

LIGA DE MAGNÉSIO: AVALIAÇÃO DE BIODEGRABILIDADE E DO COMPORTAMENTO MECÂNICO

R.V. Nascimento¹, A.B.C. Arnt¹, M. R. da Rocha², S. L. Stares¹, J. T. Langbehn¹, F.
A. Xavier³

¹Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC - Criciúma

²Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Blumenau

³Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - Florianópolis

E-mail: ronaldoverones@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a biodegradabilidade e a resposta frente a esforços mecânicos de placas e parafusos fabricados a partir de uma liga comercial a base de magnésio. Materiais metálicos e suas ligas são frequentemente utilizados na fabricação de dispositivos ortopédicos e implantes para reconstrução óssea, pois podem associar propriedades mecânicas e de biodegradabilidade. O magnésio e suas ligas têm ganhado destaque nesse cenário, associado há necessidade do elemento magnésio no metabolismo humano. As ligas de magnésio apresentam resistência mecânica melhorada e permitem o controle das taxas de corrosão. A liga AZ91 utilizada nesse trabalho é constituída de 8,5-9,5% de alumínio e 0,45-0,9% de zinco, em peso, com balanceamento do percentual de magnésio. Para avaliar a biodegradabilidade dessa liga, foi confeccionada uma placa com espessura de 1,3 mm que foi exposta a testes de corrosão conforme a norma ASTM F1635, em solução de Simulation Body Fluid (SBF) em área equivalente a 1,00 cm². A resposta mecânica foi avaliada por ensaio de cisalhamento, com a utilização de parafuso com rosca métrica M2x0,6 com 9 mm de comprimento conforme norma ASTM F2502. A taxa de corrosão obtida para o tempo de ensaio permitiu uma análise qualitativa da liga na solução que simula os fluidos corporais. O valor obtido no ensaio de cisalhamento foi de 94,4 MPa, patamar que pode ser considerado satisfatório para dispositivos utilizados na fixação de fraturas.

Palavras-chave: liga de Magnésio, biodegradabilidade, degradação, implantes.

INTRODUÇÃO

Ligas a base de magnésio são comumente utilizadas na indústria de transporte e aeroespacial. Podem ser utilizadas em substituição aos biomateriais devido a sua abundância, e principalmente à similaridade de propriedades ao osso humano. O desenvolvimento e utilização de implantes biodegradáveis é uma área muito estudada, pois permite que os materiais utilizados sejam dissolvidos ou adsorvidos depois de implantados. Materiais da classe dos polímeros são comumente utilizados para esse fim, mas apresentam baixa resistência mecânica. [1]

Estudos *in vivo* demonstraram que o magnésio, que é um elemento essencial no metabolismo humano, é adequado como biomaterial para utilização em implantes médicos. O magnésio como material para implantes degradáveis fornece tanto biocompatibilidade como propriedades mecânicas suficientes. Suas propriedades mecânicas, densidade específica (1,74-2 g/cm³) e módulo de Young (41-45 GPa) são similares as do osso humano (1,8-2,1 g/cm³, 3-20 GPa). [1,2,3]

As ligas de magnésio apresentam resistência mecânica melhorada e permitem o controle das taxas de corrosão de acordo com os elementos adicionados. A liga AZ91 utilizada neste projeto é composta de 8,5-9,5% de alumínio e 0,45-0,9% de zinco, em peso, com balanceamento do percentual de magnésio, é uma das ligas de magnésio mais utilizadas comercialmente devido a sua excelente relação de peso e resistência mecânica. No entanto, como todas as ligas a base de magnésio, a liga AZ91 possui grande suscetibilidade a corrosão [1,2,4], o que limita muitas aplicações de engenharia, especialmente em ambientes electrolíticos, aquosos. Porém, torna-se uma propriedade interessante para aplicações de biomateriais, em que a corrosão *in vivo* do implante à base de magnésio, com o devido controle, possibilita o desenvolvimento de um dispositivo bio-absorvível. [2,5]

