

Metalurgia & Materiais

Qualidade do aço inoxidável martensítico do tipo AISI-420 utilizado na confecção de ferramentas cirúrgicas

(Quality of martensitic stainless steel type AISI-420 utilized in the manufacture surgical implements)

César Augusto Duarte
Rodrigues

Doutor, Departamento de Engenharia
de Materiais, Aeronáutica e
Automobilística - EESC-USP
E-mail: cesaraug@sc.usp.br

Fausto Enokibara

Mestre, Departamento de Engenharia
de Materiais, Aeronáutica e
Automobilística - EESC-USP
E-mail: pgitape@yahoo.com.br

Tomaz Puga Leiva

Engenheiro - Instituto de Ortopedia e
Traumatologia-Hospital das Clínicas-USP
E-mail: tomazpuga@hcnet.usp.br

Ivani Aparecida Nunes

Enfermeira, Instituto de Ortopedia e
Traumatologia-Hospital das Clínicas-USP
E-mail: ivaniap@hcnet.usp.br

João Manuel Domingos de
Almeida Rollo

Doutor, Departamento de Engenharia
de Materiais, Aeronáutica e
Automobilística-EESC-USP
E-mail: tfase@sc.usp.br

Resumo

Até o presente momento, o aço inoxidável martensítico do tipo AISI-420 é muito utilizado na confecção de ferramentas cirúrgicas. Tais ferramentas vêm apresentando corrosão prematura, identificada após processo de limpeza e esterilização, perda de corte e/ou quebra durante os processos cirúrgicos. Esse trabalho avalia esse aço sobre a composição química, dureza, microestrutura e resistência à corrosão por pite em solução de detergente enzimático diluída em água por polarização cíclica anódica. Essa mistura é utilizada na limpeza das ferramentas que são submersas por 2h nessa solução antes da lavagem e esterilização. Os resultados mostram aços com microestrutura composta de martensita com fase ferrita e impurezas. Os referidos aços apresentam baixos valores de potencial de pite em comparação aos aços com microestrutura totalmente martensítica que possuem maiores valores.

Palavras-chave: Aço inoxidável martensítico, microestrutura, corrosão por pite.

Abstract

Until now the martensitic stainless steel type AISI-420 is widely used in the manufacture of surgical implements. These implements present premature corrosion problems identified after cleaning, sterilization and cutting edge loss and/or rupture during the surgical processes. This study evaluates the steel as to the chemical composition, hardness, microstructure and pitting corrosion resistance in a solution of enzyme detergent diluted in water by anodic cyclic polarization. This mixture is used in the cleaning of surgical implements that are submerged in this solution for 2 h before cleaning and sterilization. The results show steels with martensite microstructures in the ferrite phase, together with impurities. These presented low pitting potential values in comparison to steels with a fully martensitic microstructure.

Keywords: Martensitic stainless steel, microstructure, pitting corrosion.

1. Introdução

Apesar de o aço inoxidável martensítico do tipo AISI-420 ser bastante utilizado na confecção de ferramentas cirúrgicas sob normas ASTM (F 1744-96 e A 484M-03a), em mais de 90% dos casos, poucos trabalhos foram encontrados na literatura especializada sobre resistência à corrosão em solução de detergente enzimático diluída em água. No entanto, estudos recentes evidenciam tratamentos térmicos inadequados que resultam na formação da fase ferrita, fase Laves e/ou austenita retida. Tal formação é considerada indesejável por diminuir os valores das propriedades mecânicas e de corrosão. Estudo de vários autores (Smolenka et al., 2001; Rodrigues et al., 2005; Mariano et al., 2006; Ennis et al., 2001) em diversas peças de equipamentos usados na extração, processamento de petróleo e energia (antes e após uso), constataram que esse aço é muito sensível às condições do tratamento térmico, como, por exemplo:

- (1) Baixa temperatura de austenitização por tempo insuficiente.
- (2) Alta temperatura de austenitização.
- (3) Resfriamento inapropriado após austenitização.
- (4) Inadequados ciclos térmicos de revenido.

