

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DE UMA LIGA DE Co-Cr PARA IMPLANTES MÉDICOS¹

Arnaldo Homobono Paes de Andrade²
Diógenes Cordeiro de Souza Neto³
Raquel de Moraes Lobo²

Resumo

A liga Co-Cr é usada comumente em implantes médicos, devido sua elevada resistência mecânica, alta resistência à corrosão e comportamento não magnético que favorece a biocompatibilidade. As aplicações no campo da medicina incluem próteses de quadril e de joelhos, válvulas de coração e implantes coronários, além de implantes odontológicos. Historicamente, muitas das ligas comerciais à base de cobalto são derivadas dos sistemas ternários cobalto-cromo-tungstênio e cobalto-cromo-molibdênio, investigado inicialmente por E. Haynes, no início do século XX. Muitas das propriedades das ligas à base de cobalto, vem de sua estrutura cristalográfica e da adição dos elementos como cromo, tungstênio e molibdênio. As ligas mais recentes levam em conta o controle do carbono e do silício (considerados impurezas nas primeiras ligas desenvolvidas). O teor de concentração do carbono e do tungstênio influenciam a quantidade e o tipo de carboneto formado durante a solidificação. A velocidade de resfriamento e pequenas mudanças na composição têm grande influência na formação desses carbonetos. A liga estudada neste trabalho é conhecida como CoCr L605; ela possui cerca de 0,1% de carbono e o carboneto predominante é o M₆C, importante para suas propriedades mecânicas, pois restringe o crescimento de grão durante o tratamento térmico e o trabalho mecânico.

Palavras-chave: Liga Co-Cr; Implantes médicos; Caracterização.

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF Co-Cr ALLOY FOR MEDICAL IMPLANTS

Abstract

Co-Cr alloy is commonly used in medical implants by its high mechanical strength, high corrosion resistance and non-magnetic behavior that promotes biocompatibility. Medical applications include prosthetic hip and knees, heart valves and coronary implants. Historically, many of the commercial alloys based on cobalt are derived from ternary systems cobalt-chromium-tungsten and cobalt-chromium-molybdenum, investigated by E. Haynes, in the early 20th century. Many properties of alloys based on cobalt depend on its crystal structure and the addition of elements such as chromium, tungsten and molybdenum. Most recent alloys take into account the control of carbon and silicon (considered impurities in former developed alloys). The concentration levels of carbon and tungsten influence the amount and type of carbides formed during solidification, the cooling rate and small changes in composition have a great influence on the carbides formation. The alloy studied in this work is known as CoCr L605; it has about 0.1% carbon and predominantly M₆C carbide that is important for its mechanical properties, restricting the grain growth during annealing and mechanical working.

Key words: Co-Cr alloys; Medical implants; Characterization.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Bacharel em Física. Dr.; Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), CNEN-SP.

³ Tecnologista. Mestrando em Tecnologia Nuclear, USP.

1 INTRODUÇÃO

O cobalto é um material criticamente estratégico devido suas aplicações na indústria de defesa. Ele é utilizado na fabricação de superligas resistentes a altas temperaturas, à corrosão e ao desgaste. Algumas das ligas de cobalto são biocompatíveis, o que possibilita a fabricação de dispositivos implantáveis.

Muitas das propriedades das ligas são devidas a natureza cristalográfica do cobalto, em particular sua resposta ao estado de tensão e aos efeitos das soluções sólidas com reforço de cromo, tungstênio e molibdênio.

Esse tipo de material é utilizado em aplicações de alta tecnologia como turbinas de avião, na indústria aeroespacial e na de energia, além de partes de sistemas de reatores na indústria nuclear. Em todas essas aplicações é preciso manter a integridade e a resistência mecânica em temperaturas elevadas.