A avaliação do comportamento mecânico através de ensaios de cisalhamento e das taxas de corrosão da Liga AZ91 em uma solução que simula os fluidos corporais denominada de *Simulated Body Fluid* (SBF), fornecem informações que permitem qualificar a sua aplicabilidade como material para implantes biodegradáveis. [5,6,7]

Assim, neste trabalho foi avaliado o comportamento de *biodegradabilidade e a resposta mecânica em placas e parafusos, respectivamente fabricados a partir de uma liga comercial a base de magnésio*

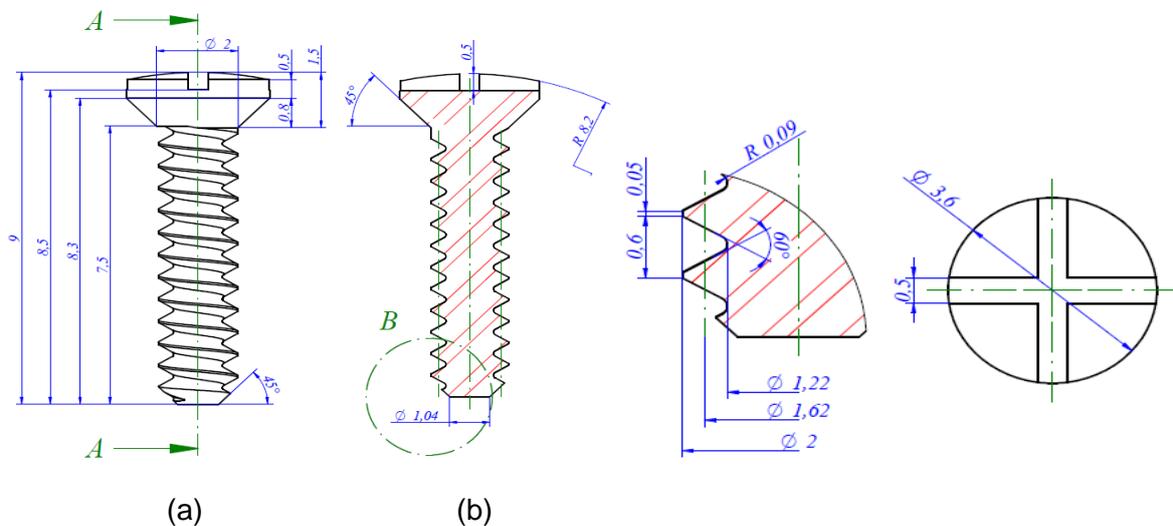
MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do trabalho, foi utilizada a liga de magnésio AZ91D, na forma de lingotes fundidos, sem tratamento posterior. Este material teve sua composição química verificada por microsonda (HITACHI, mod. TM3030/Swift ED3000) e como referência a norma ASTM B94. A análise foi realizada em uma amostra com área de 10 mm² e os resultados expressam a média de cinco medições em diferentes áreas da referida amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 01 – Composição química das amostras utilizadas.

Elemento	Mg	Al	Cu	Zn	Mn	Si
%em massa	90,57	8,56	-	0,70	-	-
ASTM B94	Bal.	8,3-9,7	0,03 máx.	0,35-1,00	0,15-0,50	0,10 máx.

Primeiramente os lingotes foram seccionados e torneados em um torno CNC (ROMI MOD) na forma de parafusos, conforme indicado na Figura 1 (a e b). As roscas obtidas foram laminadas com a utilização de um cossinete de aço rápido M2x0,5mm. O processo de usinagem ocorreu sem o uso de fluido refrigerante/lubrificante para evitar contaminação das amostras. Foram produzidos parafusos e placas, os quais tiveram suas características mecânicas e químicas, respectivamente avaliadas.



