

TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE BIOMATERIALES: NITRURACIÓN POR PLASMA DE UN ACERO INOXIDABLE AISI 316L

Sonia P. Brühl

E-mail: sonia@frcu.utn.edu.ar

Raúl Charadia

E-mail: charadia@frcu.utn.edu.ar

Julio Cimetta

E-mail: cimettaj@frcu.utn.edu.ar

Raquel Haudemand

E-mail: haudemar@frcu.utn.edu.ar

Susana Salvarezza

E-mail: susanasalvarezza@infovia.com.ar

Néstor Oliver

E-mail: olivern@frcu.utn.edu.ar

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Concepción del Uruguay
Ing. Pereira 676 – E3264 BTD Concepción del Uruguay – República Argentina
Teléfono: 0054 3442 425541 / 423803

Norma Mingolo

E-mail: mingolo@cnea.gov.ar

Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes – U. A. Materiales. Av.
Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, República Argentina.

Resumen. *El acero inoxidable 316L es un material ampliamente utilizado en articulaciones proteicas de cadera o rodilla, así como para placas de fijación de fracturas. Se caracteriza por tener una muy alta resistencia a la corrosión y presentar características de biocompatibilidad. Sin embargo es un material con propiedades tribológicas pobres, sufriendo por lo tanto un desgaste prematuro que ocasiona la inutilidad de la prótesis o la placa, por la pérdida de la forma que afecta el movimiento y también porque las partículas de desgaste, quedan libres en los fluidos del organismo. La nitruración iónica es una técnica de endurecimiento de aceros que puede ser aplicada a este tipo de material, con el objeto de aumentar su dureza y no descuidar su resistencia a la corrosión. En este trabajo se presenta cómo se logró esto controlando los parámetros de corriente, temperatura y gases que componen el plasma. Se obtuvo la formación en la superficie de una capa de entre 10 y 15 micrones de austenita expandida por nitrógeno, comprobado por estudios de microscopía óptica y electrónica, así como por difracción de rayos X. Se encontró que la nitruración en una atmósfera de 25% de nitrógeno y 75% de hidrógeno, a una temperatura controlada de 410-420 grados genera una estructura superficial compacta que es biocompatible, que aumenta notablemente la dureza del material, también la resistencia al desgaste sin desprenderse y tiene un comportamiento a la corrosión aun mejor que el propio acero inoxidable.*

Palabras clave: biomateriales, acero inoxidable, nitruración iónica, desgaste, corrosión.

SURFACE PROCESSING OF BIOMATERIALS: PLASMA NITRIDING OF AISI 316L STAINLESS STEEL

Brühl, Sonia

E-mail: sonia@frcu.utm.edu.ar

Charadia, Raúl

E-mail: charadia@frcu.utm.edu.ar

Cimetta, Julio

E-mail: cimettaj@frcu.utm.edu.ar

Haudemand, Raquel

E-mail: haudemar@frcu.utm.edu.ar

Salvarezza, Susana

E-mail: susanasalvarezza@infovia.com.ar

Oliver, Néstor

E-mail: olivern@frcu.utm.edu.ar

Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Concepción del Uruguay
Ing. Pereira 676 – E3264 BTD Concepción del Uruguay – República Argentina
Teléfono: 0054 3442 425541 / 423803

Mingolo, Norma

E-mail: mingolo@cnea.gov.ar

Comisión Nacional de Energía Atómica – Centro Atómico Constituyentes – U. A. Materiales. Av.
Gral. Paz 1499 (1650) San Martín, Buenos Aires, República Argentina.

Abstract. *Stainless steel is widely used in artificial knee or hip joints, as well as internal fixation devices. It is well known that this material has a superb corrosion resistance and very good biocompatibility properties. Nevertheless is a material with poor tribological properties, which suffers often from premature wear, yielding a result a shorter life time of the implant, due to joint stiffness, shape loss and also the presence of wear debris which are released into the body fluids. Ion nitriding is a well established process for steel hardening that can also be applied to these kind of steels, with the aim of enhance hardness but without reducing its corrosion resistance. In this work it is presented how this fact was achieved controlling plasma discharge parameters such as current density, temperature and proportion of gases. A modified layer of 10-15 micrometers width was obtained, consisting of nitrogen expanded austenite, observed by optical microscopy and confirmed by XRD measurements. It was determined that ion nitriding in an 25%N₂-75% H₂ atmosphere, at a controlled temperature of 410-420 degrees, yields a compact surface structure that is biocompatible, has a high hardness, a high wear resistance without peeling off and also a better corrosion resistance than the untreated steel.*

