃) por tres segundos. Para el examen metalográfico se usó un microscopio óptico Carl Zeiss – Axiotech Vario.

Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se efectuaron con un Potenciostato/Galvanostato TECK-CORR PG-4.1 USB y fueron llevadas a cabo usando un fluido biológico simulado (Ringer Lactato) con pH de 6,5 a temperatura ambiente, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, contraelectrodo de platino, electrodo de Ag/AgCI como referencia y el material objeto de estudio como electrodo de trabajo.

Se efectuaron curvas de resistencia a la polarización lineal (LPR) con un barrido de ± 20 mV a partir del potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de barrido de 0,5mV/s. Las curvas de polarización Tafel se desarrollaron en potenciales - 200 mV vs. el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta +1 V vs. potencial de corrosión (E_{corr}) a una velocidad de barrido de 1mV/s.

Ensayo de pin on disk

Para caracterizar la huella de desgaste se usó un tribómetro tipo pin on disk desarrollado en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), el cual cuenta con una esfera de circonio de 6mm de diámetro. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente y sin lubricación. Los parámetros del ensayo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de prueba ensayo pin on disk.

Parámetros de prueba					
Carga	5 N				
rpm	60				
Diámetro de huella	1 cm				
Distancia recorrida	934,8 cm				

La morfología de la huella de desgaste se caracterizó por microscopía electrónica de barrido, usando un microscopio LEO 430.

Resultados y Discusión

Examen metalográfico

La microestructura presentada en la Figura 1 corresponde a la del acero inoxidable AISI 316 LVM a 100X, allí se observa una matriz completamente austenítica con granos equiaxiales, típicos en este tipo de aceros y la presencia de maclas de deformación



Figura 1. Microestructura acero AISI 316 L atacada con agua regia (1: HCI, 3: HNO₃) a 100 X.

La Figura 2 revela la microestructura austenítica del Fermanal F1 a 1000 aumentos, se observa una precipitación en el borde del grano producto del tratamiento de solución a 1100°C.

La aleación F2 presenta una estructura constituida por un grano poligonal equiaxial de austenita con una precipitación de segunda fase en borde de grano Figura 3.



Figura 2. Microestructura fermanal F1 a 1000 X, atacadas con agua regia (1:HCl 3:HNO₃) Granos equiaxiales de austenita (región clara). Precipitados de fase secundaria en borde de grano (región oscura).



Figura 3. Microestructura fermanal F2 a 1000 X, atacados con agua regia (1:HCl 3:HNO₃). Granos equiaxiales de austenita (región clara). Precipitados de fase secundaria en borde de grano (región oscura).

Como se observó en las Figuras 2 y 3 los aceros Fermanal F1 y F2, presentan una microestructura austenítica con formación de algunos precipitados de ferrita secundaria; Wei C. *et al.* [10], afirman que dichos precipitados son promotores de los procesos corrosivos.

El acero inoxidable AISI 316 LVM posee menor actividad desde el punto de vista termodinámico, debido a que presenta microestructura austenítica homogénea, libre de precipitados y con muy poca deformación en frío.

Pruebas electroquímicas

En la Tabla 3 se muestran los valores de potencial de reposo o de equilibrio, los cuales proporcionan

como primera medida, un acercamiento de la tendencia termodinámica de los procesos corrosivos de los materiales cuando interactúan con el medio biológico simulado, en este caso ringer lactato. Se observa que el acero Fermanal F1 es el más activo seguido del Fermanal F2 y por último el acero inoxidable AISI 316 LVM, el cual es más estable termodinámicamente, Vargas Uscategui A. *et al.* [11] sugiere el mismo comportamiento para el acero inoxidable.

Tabla 3. Potencial de reposo de aleaciones FermanalF1, F2, acero inoxidable AISI 316 LVM.

Aleación	Potencial de Reposo (mV) E _{corr.} vs. Ag/AgCl			
F1	-520			
F2	-466			
AISI 316 LVM	-172			

La relación que existe entre velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización lineal se puede observar claramente en la Figura 4 (a) y (b). El acero F1 muestra mayor velocidad de avance en los procesos corrosivos seguido por F2 y el acero inoxidable. Los valores de resistencia a la polarización lineal evidencian el comportamiento frente a la velocidad de corrosión. El acero inoxidable posee la más alta resistencia a la polarización, seguido de F2 y F1.

Las curvas de polarización Tafel mostradas en la Figura 5, presenta claramente el plateau del acero AISI 316 LVM, en ésta zona se crea una capa pasivante que disminuye la corriente de corrosión y protege al material contra la corrosión. Al aumentar el potencial de polarización se observa una destrucción de la capa pasiva, lo cual incrementa la velocidad de corrosión del material. Al continuar aumentando el potencial de polarización se observa otra región de pasivación o de transpasivación.