Para avaliação da biodegradabilidade e da taxa de corrosão da liga AZ91, foram confeccionadas placas, conforme Figura 3. Para obter as dimensões de 20 x 20 mm e 1,3 mm de espessura, as placas foram primeiramente usinadas (centro de usinagem *ROMI*, modelo D600), e após lixadas (# 2000), e submetidas ao teste de corrosão com a utilização de um Potenciostato/galvanostato (Biologic SP-2000) com célula de corrosão de 250 mL com uma rede de platina como contraeletrodo e eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE), em contato com a solução de *Simulated Body Fluid* (SBF). O pH da solução foi mantido em torno de 7,45. Os ensaios foram realizados em temperatura média de 37 °C por circulação de água externa em banho termostático. A área da placa de exposição ao ensaio foi de 1 cm². A composição da solução SBF utilizada foi: NaCl 8,03 g/L, NaHCO₃ 0,355 g/L, KCl 0,225 g/L, K₂HPO₄.3H₂O 0,311 g/L, MgCl₂.6H₂O 0,311g/L, 1,0 M HCl 39,0 mL, CaCl₂ 0,292 g/L, Na₂SO₄ 0,072g/L e tris ((OHCH₂)₃CNH₂) 6,118g/L.

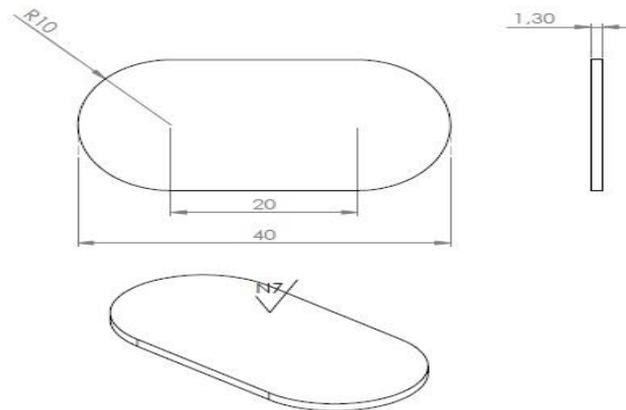


Figura 3: Desenho esquemático das placas (dimensões em mm).

Os testes foram realizados nos tempos de 15, 45, 60 e 120 min. Após um período de estabilização de 30 minutos na solução a espectroscopia de impedância eletroquímica foi obtida no potencial de circuito aberto (OCP) de 3 MHz a 100 mHz, com uma amplitude de tensão perturbativa de 5 mV. A polarização linear foi realizada por meio de uma velocidade de aplicação de potencial de 10 mV/min com uma variação de potencial de -500 mV vs Eoc até 500 mV, para determinação da taxa de corrosão. As medições electroquímicas foram determinados por espectroscopia de impedância. A polarização linear, usado para obter as taxas de corrosão, foi avaliada utilizando o software de CE-Lab. Foram realizados testes de

corrosão por imersão, em temperatura média de 37°, com a utilização de três pinos imersos em 200 mL de solução SBF, por 3, 5 e 7 dias, respectivamente.

Para caracterização microestrutural e superficial, as amostras foram avaliadas via microscopia óptica (*Olympus, modelo BX41M-led*) e eletrônica de varredura (*Zeiss modelo MA10*), Para revelação das microestruturas do material na condição inicial, amostras extraídas do lingote foram lixadas e polidas e, posteriormente atacadas com reagente constituído de 5 ml de ácido acético e 95 ml de etanol.

DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Na Figura 4 está apresentada a microestrutura obtida do lingote na sua condição de como recebido. Pode ser observada que a microestrutura é composta de fase alfa, com pequenas partículas precipitadas de fase beta (em menor quantidade) distribuídos nos contornos de grãos recristalizados. Pode também ser observada a ocorrência de pequenos poros na microestrutura do material, resultado do processo de solidificação.



Figura 4 – Microestrutura da amostra de AZ91D fornecido.