Key words: *biomaterials – stainless steel – ion nitriding – wear – corrosion.*

1. INTRODUCCIÓN

Para que un material sea aceptado biológicamente por parte de los tejidos no debe liberar sustancias tóxicas o alergénicas pero además debe presentar una resistencia muy alta a la corrosión. Los metales y aleaciones que presentan estas propiedades son los aceros inoxidable austeníticos, las aleaciones de titanio y las aleaciones cromo-cobalto⁽¹⁾.

El acero inoxidable AISI 316L continua siendo el material más frecuentemente utilizado en dispositivos de fijación internos debido a la combinación favorable de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y bajo costo comparado con las aleaciones metálicas anteriormente mencionadas⁽²⁾. El material tiene sin embargo propiedades superficiales pobres, por ejemplo poca resistencia al desgaste o biocompatibilidad limitada. Por ello es necesario encontrar una solución de compromiso entre propiedades másicas como elasticidad o tenacidad y propiedades superficiales. Para ello está ampliamente recomendada la ingeniería de superficies y especialmente las técnicas que involucran iones o plasmas, dada su versatilidad, controlabilidad y la posibilidad de trabajar a temperaturas bajas^(3,4).

La nitruración iónica es una técnica de difusión termoquímica asistida por plasma, que ha sido probada con éxito en el endurecimiento de aleaciones ferrosas como aceros de construcción mecánica o de herramientas y recientemente se ha extendido a aceros inoxidables. En este último caso, es irremplazable por técnicas tradicionales, dado que operarían a temperaturas altas provocando la degradación estructural del material. Por otro lado, la nitruración iónica permite un sputtering en el plasma que limpia la superficie del óxido pasivante y la prepara para la difusión de nitrógeno⁽⁵⁻⁷⁾.

Hay antecedentes en la literatura de la nitruración iónica de acero inoxidable 316L, donde se comprueba que la temperatura de proceso es un factor crítico para obtener dureza pero no alterar la resistencia a la corrosión⁽⁸⁻¹⁰⁾. En dichas publicaciones, la resistencia al desgaste adhesivo ha sido evaluado generalmente por ensayos tipo pin-on-disk, y no hay datos sobre la resistencia a la abrasión, proceso que normalmente es de un orden de magnitud mayor que los otros mecanismos de desgaste. Tampoco se han encontrado ensayos de corrosión por inmersión, a pesar de que representan la manera más rápida y de evaluar la conveniencia o no de un material para determinada aplicación.

En este trabajo se presenta el estudio de la estructura lograda en acero AISI 316L tras la nitruración iónica en atmósfera de nitrógeno y hidrógeno, así como los resultados de los ensayos de resistencia al desgaste abrasivo y a la corrosión por inmersión en cloruros.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Equipo de nitruración

Las probetas se nitruran en un reactor de acero inoxidable, con simetría cilíndrica y 14 litros de capacidad. La descarga eléctrica que origina y sostiene al plasma, se realiza entre un disco de acero inoxidable que actúa como cátodo, donde están las probetas, y un cilindro del mismo material que lo rodea y actúa como ánodo. Se aplica al electrodo una tensión negativa, con una descarga con forma de onda cuadrada, de 500 Hz de frecuencia y factor de tiempo activo del 50%.

La calefacción se entrega al electrodo a través de un arreglo de resistencias alrededor de él y pantallas reflectoras evitan la pérdida de calor por radiación. Los gases entran todos por un mismo conducto pero el flujo se registra individualmente, y la temperatura se mide con una termocupla que llega por el electrodo hasta la base de las probetas. Un controlador tipo PID mantiene la temperatura en 410 grados durante toda la duración del experimento. Un esquema del reactor se presenta en la Figura 1.

2.2. Probetas

Las probetas usadas en la investigación consisten en discos de acero inoxidable 316L de 6 mm de espesor, cortados de una barra cilíndrica de 24 mm de diámetro. Las muestras se pulen manualmente usando lijas de SiC de grado creciente hasta 1000 para conseguir un acabado fino en una sola cara. Para eliminar los efectos de borde que produciría el plasma en las aristas, las probetas se colocan en cavidades del electrodo, en las que ajustan perfectamente y quedan a nivel de la superficie, exponiendo solo la cara pulida.