Para el caso de los aceros F1 y F2 se observa una mínima región de potenciales de pasivación en los valores cercanos al de equilibrio, ésta capa es poco estable y desaparece completamente al elevar el potencial de polarización. En potenciales anódicos altos los aceros F1 y F2 presentan un comportamiento similar al acero AISI 316LVM, formando una capa pasiva uniforme que mantiene prácticamente constante la corriente de corrosión.



Figura 4. Relación inversa entre velocidad de corrosión y resistencia a la polarización lineal. (a) Velocidad de corrosión. (b) Resistencia a la polarización lineal.



Figura 5. Curvas de polarización Tafel.

Ensayo de desgaste

Las Figuras 6 y 7 muestran la morfología de las huellas de desgaste de las aleaciones F1 y F2 respectivamente. En la Figura 6 se observan continuos surcos de desgaste producidos por abrasión marcados en la zona A. Se presenta delaminación y remoción a lo largo del camino de desgaste, como se observa en la zona B, este fenómeno se atribuye a la deformación plástica que se distingue claramente alrededor de la hojuela.

La Figura 7 a 3000 X muestra la superficie de desgaste de la aleación F2. El tipo de desgaste que gobierna es de las mismas características que el descrito anteriormente en la aleación F1. En la zona A se distingue el delaminación del material, además algunos residuos de óxidos arrastrados. En la superficie de la aleación F2 se observa mayor interacción de los mecanismos desgaste por abrasión y delaminación que en la aleación F1.



Figura 6. Huella de desgaste F1 a 2850 X. "A" surcos de desgaste, "B" delaminación de material debido a la deformación plástica



Figura 7. Huella de desgaste F2 a 3000 X. "A" delaminación de material por deformación plástica.

Conclusiones

Con el ciclo de tratamiento térmico de solución y envejecido las microestructuras de las aleaciones F1 y F2 evidencian la presencia de precipitados de segunda fase que afectan negativamente la resistencia a la corrosión. Adición de elementos como el molibdeno favorecen el desempeño de la aleación F2 frente a fenómenos corrosivos.

El acero inoxidable presenta la menor velocidad de corrosión en comparación con F1 y F2, sin embargo, los aceros F1 y F2 muestran una pequeña región de pasivación que protege al material en un rango estrecho de potencial, lo cual, desde el punto de vista electroquímico ofrece un indicio positivo del uso de aleaciones Fermanal libres de níquel como sustituto de aceros inoxidables en aplicaciones biomédicas.

La resistencia a la corrosión que ofrecen las aleaciones Fermanal en un fluido biológico simulado, equivalente a la resistencia que ofrece el acero inoxidable, permiten indicar que las aleaciones basadas en hierro, manganeso y aluminio (Fermanal), son materiales apropiados y se pueden considerar dentro de las aplicaciones biomédicas.

Los principales mecanismos de desgaste que se presentan en las aleaciones F1 y F2 son por abrasión y delaminación, no obstante, se debería profundizar más a cerca de la formación de óxidos superficiales en durante el proceso de desgaste.

Referencias

- López DA, Durán A y Ceré S. Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316 L en contacto con solución fisiológica simulada. En: Congreso CONAMET; 2004.
- [2] Valero C, Igual A. Electrochemical characterization of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids. Corros. Sci. 2008;50:1954-61.
- [3] Pareja López A, García García CP, Abad Mejía PJ, Marquez Fernández M. Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. latreia. 2007;20(1):12-20.
- [4] Pérez A. Propiedades Estructurales Y Magnéticas De Aceros Fe-Mn-Al, "Fermanal".Rev. Acad. Colomb. Cienc. 2004;28(107):265-74.
- [5] Chau W, Chin L, Chiung H, Mao H, Keng Ou, Chih Y. Biocompatibility of metal carbides on Fe–Al–Mn-based alloys. J. Alloys Compd. 2011;509:691-6.
- [6] Hung JM, Shih YH, Chen SC, Chao CY, Ou KL, Yu CH. Development of high strength Fe–Al– Mn–C-based alloy for biomedical applications part I: High temperature microstructure, mechanical properties and damping behavior. J. Mech Behav Biomed Mater. 2011.
- [7] Tadeus H, Krzysztof R, y Massimiliano F. Biomaterial Studies on AISI 316L Stainless Steel after Magnetoelectropolishing. Materials. 2010;2:129-45
- [8] Rasor J. The science of friction. Medical Device Network. Disponible en: http:// www.medicaldevice-network.com/features/ feature52481/. Access el 24 Marzo de 2011.
- [9] Chaur W, Jyh J. Study of wear behavior of

nitride layers in Fe–Mn–Al–C alloys. Surf. Coat. Technol. 2004;177:477-82

- [10] Wei C, Hsin Y, Chia F. Observing the massive transformation in an Fe–Mn–Al alloy. Mater. Sci. Eng. 2002;A335:82-8
- [11] Vargas Uscategui A, Aperador Chaparro W, Ortiz C, Betancur JD, & Wang CJ. Caracterización Electroquímica De Fermanal Expuesto A Condiciones Corrosivas-Erosivas. Rev. Latin. Am Met. Mat. 2009;1:149-55.