As ligas de cobalto também são conhecidas pela resistência ao desgaste, estabilidade química e resistência à corrosão. A liga Co-Cr, estudada neste trabalho, é muito utilizada em implantes médicos, pois além da alta resistência mecânica e resistência à corrosão apresenta um comportamento não magnético que resultam em biocompatibilidade. As aplicações no ramo da medicina incluem próteses de quadril, joelhos, cotovelo, ombros, tornozelos, válvulas de coração, implantes coronários, além da utilização para implantes odontológicos.

Hoje em dia, estima-se que Implantes coronários do tipo *stent* atinjam mais de 1 milhão de pessoas. Esses dispositivos são implantados em artérias coronarianas para conter os efeitos da aterosclerose⁽¹⁾ e a maioria, dos que são implantados nos dias de hoje, é fabricada a partir de uma liga CoCr L605, portanto, o conhecimento prévio do comportamento desse material sob os mais diversos aspectos é fundamental, pois a maioria dos implantes são avaliados com base na sobrevivência das pessoas que o utilizam.⁽²⁾

Um *stent* ideal deveria ser resistente à corrosão, biocompatível e resistente a fadiga além de ser visível em raio-X. Ele deveria possuir um módulo de elasticidade infinito para não apresentar nenhuma deformação, e uma baixa tensão de escoamento, para permitir a expansão do *stent* em pressões aceitáveis e facilitar a clipagem do *stent* no balão (Figura 1). Tensões elevadas após a abertura ajudam a obter força radial suficiente com o mínimo possível de material, permitindo estruturas mais finas, o que aumenta a flexibilidade, navegabilidade e o acesso a veias pequenas.⁽³⁾

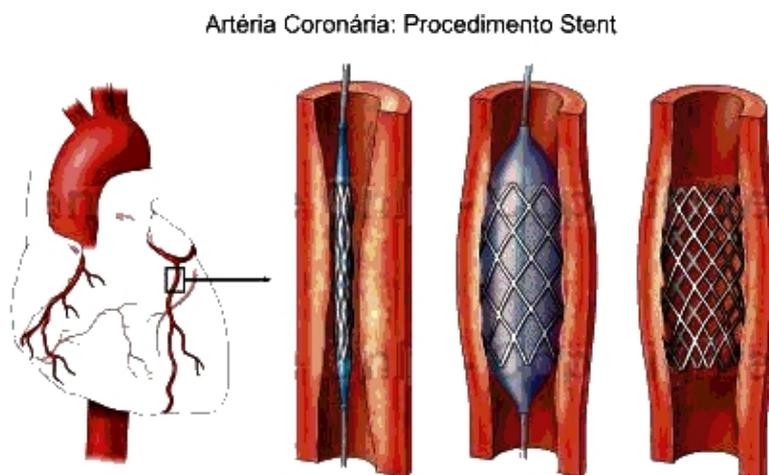


Figura1. Esquema de implante de *stent* em artéria coronária.⁽⁴⁾

O objetivo deste trabalho é caracterizar a super liga de CoCr (L605), utilizadas como matéria-prima na produção de implantes coronários do tipo *stent*. Amostras do material como recebido serão caracterizadas quanto as suas propriedades mecânicas, correlacionando esses resultados com sua microestrutura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi desenvolvido principalmente para implantes intravenosos, do tipo *stent*. A liga CoCr L605 (Tabela 1), é processada na forma de um tubo, que é trefilado por diversas vezes até atingir as dimensões apropriadas para a fabricação dos implantes. O tamanho de grão e a dureza da liga são parâmetros rigidamente determinados devido à influência da temperatura nesses valores.

Tabela 1. Composição química da Liga L605, segundo ASTM-F90⁽⁵⁾

Elemento	Composição (L605)	
	Mínimo	Máximo
Carbono	0.05	0.15
Manganês	1.00	2.00
Silício	...	0.40
Fósforo	...	0.040
Enxofre	...	0.030
Cromo	19.00	21.00
Níquel	9.00	11.00
Tungstênio	14.00	16.00
Ferro	...	3.00
Cobalto*	Balanço	Balanço

* Aproximadamente igual à diferença entre 100% e a soma da porcentagem dos outros elementos.