Uma baixa temperatura de austenitização do aço leva a formação de subgrãos ferríticos. Já a alta temperatura propicia a forma da fase ferrita- δ . Uma inadequada taxa de resfriamento promove incompleta formação martensítica. A parte não formada em martensita, após o tratamento de revenido, forma a conhecida martensita não revenida, que também se forma por um revenido realizado em baixa temperatura. Por outro lado, elevados teores de enxofre e fósforo promovem o aparecimento de inclusões não metálicas, principalmente o sulfeto de manganês, portanto é necessário o teor reduzido de enxofre até 0,03% máx. Os parâmetros para selecionar tratamentos térmicos que levam à completa formação martensítica são as temperaturas inicial e final da transformação austenítica (A_{C1} ,

A_{C3}) e da formação martensítica (M_s , M_f) e variam conforme sua composição química (Vodared et al., 2001; Irvine et al., 1960; Janovec et al., 1998; Ramazan, Orhan, 2004). Normalmente, as temperaturas M_s e M_f ocorrem entre 300 - 100°C e 600 - 850°C para A_{C1} e A_{C3} , respectivamente. Se a temperatura M_f for alta (>300°C) resulta na incompleta formação martensítica. Geralmente, a temperatura de tratamento de revenido é escolhida um pouco abaixo da temperatura A_{C1} e resulta numa microestrutura completamente martensítica. A temperatura A_{C1} varia em função dos elementos Ni e Mo, quando tais elementos são adicionados em pequenas quantidades na faixa de 0,30-0,80% na composição base desse aço (Straube, 1988). Outro fator importante é o balanço da porcentagem de Cr (faixa 12-14% Cr) na composição química do aço para se obter uma completa microestrutura martensítica, então, pode-se recorrer à ajuda do diagrama ternário Fe-Cr-C para 13% de Cr (ASM, 1994), através do qual se pode escolher uma quantidade próxima a 13% Cr. Adicionalmente, o diagrama permite selecionar a temperatura de austenitização de referência para os tratamentos térmicos posteriores.

Esse trabalho, que foi motivado pelo elevado custo na reposição das ferramentas para os diversos processos cirúrgicos, avalia a composição química, a dureza, a microestrutura, os tratamentos térmicos e a resistência à corrosão por pite na solução de água de torneira com detergente enzimático em ferramentas cirúrgicas rejeitadas na inspeção visual após processo de limpeza e esterilização.

2. Materiais e métodos

As ferramentas cirúrgicas aqui estudadas foram doadas pelo Instituto de Ortopedia e Traumatologia do Hospital das Clínicas da Universidade de São Paulo (IOT-USP), sendo que algumas dessas ferramentas foram confeccionadas no exterior. A Figura 1 ilustra as cinco ferramentas. Nessas ilustrações das ferramentas, as linhas verticais pretas indicam os locais onde foram retiradas as amostras para as análises metalográficas, e para os ensaios de corrosão e o restante utilizado para análise química por via úmida. Um aço comercial tipo AISI-420 foi adquirido como barra laminada a quente de 30mm de diâmetro, identificada como amostra Referência-06.