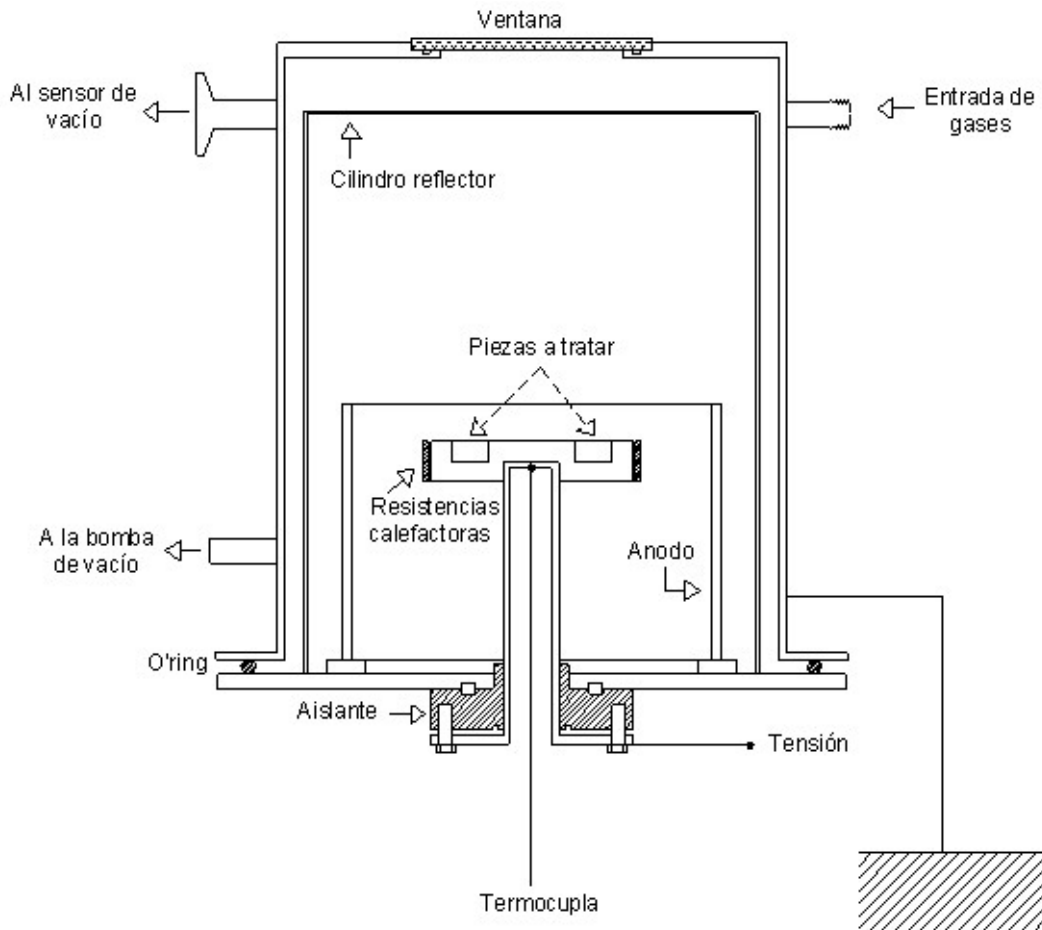


Figura 1. Esquema del reactor de nitruración iónica.

2.3. Proceso

Para preparar las probetas para la nitruración, es necesario eliminar el óxido pasivante de la superficie, razón por la cual este tipo de aceros requiere de un pre-tratamiento de sputtering, que se realiza en el mismo reactor de trabajo. En todas las experiencias, se realiza un sputtering en una plasma de argón e hidrógeno, en relación 3:2, de dos horas de duración a una tensión eficaz entre 400 y 500 V. A continuación, se cambia argón por nitrógeno, se ajustan caudales y presión y comienza la nitruración. Todos los experimentos de nitruración fueron tratamientos de 10 horas de duración realizados en un plasma de 25% de nitrógeno y 75% de hidrógeno, a una presión de 1500 Pa, tensión eficaz de 400-500 V, densidad de corriente eficaz de 0.12 mA/cm^2 .