Na fabricação dos *stents*, o tubo pode ser cortado a laser em formas de zig-zag. Depois de cortado, os *stents* passam por uma decapagem ácida, tratamento térmico e polimento eletrolítico. Para verificar as propriedades do material básico utilizado, testes mecânicos foram realizados em tubos como recebidos, após diferentes tratamentos térmicos.

Os tubos de CoCr (L605) com dimensões de 1,8 mm de diâmetro e 0,1 mm de espessura, foram analisados mecanicamente após os seguintes tratamentos térmicos (Tabela 2).

Tabela 2. Tratamentos térmicos realizados nas amostras

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
Temperatura (°C)	1.150	1.175	1.175	1.200	1.200	1.220	1.250
Tempo (s)	1.800	420	600	240	420	120	240

Amostras de tubo foram observadas em microscopia óptica e amostras do material manufaturado como *stent* foram observadas em microscópio eletrônico de varredura.

3 RESULTADOS

O material como recebido, após ser trefilado para atingir as dimensões necessárias para a manufatura do *stent*, apresenta um tamanho médio de grão entre 9 segundos e 10 segundos a norma ASTM E112.⁽⁶⁾ Após testes mecânicos foi determinado que

seu limite de escoamento é de 592 MPa, seu limite de resistência é de 1.678 MPa e sua ductilidade é igual a 24%.

Após os tratamentos térmicos (Tabela 1), o valor médio de grão aumenta para 6 e as propriedades mecânicas encontradas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades mecânicas após tratamentos térmicos

Amostra	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Ductilidade (%)
T1	428	915	45
T2	442	1005	54
T3	431	904	42
T4	452	970	52
T5	438	965	53
T6	480	1055	59
T7	410	867	45

A microestrutura dos tubos é mostrada na micrografia óptica da Figura 2 e a amostra do material já processado como *stent* é mostrada em micrografia MEV na Figura 3.

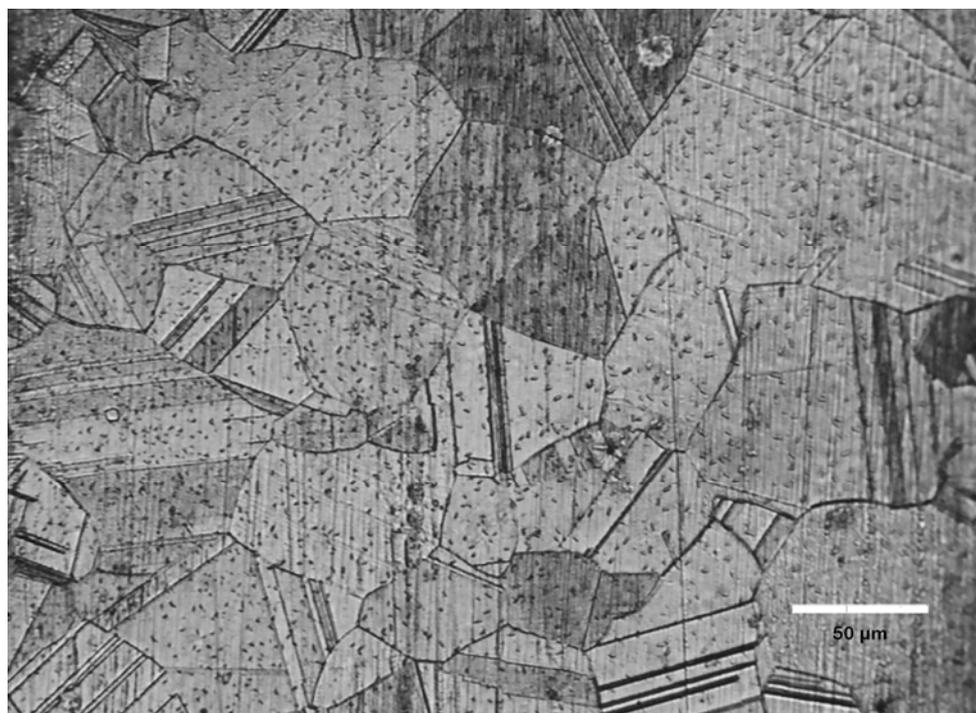


Figura 2. Micrografia óptica das amostras em tubo.