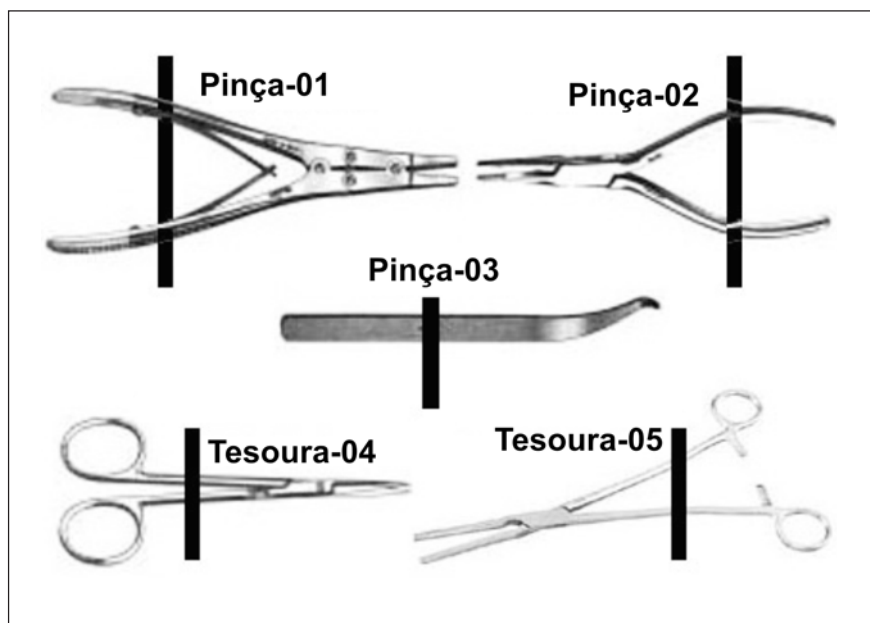


Figura 1 - Ilustração das ferramentas cirúrgicas utilizadas nesse trabalho: Pinça-01 e 02 (raspagem óssea), Pinça-03 (dente de rato), Tesoura-04 e Tesoura-05.

Nessa amostra, foi realizado um ensaio dilatométrico no equipamento ADAMEL LHOMARGY, DT-1000, com o seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de 0,33°C/s., até 1050°C por 5 minutos nessa temperatura, seguido de resfriamento com taxa de 20°C/s até temperatura ambiente. A caracterização microstructural foi realizada por microscopia óptica (MO) acoplada à análise de imagem Motic-Image Advanced 3.2. A fração volumétrica das fases foi obtida por análise de imagem e calculada na média de 10 diferentes áreas. As medidas de dureza Vickers foram realizadas segundo norma ASTM E18.

Os corpos-de-prova para os ensaios de corrosão foram usinados na forma de pastilha de 7mm de diâmetro por 5mm de espessura e foram lixados e polidos por processo convencional. Os ensaios foram realizados por polarização cíclica anódica em solução de detergente enzimático específico de uso hospitalar, misturado na proporção de 3ml para 1 litro de água de torneira do próprio hospital (solução de trabalho que simula o processo de limpeza) no equipamento Voltalab PGL-402. As amostras foram condicionadas mantendo-as por 15 minutos dentro da solução de trabalho, sem aplicação de potencial para obter a estabilização no potencial de circuito aberto. Após esse procedimento, iniciaram-se os ensaios de corrosão por pite com varredura de 1 mV s⁻¹, segundo a norma ASTM G 61 (91). A análise química da água resultou em 1,1970 mg/L de nitrato, 1,8mg/L de cloreto, 0,45mg/L de fluoreto, 0,05mg/L amoniacal e 7,9 pH.

3. Resultados

A composição química das seis amostras está apresentada na Tabela 1, e os valores se enquadram dentro da faixa especificada pela norma ASTM F-899-02.

A Figura 2 apresenta as microestruturas de cinco amostras, reveladas por reagente Villela. A Figura 2 (a), imagem MO obtida da Pinça-01, mostra a microestrutura característica do material no estado bruto de fusão. A Figura 2 (b), Pinça-02, apresenta a microestrutura martensítica de cor escura com fase ferrita de cor clara. A Figura 2 (c) e (e), Pinça-03 e Tesoura-05, apresenta microestrutura martensítica. A Figura 2 (d), Tesoura-04, mostra microestrutura martensítica com fase ferrita e a Figura 2 (f) da mesma amostra sem ataque mostra as inclusões que correspondem a 5,8%. Todas as amostras foram atacadas com reagente *Behara* para revelar claramente a fase ferrita e, assim, realizar o cálculo da porcentagem dessa fase, conforme mostra a Figura 3 (a e b), Pinça-01, com 16,8% da fase ferrita e, Tesoura-04, com 3,7% da fase ferrita, valores acima do permitido por norma.

A Tabela 2 apresenta os valores de dureza de todas as amostras. A Pinça-01 apresenta 40 HR_C de dureza, e esse valor menor se deve ao fato de o material estar no estado bruto de fusão (sem tratamento térmico). O restante apresenta valores dentro do especificado.