Al finalizar el proceso, las probetas se dejan enfriar lentamente en la atmósfera de trabajo. Luego se extraen del reactor y se mide en primer lugar dureza en superficie. Posteriormente se seccionan, se incluyen en resina y se estudia la microestructura por microscopía y difracción de RX. Otras probetas que se dejan enteras se utilizan para los ensayos de desgaste y corrosión.

3. RESULTADOS

3.1. Microestructura y dureza

Una vez seccionada e incluida en resina y pulida espejo, la probeta fue sometida a un estudio metalográfico. Para revelar las estructuras, se realizó un ataque químico con reactivo de Marble (20 ml HCl, 20 ml H₂O y 4 g de CuSO₄). En la Figura 2 se presenta una micrografía con 800 aumentos de la probeta de AISI 316L nitrurada por plasma. Se observa una zona blanca de 12-13 micrones de espesor, que no reacciona al ataque ácido, y que es conocida como fase “S”, o austenita expandida por nitrógeno^(7,8,11).

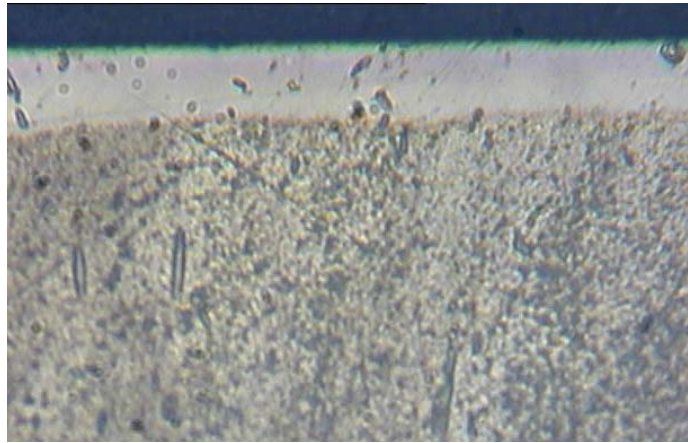


Figura 2. Micrografía de la probeta de acero 316L nitrurada y atacada con Marble.

La dureza en superficie (medida al salir del reactor de nitruración) se elevó notablemente: desde 260 HV (24.2 HRC) antes del tratamiento llegó a 790 HV (64.8 HRC) después de la nitruración. Sin embargo, dado que la penetración del nitrógeno es limitada, la dureza decae, como lo muestra la Figura 3, cuando se mide en profundidad en la muestra seccionada.

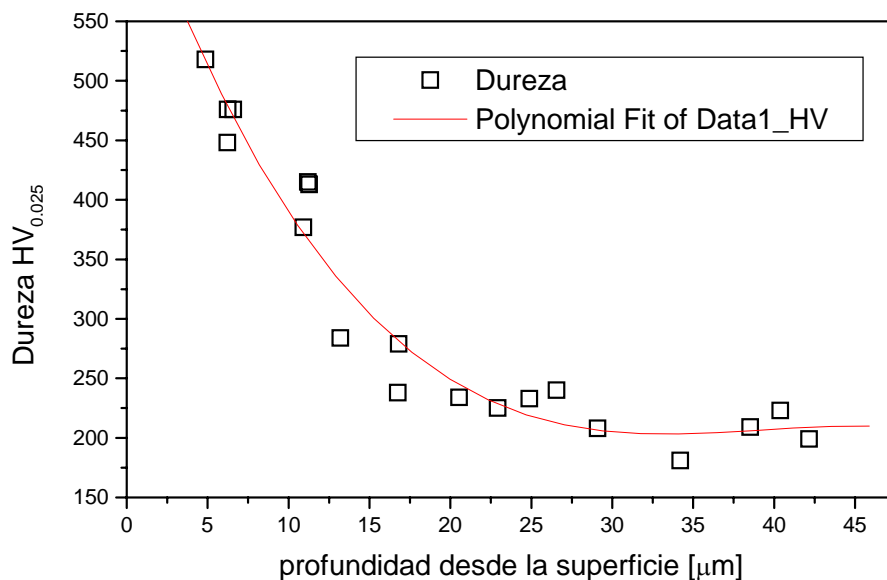


Figura 3. Dureza en profundidad medida en la probeta nitrurada

3.2. Difracción de Rayos X

Con el objeto de analizar la estructura de la capa modificada por la nitruración en el acero 316L, se analizaron los diagramas de difracción de rayos X en una probeta sin nitrurar y una nitrurada.