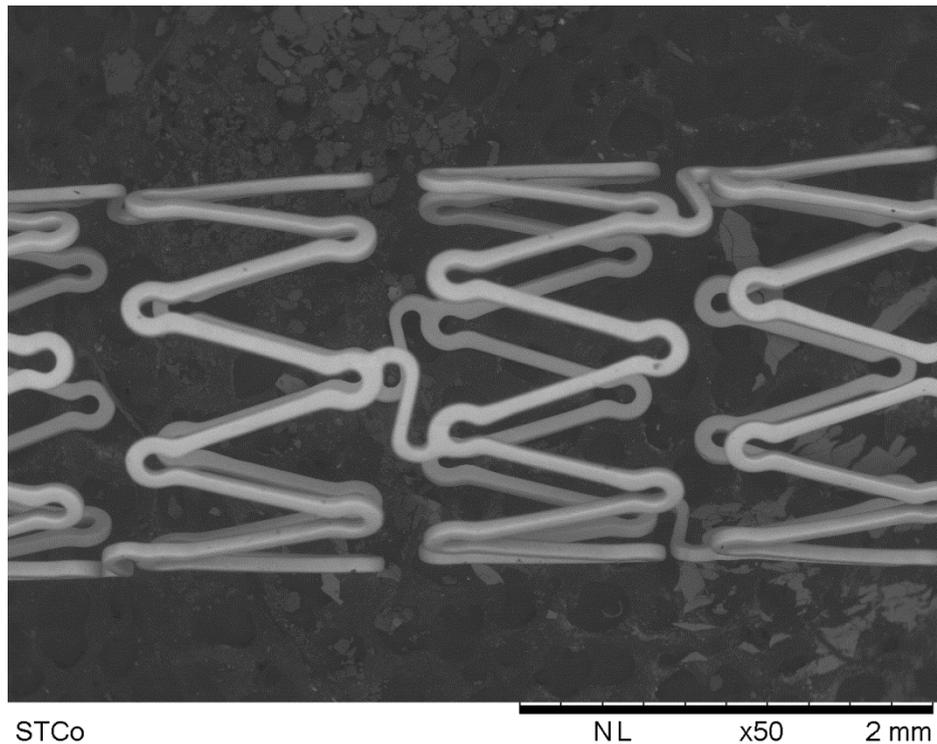


Figura 3. Micrografia MEV do implante médico *stent*.

4 DISCUSSÃO

Os resultados das propriedades mecânicas encontradas nas amostras em forma de tubo, após cada tratamento térmico, e da amostra como recebida são apresentados no gráfico da Figura 4, para facilitar as discussões.

A amostra como recebida apresenta níveis elevados de resistência mecânica (limites de resistência e de escoamento). Esses resultados são provenientes de materiais que passaram por processos de trefilação para a obtenção de tubos com dimensões específicas. Por seu alto grau de encruamento, as amostras são submetidas a tratamentos térmicos destinados a torná-las mais dúcteis (e menos resistentes) para a operação de corte posterior.

Observações metalográficas das amostras tratadas termicamente evidenciam uma quase ausência de precipitados na microestrutura do material, o que deve ter implicado no aumento do tamanho de grão encontrado, além do fato dos tratamentos térmicos terem sido realizados em temperaturas já próximas ao ponto de fusão da liga, o que certamente também contribuiu para o crescimento do grão da liga. Os efeitos dos precipitados e da dimensão do grão do material devem ser explorados em estudos futuros, pois são importantes para o entendimento das propriedades mecânicas da ligas a base de cobalto.⁽⁷⁾