Da curva dilatométrica obtida da amostra Referência-06 foram extraídas no aquecimento as temperaturas inicial e final da transformação austenítica (Ac₁ = 815°C e Ac₃ = 885°C) e, no resfriamento, as temperaturas inicial e final da formação martensítica (M₁ = 245°C e M_f = 95°C). Temperaturas foram balizadas para subsequente tratamento térmico de têmpera e revenido. Esses tratamentos, realizados em forno tipo mufla com o seguinte ciclo térmico: taxa de aquecimento de 20°C/s., até 1050°C por 15 minutos e resfriado ao ar forçado até temperatura ambiente (têmpera) e revenido em 380°C por 45 minutos e resfriamento ao ar. A Figura 4 (a) mostra a fina microestrutura martensítica resultante após têmpera e revenido. Essa microestrutura é muito similar à da Tesoura-05 (ver Figura 4 (b)), que foi rejeitada por quebra da haste e não de corrosão. Essa similaridade macroestrutural era esperada devido aos valores próximos da composição química e, possivelmente, a um tratamento térmico semelhante.

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização obtidas para as seis amostras, de onde se extraem os valores dos potenciais de pite (E_{pite}), potenciais de corrosão (E_{corr}), apresentados na Tabela 3. Nota-se uma grande diferença entre os perfis das seis curvas de polarização. A amostra Pinça-01 e a amostra Tesoura-04 apresentam curvas de polarização características de corrosão direta, ou seja, apresentam típicos comportamentos de

Tabela 1 - Composição química dos seis materiais (porcentagem em peso).

| Aço | C | Cr | Mo | Mn | Si | Ni | P | S |
|----------------------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| Pinça-01 | 0,32 | 12,22 | 0,048 | 0,98 | 0,72 | 0,68 | 0,020 | 0,030 |
| Pinça-02 | 0,16 | 12,95 | 0,035 | 0,96 | 0,46 | - | 0,023 | 0,020 |
| Pinça-03 | 0,18 | 12,06 | - | 0,71 | 0,43 | - | 0,026 | 0,028 |
| Tesoura-04 | 0,20 | 12,52 | - | 0,46 | 0,37 | - | 0,028 | 0,025 |
| Tesoura-05 | 0,22 | 12,40 | 0,03 | 0,30 | 0,34 | 0,30 | 0,022 | 0,018 |
| Referência-06 | 0,32 | 12,30 | 0,06 | 0,27 | 0,37 | 0,32 | 0,020 | 0,015 |

Tabela 2 - Valores de dureza das seis amostras (média de cinco valores).

| | Dureza HR _C |
|---------------|------------------------|
| Pinça-01 | 40 |
| Pinça-02 | 44 |
| Pinça-03 | 46 |
| Tesoura-04 | 42 |
| Tesoura-05 | 45 |
| Referência-06 | 47 |

contínuo aumento da densidade de corrente com aumento do potencial sem evidenciar a região de passivação e apresentam menores valores de potencial de pite (0,073V e 0,128V), respectivamente.

A curva da Pinça-03 situa-se no nível intermediário, apresentando pouca região de passivação e com 0,347V de potencial de pite. A curva da amostra Pinça-02 e a curva da amostra Tesoura-05 apresentam pequena região de passivação e potencial de pite de 0,584V e 0,530V, respectivamente (ver Figura 5). A curva da amostra Referência-06 apresenta o melhor resultado com o maior valor de potencial de pite (0,725V) e menor potencial de corrosão (-0,147V) em comparação ao restante. Esses valores