Os implantes com dimensões $\varnothing 2,0 \times 10,5$ mm de comprimento fabricados no presente trabalho apresentaram uma resistência ao cisalhamento final de $94,3 \pm 8,1$ MPa, a qual ficou acima da resistência do osso cortical de 68 MPa ao cisalhamento (COWIN et al., 2001), satisfazendo a necessidade dos valores de resistência mecânica do material para superar os valores de resistência do osso cortical para

uma fixação segura. Os ensaios de cisalhamento efetuados na presente série mensuraram os efeitos cisalhantes na direção perpendicular ao longo do eixo do implante. Este modo foi selecionado devido a este tipo de carga ser importante na prática onde o escorregamento dos fragmentos ósseos nos planos da fratura cria um cisalhamento similar.

Os implantes de fixação são fabricados para aproximar e estabilizar o osso, melhorando a resposta de cura e a união biológica. Dispositivos bioabsorvíveis devem fornecer resistência mecânica inicial apropriada para suportar os esforços, o que, em última instância, serão suportados pelo osso cicatrizado.

Como a resistência do dispositivo bioabsorvível diminui com sua degradação, a carga resultante é transferida para o osso, transformando-se em um estímulo mecânico para a remodelação óssea. Para o bom desempenho do implante, este deve satisfazer requisitos de resistência mecânica e taxa de degradação para ser aceito como seguro na fixação de fraturas. Dessa forma, esta série de experimentos teve como objetivo obter os valores de resistência mecânica dos parafusos fabricados neste trabalho e compará-los com os valores apresentados em dados disponíveis na literatura. Na Figura 5 está representado o parafuso após o ensaio de resistência ao cisalhamento e na Figura 6 é observada a superfície de fratura do parafuso após ensaio de cisalhamento.

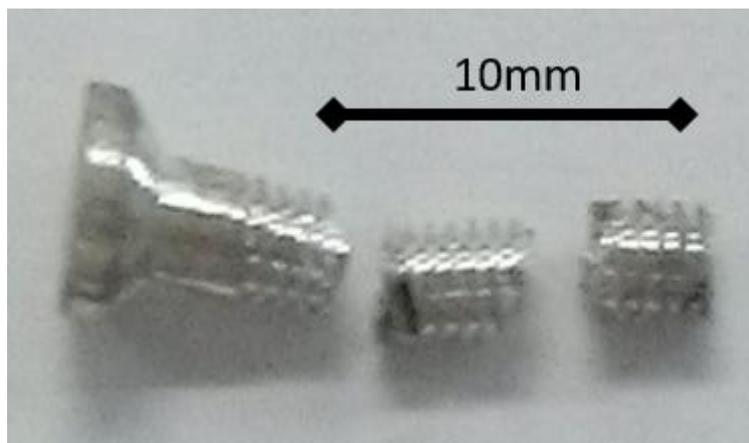


Figura 5: Parafuso de liga AZ91 submetido a cisalhamento duplo.



Figura 6 – Microestrutura de fratura do parafuso após ensaio de cisalhamento.

Os parafusos fabricados apresentaram baixa deformação plástica antes do seu rompimento. Isto resultou da presença de concentradores de tensão na liga fundida, da baixa coesão intergranular, e devido ao tipo de empacotamento atômico do magnésio (HC). De acordo com norma técnica, deformações inferiores a 3% em tração são esperadas nestas ligas. A média das medidas de dureza da superfície do parafuso foi de 68 HV.

Na Tabela 2 estão apresentadas as taxas de corrosão obtidas conforme o potencial de corrosão (E_{corr}) e corrente (I_{corr}) aplicados.

Tabela 2: Taxa de corrosão

Tempo (min)	E_{corr} (V)	I_{corr} (μ A)	Taxa de corrosão (mm/a)
15	-1,644	38,759	0,85
45	-1,629	100,351	2,21
60	-1,614	65,400	1,44
120	-1,614	105,774	2,33

Durante o ensaio de 60 minutos foi observado o turvamento da solução SBF, o que pode ter contribuído para a obtenção da taxa de corrosão de 1,44 mm/a, abaixo da taxa obtida no tempo de exposição de 45 min.