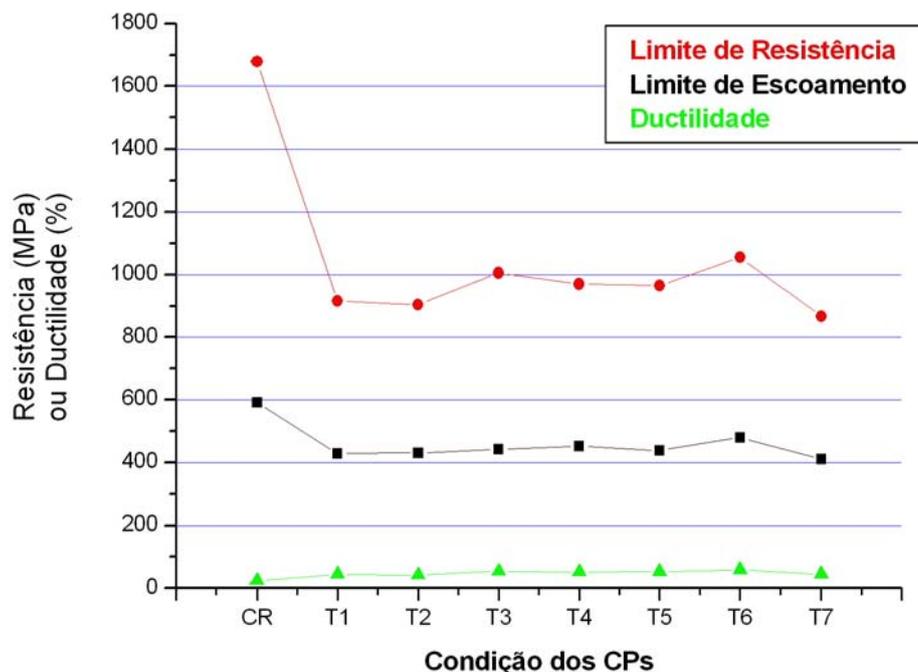


Figura 4. Propriedades mecânicas da liga L605 como recebida e após diferentes tratamentos térmicos.

5 CONCLUSÃO

O material como recebido apresenta uma elevada resistência mecânica (1.678 MPa) devido ao seu alto grau de encruamento, decorrente do processo de trefilação necessário para a obtenção das dimensões dos tubos para a confecção dos *Stents*. O tamanho de grão entre 9 e 10 determinado para essas amostras é responsável por essa grande resistência.

Os tratamentos térmicos realizados em temperaturas próximas a fusão, aumenta o tamanho de grão, diminuindo a resistência mecânica, facilitando a manipulação dos tubos para a confecção dos *stents*. Esses tratamentos térmicos também evitam os precipitados, dificultando corrosão do material utilizado para implantes médicos.

Agradecimento

Ao Dr. Spero Penha Morato, da empresa Innovatech pelo fornecimento das amostras utilizadas no trabalho.

REFERÊNCIAS

- MARREY, R. V; BURGERMEISTER, R.; GRISHABER, R. B.; RITCHIE, R. O. Fatigue and life prediction for cobalt-chromium stents: A fracture mechanics analysis. *Biomaterials*, v. 27, p. 1988-2000, mar. 2006.
- MARREY, R. V; BURGERMEISTER, R.; GRISHABER, R. B.; RITCHIE, R. O. Implant device design based on failure not survival: A damage-tolerant analysis of a cardiovascular stent. *MEDICAL DEVICE MATERIALS III*, 2004, Boston, Massachusetts.
- STINSON, J. S. Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy Stent and Stent-Graft. US Pat 5.891.191, Apr.6, 1999.

- 4 ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Coronary artery: insertion of a stent into a coronary artery. Disponível em:
<<http://www.britannica.com/EBchecked/media/106611/When-a-coronary-artery-becomes-narrowed-or-blocked-a-stent>> Acesso em: 11 mai. 2012.
- 5 ASTM-F90: Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R30605).
- 6 ASTM-E112: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- 7 HUANG, P. e LÓPEZ, H. F.; Strain Induced ϵ -Martensite in a Co-Cr-Mo alloy: Grain Size Effects. Materials Letters 39; p.244-248 (1999).