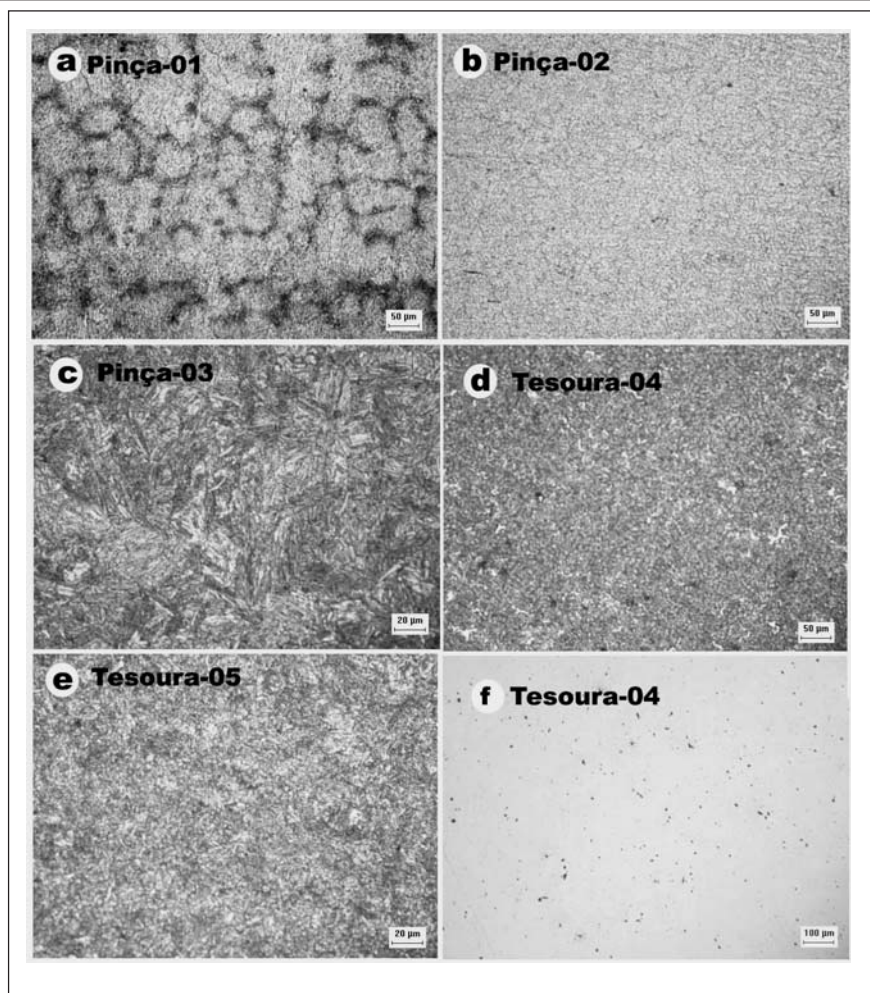


Figura 2 - Microestrutura das cinco amostras: (a) Pinça-01 estado bruto de fusão; (b e d) Pinça-02 e Tesoura-04 estruturas martensítica com a fase ferrita; (c) e (e) Pinça-03 e Tesoura-05 microestruturas martensíticas (ataque químico Villela); (f) Tesoura-04 mostra as inclusões (sem ataque). Imagem MO.