Na Figura 7 estão representadas as curvas de polarização da liga AZ91, nos respectivos tempos de 15, 45, 60 e 120 minutos.

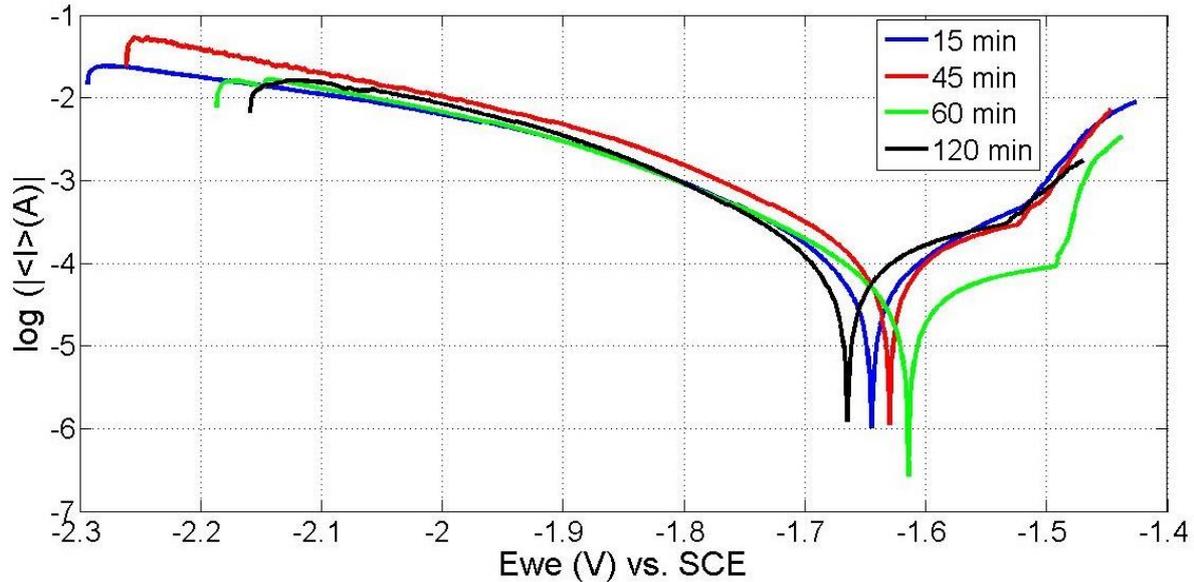


Figura 7: Curva de polarização da liga AZ91 em solução SBF.

O comportamento da liga foi praticamente constante, pequeno desvio foi obtido no tempo de 60 minutos. É importante salientar a sensibilidade da solução SBF, quanto a formação de precipitados de íons e consequente alteração no pH, o que pode ter contribuído para o desvio de comportamento.

Quanto à corrosão galvânica, o magnésio possui o mais elevado potencial de electronegatividade dos metais estruturais e, em consequência, uma grande tendência à polarização anódica em soluções salinas.

Em relação ao teste de corrosão por imersão, foi avaliada a superfície corroída dos parafusos após 3 dias de exposição. Nesse ensaio a perda de massa sofrida pelo parafuso em imersão foi 5 vezes menor que o valor inicial. Nos demais tempos 5 e 7 dias, respectivamente o parafuso foi totalmente corroído/dissolvido na solução SBF, fator esse monitorado pela alteração do pH, que ficou altamente alcalino.

Na Figura 8 é apresentada a superfície do parafuso produzido após 3 dias de imersão na solução de teste. Nesta figura pode ser observada a ocorrência de corrosão localizada, de natureza não homogênea, e com maior intensidade na região de rosca do parafuso. A corrosão desenvolvida do tipo por pites é caracterizada a partir da propagação e coalescência de sítios e predominou nos parafusos produzidos. Este fato é importante, pois a corrosão por este mecanismo promove uma rápida incapacitação quanto ao suporte de carga destes elementos, o que poderia contribuir com uma falha prematura dos mesmos, caso aplicados em

implantes. Outro fato é que possivelmente a deformação imposta no processo de abertura das roscas do parafuso teve impacto importante sobre o processo de corrosão, já que a alta concentração de defeitos cristalinos tende a aumentar o potencial de corrosão nessas regiões.