Los diagramas se realizaron con longitud de onda $\lambda_{CuK\alpha}=1.5406\text{\AA}$, que para Fe tienen una profundidad de penetración promedio de $2\mu\text{m}$. Las condiciones de adquisición de los diagramas de DRX fueron: rango de 2θ desde 20° hasta 120° , paso de barrido de 0.02° en 2θ y tiempo de barrido de 1s.

En la Figura 4 se observa un diagrama de la probeta sin tratamiento y en la Figura 5, después de la nitruración.

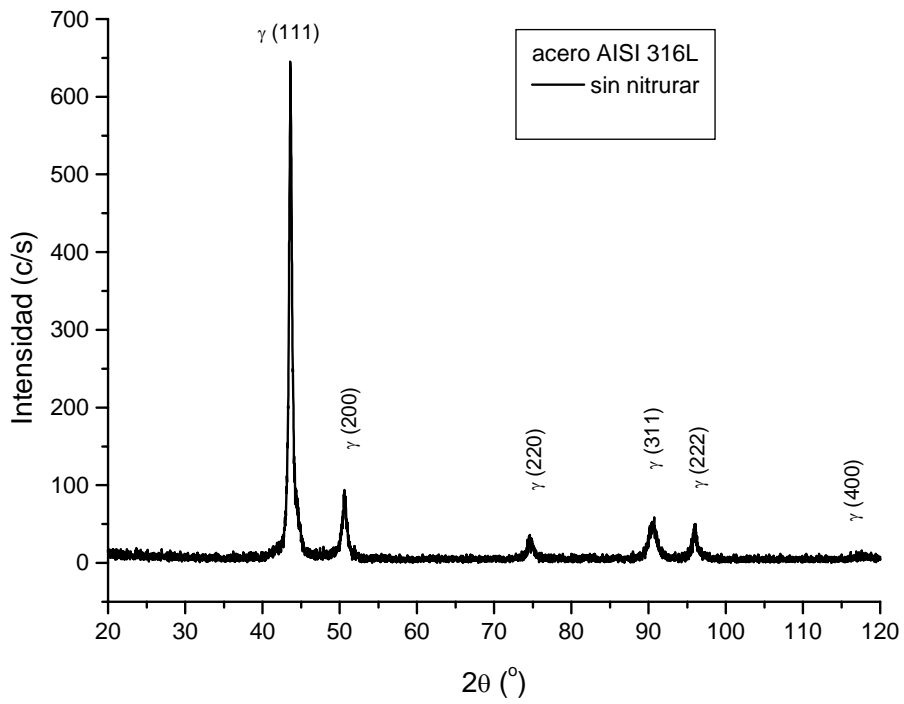


Figura 4. Diagrama de RX de la probeta de acero 316L sin nitrurar

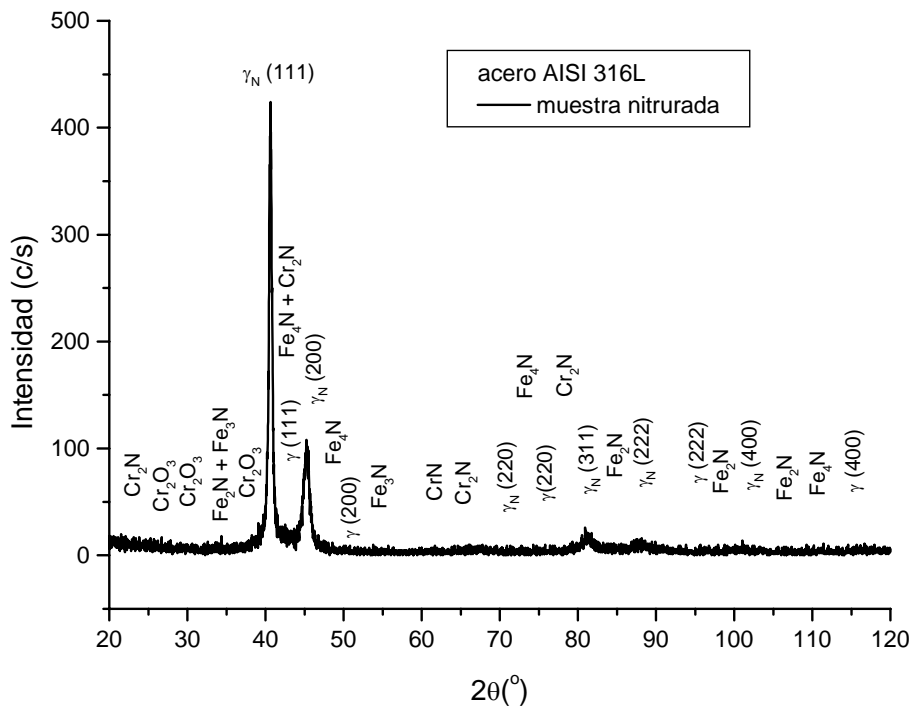


Figura 5. Diagrama de RX de la probeta de acero 316L nitrurada por plasma

A partir del análisis de los diagramas (Figuras 4 y 5), se observa que los picos de la austenita expandida γ_N están desplazados a menor ángulo 2θ respecto de la austenita del sustrato sin tratar, ello indica una mayor expansión de la red por efecto de la nitruración. Los desplazamientos de los picos de difracción son diferentes según las distintas reflexiones y éste efecto no puede ser explicado considerando una red de austenita expandida fcc perfecta.

La descripción de la estructura cristalina de la austenita expandida puede ser bien representada en general a partir de una estructura triclinica especial⁽¹¹⁾, la cual introduce una distorsión ϵ de los ángulos de la celda fcc con un mismo parámetro de red, tal como lo publicado en un trabajo de estos autores para el caso de la nitruración de AISI 304^(12,13). En la Figura 5 se observa la presencia de nitruros de Cr y Fe, así como óxidos, aunque en proporciones despreciables.