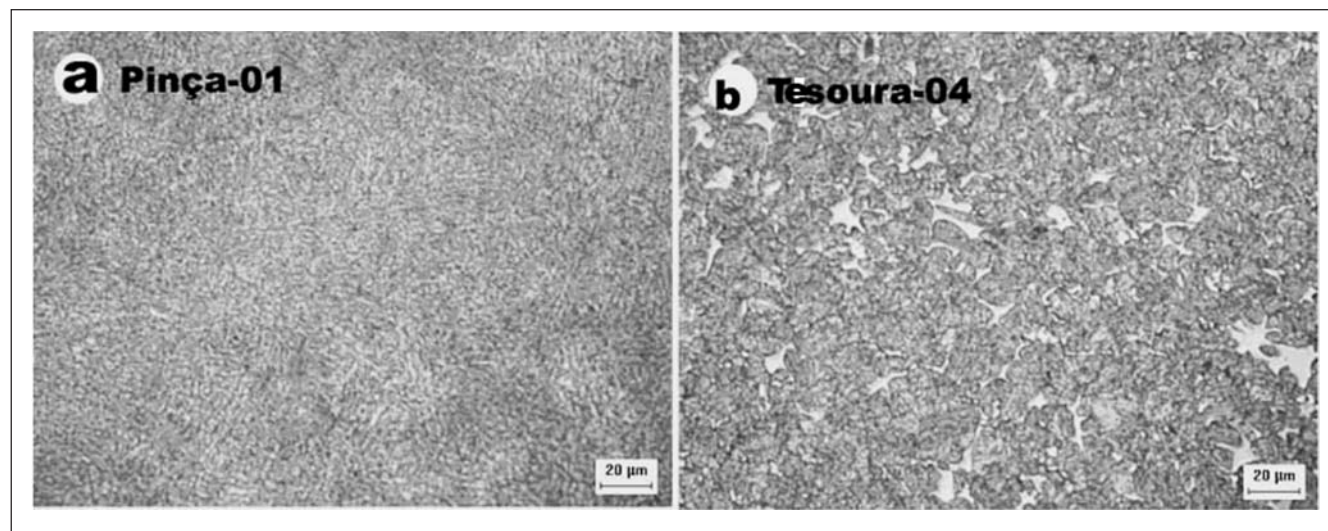


Figura 3 - Matriz martensítica com fase ferrita de cor clara, (a) Pinça-01 com 16,8% da fase ferrita e (b) Tesoura-04 com 3,7% da fase ferrita (ataque químico Behara). Imagem MO.

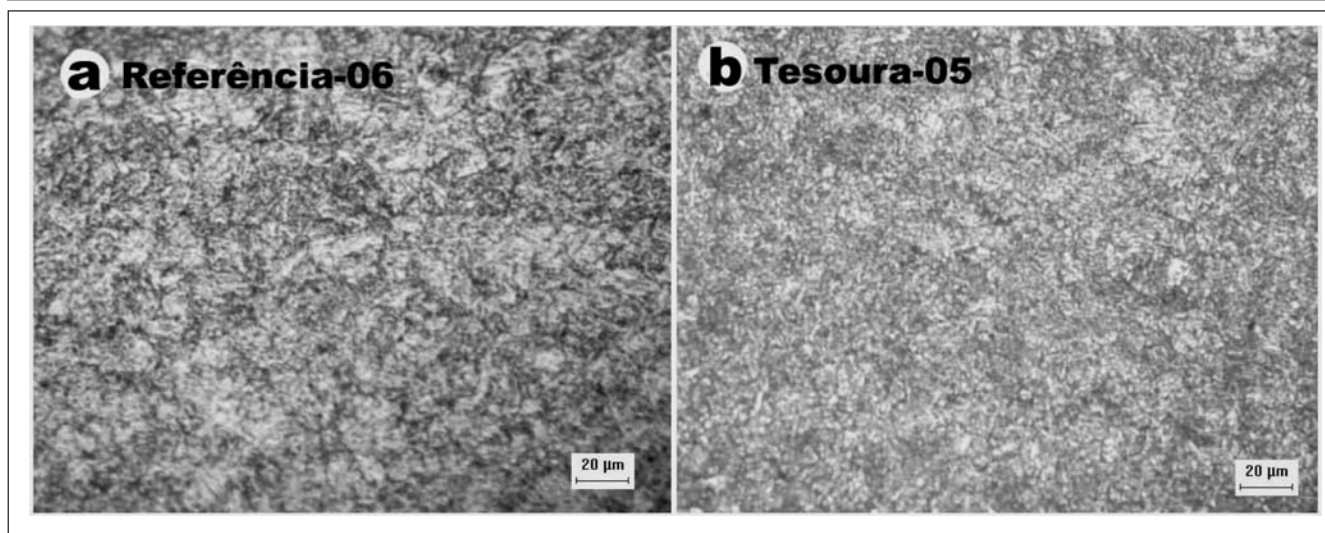


Figura 4 - Microestrutura típica martensítica da amostra Referência-06 e Tesoura-05 (ataque químico Villela). Imagem MO.

indicam que o tratamento térmico selecionado foi adequado. Finalmente, a Figura 6 mostra os pites formados após ensaio de corrosão por pite na amostra Pinça-01 e Referência-06. Nota-se que, nas superfícies das amostras de menor desempenho, há maior quantidade de pites e pites de maior profundidade. Os materiais de melhor desempenho apresentam menos quantidade de pites (casuais) e de menor profundidade. Por outro lado, esses materiais devem apresentar o mínimo de inclusões ($0,5 \leq$), sendo considerados pontos preferenciais de início de corrosão. Neste contexto, as amostras aqui estudadas estão diretamente relacionadas com a composição química e o tratamento térmico ideal para se produzir uma completa microestrutura martensítica e, como consequência, obter uma boa qualidade do produto final (ferramentas cirúrgicas), principalmente em relação ao seu desempenho na resistência à corrosão.