Figura 8: Parafuso após ensaio de corrosão por imersão em solução SBF. As setas indicam a ocorrência de corrosão localizada (pites) ao longo do corpo do parafuso.

CONCLUSÕES

A liga AZ91 apresentou resistência ao cisalhamento superior a 94 MPa a qual está acima do valor de referência para aplicação em condições de implantes. Porém, nos ensaios de corrosão na solução que simula os fluidos corporais (SBF), foi determinada uma taxa de corrosão de 2,33mm/a, o que pode ser considerada alta e levaria rapidamente à degradação do material e de suas propriedades mecânicas. Aliada a isto, também o modo de ocorrência da corrosão, com o desenvolvimento de pites e localizada intensamente nas regiões das roscas, indica que o processo de fabricação tem forte efeito sobre a durabilidade dos artefatos produzidos com a liga AZ91. A intensa deformação contribui de forma significativa na taxa de corrosão e, portanto, deve ser considerada no projeto dos artefatos produzidos com esta liga. Por fim, maiores estudos ainda se fazem necessários para definir a relação quantitativa entre a taxa de corrosão e a deformação imposta, bem como os modos de minimizá-las de forma eficiente.

REFERÊNCIAS

- [1] SONG, G; SONG S. *A possible Biodegradable magnesium Implant Material*. Advanced Engineering Materials, 207, 9. N.4. 2007. p. 298-302
- [2] WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants: A review. Acta Biomaterialia 6 (2010). P. 1680-1692.
- [3] STAIGER M.P et all. *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review*. Biomaterials 27. (2006), p.1728-1734.
- [4] ZHENG, Y.F.; GU, X.N.; WITTE, F. *Biodegradable metals*. Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 77, March 2014. p.1-34
- [5] KIRKLAND, N.T. et all. *A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys*. Corrosion Science. Volume 52, Issue 2, February 2010. p. 287-291.
- [6] XIN, Y; HU, T.; CHU, P.K. *Invitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review*. Acta Biomaterialia 7. (2011). p. 1452-1459.
- [7] ZHOU, Y. et all. *Microstructures, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of as extruded Mg–Mn–Zn–Nd alloys for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: C, Volume 49, 1 April 2015. p.93-100.

ALLOY MAGNESIUM: BIODEGRADABILITY EVALUATION AND MECHANICAL BEHAVIOUR

SUMMARY

This work is presented the study on the biodegradation and the mechanical stresses of plates and screws made from a commercial alloy magnesium base. Metallic materials and alloys are often used in the manufacture of orthopedic devices and implants for bone reconstruction, as they may involve mechanical properties and biodegradability. Magnesium and its alloys have gained prominence in this scenario, there is associated need of magnesium element in human metabolism. Magnesium alloys have improved strength and allow control of corrosion rates. The AZ91 alloy used in this work consists of 8.5-9.5% aluminum and 0.45 to 0.9% zinc, by weight percent magnesium balancing. To assess the biodegradability of this alloy, was made a plaque with a thickness of 1.3 mm exposed to corrosion testing according to ASTM F1635, Body Fluid Simulation solution (SBF) equivalent to 1.00 cm² area. mechanical response was evaluated by shear test, using screw with metric thread triangular M2x0,6 9 mm long according to ASTM F2502 (2005). The corrosion rate for the time assay allowed a quantitative analysis of the alloy in the solution which simulates body fluids. The value obtained in the shear test was 94.36 MPa, a level that can be considered suitable for devices used in fracture fixation.

Keywords: Magnesium alloy, biodegradability, strength.