3.3 Desgaste

La prueba se realizó en una máquina de ensayos de desgaste abrasivo, construida según norma ASTM G65-94 “Dry Sand/Rubber Wheel”⁽¹⁴⁾. El sistema consta de una rueda de goma que gira a 200 r.p.m. La arena se deja caer en la misma dirección de giro de la rueda, con un flujo constante de 320 g/min., que se interpone entre la rueda y la probeta a ensayar y produce el efecto abrasivo. A la probeta se la presiona sobre la superficie de la rueda mediante un brazo de palanca con una carga de 1 kg resultando en 2,75 kg sobre la probeta. Un esquema de la máquina se muestra en la Figura 6.

El desgaste se evaluó por pérdida de peso, empleándose una balanza con una precisión de 0,0001 g, y se obtuvo un valor relativo a la pérdida de peso de la probeta sin tratar. El tiempo del ensayo fue de 3 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 1, donde el aumento de la resistencia al desgaste se calculó como la inversa de la pérdida de masa relativa.

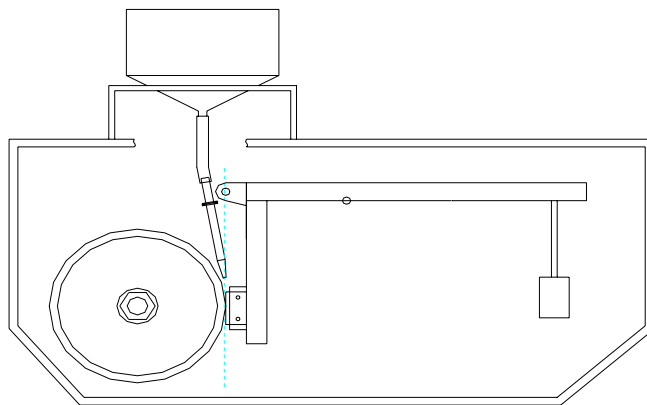


Figura 6: Esquema de la máquina de ensayos de desgaste

Tabla 1. Resultados del ensayo de desgaste abrasivo

	Pérdida de masa	Pérdida de masa relativa	Aumento de resistencia al desgaste
Probeta sin nitrurar	4.88 mg	1	
Probeta nitrurada	2.66 mg	0.545	183 %

3.4. Corrosión

Se realizaron ensayos de inmersión de 72 hs de duración en una solución 2M de cloruro férrico ($FeCl_3$), para evaluar luego la corrosión por picado (“pitting corrosion”), siguiendo los procedimientos de la norma ASTM G-46 y ASTM G-48⁽¹⁵⁾ para evaluar la densidad de picaduras, el área promedio y la profundidad.