4. Conclusões

1) A maior resistência à corrosão por pite foi apresentada pelos aços com completa microestrutura martensítica, fato que indica que o tratamento térmico foi adequado. Tais aços possuem pequena quantidade do elemento Mo e Ni na composição química.

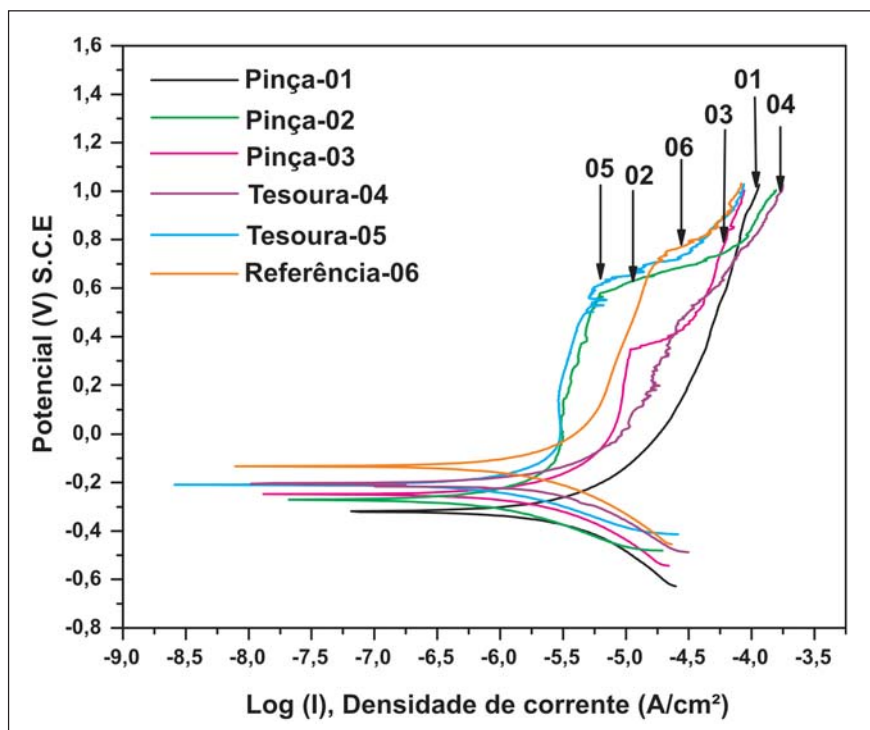


Figura 5 - Curvas de polarização cíclica em solução detergente enzimático com água para as seis amostras (1 mVs^{-1}).

- 2) A menor resistência à corrosão por pite foi apresentada pelos aços com microestrutura composta de martensita com fase ferrita. A presença dessa fase indica que o tratamento térmico foi inadequado.
- 3) A mistura do detergente enzimático com água resulta numa solução corrosiva, fato justificado pela elevada quantidade de nitrato, cloreto e fluoreto presentes na referida mistura.
- 4) O certificado do controle da qualidade dos fornecedores desses materiais em relação ao processo de fundição, laminação, composição química, tratamento térmico se faz necessário para se garantirem a durabilidade e o bom desempenho das ferramentas.