Para la determinación de la densidad de picaduras y su área promedio se procede con análisis digital de imágenes, partiendo de una foto de la superficie expuesta al ataque, y luego de descartar los huecos menores a 0.1 mm^2 de área. La profundidad se mide con un microscopio óptico, haciendo foco en el borde y en el fondo y midiendo la distancia, según los grados que giró la perilla del enfoque.

Se comparó el resultado con el de una probeta patrón, de acero inoxidable 316L sin tratar, con la superficie pulida espejo. La Figura 8 muestra la superficie atacada de las dos probetas, la patrón y la nitrurada. Se observa que la probeta patrón, además de las picaduras sufrió corrosión generalizada.

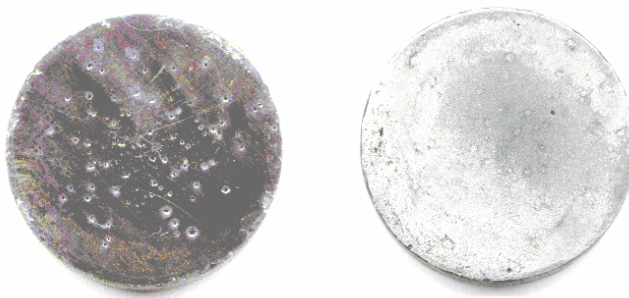


Figura 8. Probetas tras el ensayo de corrosión: patrón a la izquierda, nitrurada a la derecha

A continuación, en la Tabla 2, se presentan los resultados comparativos.

Tabla 2. Análisis cuantitativo del ensayo de corrosión por inmersión.

Probeta	Densidad del picado	Área promedio	Área máxima	Profundidad promedio
Patrón	$1.1 \times 10^4 \text{ m}^{-2}$	0.162 mm^2	0.307 mm^2	0.48 mm
Nitrurada	$4.4 \times 10^3 \text{ m}^{-2}$	0.129 mm^2	0.158 mm^2	0.20 mm

Siguiendo el cuadro provisto por la norma ASTM G 46, la corrosión en la probeta patrón responde a la clasificación A3, B1 y C1, correspondientes a densidad, área y profundidad respectivamente. Es decir es alta la densidad llegando al tercer grado (el máximo que la norma considera es 5) y está en el primer grado de área y profundidad. La probeta nitrurada responde al A1, es decir al primer grado de densidad de picaduras y es despreciable el área y la profundidad. Se calcula fácilmente que el área promedio de las picaduras disminuyó al 80%, la densidad de picaduras, al 50 % y la profundidad al 40%.

4. DISCUSIÓN

La nitruración iónica del acero 316 L en una atmósfera de 25% N_2 y 75% de H_2 , permite introducir nitrógeno por difusión en la superficie del material. Si bien la activación del plasma es baja y también la densidad corriente (por el bajo contenido de nitrógeno), y demanda un tiempo de 10 horas para obtener 12-13 micrones de capa, el resultado es satisfactorio, se observa que no se perdió cromo debido a la formación de nitruros, pues esto redundaría en una capa sensible a la corrosión que se observaría como negra al ataque ácido. El mismo efecto lo provocaría una temperatura superior a los 430 grados en un ensayo de esta duración⁽¹⁶⁾.

La dureza de la capa S no se debe a la presencia de nitruros de hierro o cromo, sino fundamentalmente a una solución de nitrógeno en austenita, que expande y modifica la red, convirtiéndola en una estructura distorsionada, descrita en este caso como triclinica mediante DRX. Si bien el desgaste abrasivo es un proceso muy severo, la probeta nitrurada resistió el ensayo

con una performance 180% superior a la probeta sin tratar, lo que indica que la capa S tiene buena adherencia y no desprende debris.

La prueba de resistencia a la corrosión es fundamental en el tratamiento de estos materiales, pues no vale de nada obtener durezas más altas o capas más profundas si se pierde capacidad de pasivación.

El acero inoxidable AISI 316L resiste generalmente bien la corrosión en ambientes salinos, por lo que la norma ASTM prevé un ensayo de inmersión en una sal fuerte, como lo es el cloruro férrico, para que en poco tiempo se evalúe la performance de un material. La probeta nitrurada resultó atacada o picada en el ensayo realizado, pero con una disminución notable de la densidad y el área de las picaduras, lo que confirma lo que se ve en la micrografía, la capa S es más resistente a la corrosión que el propio acero, probablemente debido a que se trata de una monocapa compacta.

5. CONCLUSIONES

- La nitruración iónica es una técnica adecuada para endurecer aceros inoxidables, dado que controlando los parámetros del plasma se puede lograr una estructura modificada en la superficie, denominada capa S, que presenta alta dureza, resulta en una buena resistencia al desgaste y es más resistente a la corrosión en comparación con el propio acero.
- La estructura de la capa S se puede describir como una austenita expandida por nitrógeno que no sólo aumenta su parámetro de red y presenta tensiones residuales de compresión, sino que se distorsiona como para ser descrita como una estructura triclinica.
- Los ensayos de desgaste abrasivo y de corrosión por inmersión son un buen instrumento para evaluar el rendimiento de un acero nitrurado, que será usado como biomaterial, para prótesis o instrumentos de fijación internos.
- Finalmente, se puede asegurar que la nitruración iónica demuestra ser una técnica capaz de aumentar la vida útil de biomateriales de acero AISI 316L.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los becarios auxiliares de investigación, estudiantes de Ingeniería Electromecánica, por la ayuda brindada en los ensayos de desgaste: Sebastián Suárez, Daniel Buenahora y Gastón Laxague; y corrosión: Mauricio Micucci, Edgardo Iñiguez y Adriel Anud.

7. REFERENCIAS

1. BURG, T.; Standard O. **Materials for Biomedical Engineering**. Student Notes, In: School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, 2001.
2. DISEGI, J. A. et al. Stainless steel in bone surgery. **Injury, Int. Care Injured** 31, S-D2-6, 2000.
3. CHU, P. K. et al. Plasma-surface modification of biomaterials. **Materials Science and Engineering R** 36, p. 143–206, 2002.
4. CUI, Z. et al. Biomaterials modification by ion-beam processing. **Surface & Coatings Technology** 112, p. 278-285, 1999.
5. CZERWIEC, T. et al. Low temperature plasma assisted nitriding. **Surface & Coatings Technology** 131, p. 267–277, 2000.

6. MENTHE E. et al. Improvement of mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. **Surface & Coatings Technology** 133-134, p. 259-263, 2000.
7. WILLIAMSON D. L. et al. Role of ion beam processing time in the formation and growth of the high-nitrogen phase in austenitic stainless steel. In: Bell T.; Akamatsu K. (Eds.) **Stainless Steel 2000**. Maney Publ., p. 333-352, 2001.
8. MEINERT, K. et al. Corrosion studies of stainless steel 316L, modified by ion beam techniques, under simulated physiological conditions. **Surface & Coatings Technology** 98, p. 1148-1156, 1998.
9. CHANG, C.-N. et al. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel. **Materials Chemistry and Physics** 82, p. 281–287, 2003.
10. SINGH, V. et al. Intensified plasma nitriding of AISI 316L stainless steel. **Surface & Coatings Technology** 160, p. 249-258, 2002.
11. KUMAR, S. et al. The effect of hydrogen on the growth of the nitrated layer in r.f.-plasma nitrated austenitic stainless steel AISI 316. **Surface & Coatings Technology** 123, p. 29-35, 2000.
12. GUITAR, M. A. et al. Comportamiento frente al desgaste y la corrosión de un acero inoxidable AISI 304 nitrado por plasma. **Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003**, Bariloche, Argentina, 17 al 23 de noviembre de 2003, ISBN 987-20975-0-X, p. 722.
13. BRÜHL, S. P. et al. Caracterización por difracción de rayos X de un acero inoxidable AISI 304 nitrado por plasma. **Actas de las Jornadas SAM / Congreso CONAMET / Simposio Materia 2003**, Bariloche, Argentina, 17 al 23 de noviembre de 2003, ISBN 987-20975-0-X, p. 699.
14. ASTM International. **ASTM G 65**: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. 1995.
15. BABOIAN, R. (Ed.) Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation. **ASTM Manual Series: MNL 20**, ASTM International, 1995. 764 p.
16. BELL, T. et al. Stainless steel: Low-Temperature nitriding and carburising. **Advance Materials & Processes** 160, v. 6, p. 49-51, 2002.