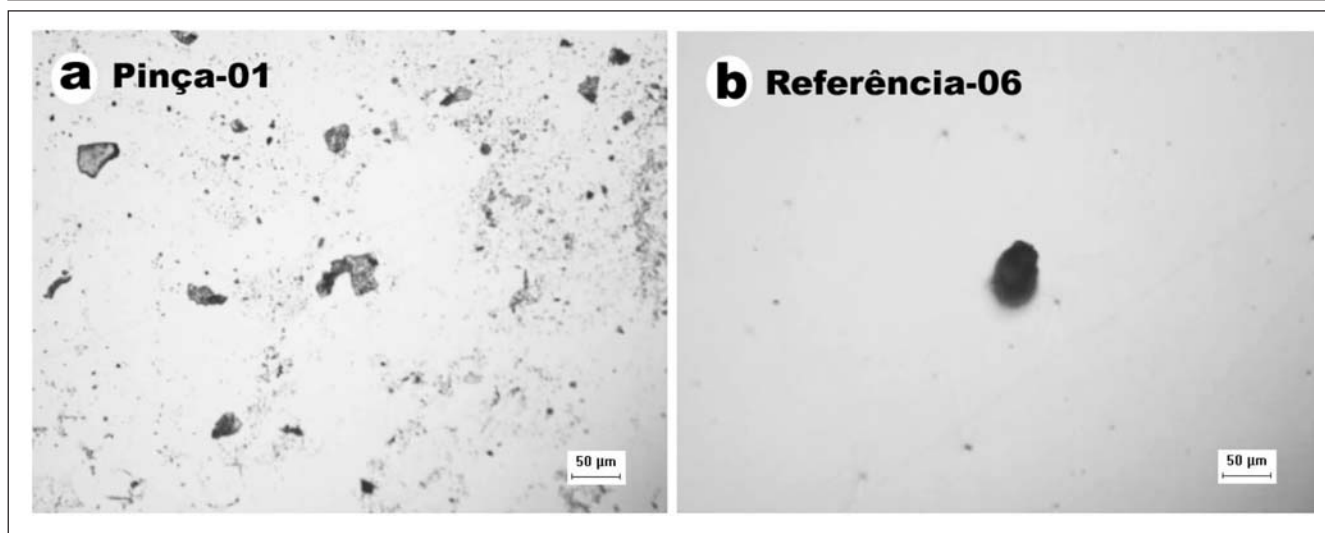


Figura 6 - Pites formado após ensaio corrosão da amostra Pinça-01 e Referência-06. Imagem MO.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

6. Referências bibliográficas

ENNIS, P. J., CZYRSKA-FILEMONOWICZ, A. New chromium steels advanced power generation: microstructure, properties and application limits. *Inzynieria Materialowa*, v 4., p. 311 - 317, 2001.

IRVINE, K. J., CROWE, D. J., PICKERING, F. B. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 386 - 405, 1960.

JANOVEC, J., SVOBODA, M., BLACH, J. Evolution of secondary phases during quenching and tempering 12%Cr steel. *Materials Science and Engineering*, A249, p. 184-189, 1998.

MARIANO, N. A., PEREIRA, V. F., RODRIGUES, C. A. D., DI LORENZO, P. L., ROLLO, J. M. D. A. Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DO AÇO INOXIDÁVEL, 8. p. 1-11, 2006. CD-ROM.

RAMAZAN, K., ORHAN, B. An investigation of microstructure/property relationships in dissimilar welds between martensitic and austenitic stainless steels. *Materials and Design*, v.25, p. 317-329, 2004.

Tabela 3 - Valores do potencial de pite (E_{pite}) e potencial de corrosão (E_{corr}) das seis amostras.

| Amostra | E_{corr} (V) | E_{pite} (V) |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Pinça-01 | -0,327 | 0,073 |
| Pinça-02 | -0,278 | 0,584 |
| Pinça-03 | -0,255 | 0,347 |
| Tesoura-04 | -0,216 | 0,128 |
| Tesoura-05 | -0,212 | 0,530 |
| Referência-06 | -0,147 | 0,725 |

RODRIGUES, C. A. D., DI LORENZO, P. L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., ROLLO, J. M. A. Curvas TTT de três aços inoxidáveis supermartensíticos microligados ao Be, Nb e Ti. In: CONGRESSO ANUAL INTERNACIONAL DA ABM, 60. p. 3148 - 3156, 2005. CD-ROM.

SMOLENKA, H., LABANOWKI, J., CWIEK, J., GLOWACKA, M., SERBINSKI, W. Influence of 12%Cr martensitic steel quality on power geration equipment reliability. *Inzynieria Materialowa*, v. NR5., p. 857 - 860, 2001.

STRAUBE, H. Developments for Additional Improvement of Low Carbon Martensitic Cr-Ni Stainless Steels. Conference on Materials Development in Turbo Machinery Design. Cambridge, UK, Set. p. 12-14, 1988.

STAINLESS STEELS ASM SPECIALTY HANDBOOK, ASM International Materials Park, OH 44730002, 1994.

VODARED, V., TVRDY, M., KORCAK, A. Heat treatment of supermartensitic steels. *Inzynieria Materialowa*, v. 5, p. 939 - 941, 2001.

Artigo recebido em 19/06/2007 e aprovado em 26/08/2009.