INTERCORR2008_017

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da viabilidade da adição de nióbio ao aço ISO 5832-9 aplicado em implantes ortopédicos

Ruth Flavia Vera Villamil Jaimes[1], Mónica Luisa Chaves de Andrade Afonso[2], Alexandre Sokolowski[3], Sizue Ota Rogero[4], Silvia Maria Leite Agostinho[5] e Celso Antonio Barbosa[6]

Abstract

The niobium effect on the electrochemical behavior of ISO 5832-9 stainless steel in MEM (minimum essential medium) was shown in a previous work by electrochemical impedance spectroscopy. Nb free ISO 5832-9 exhibits a different passivation behavior from the ones observed for the same steel with 0,28 % and 0,40% Nb. The objective of the present work was to study of the viability of the addition of Nb to ISO 5832-9 stainless steel using polarization curves SEM and EDS techniques. The mechanical properties were studied by traction experiments and the *in* vitro citotoxicity test was also performed. For both ISO 5832-9 stainless steel with and without Nb. The results have shown that both ISO 5832-9 without and with Nb do not present pitting corrosion in all the potential range studied, between E_{corr} and the transpassivation potential. The mechanical properties of the materials are in accordance with the specifications: the mechanical resistance levels, limit (σ_e) and traction resistance limit (σ_t) are above the values recommended by ASTM F1586 norm. It was verified that the studied steels do not present cytotoxic character. The results suggest that under the electrochemical, mechanical resistance and citotoxicity points of view, ISO 5832-9 with Nb and Nb free could be used as biomaterials in orthopedic implants.

Resumo

A procura de novos materiais metálicos, aplicados em implantes ortopédicos, se intensificou nos últimos anos, devido às diferentes falhas que os referidos materiais ainda apresentam e que são de natureza fisiológica (biocompatibilidade), mecânica (resistência) e química (corrosão). O emprego de aços inoxidáveis continua sendo realizado pela sua maior resistência mecânica e custo mais baixo, comparado aos outros materiais metálicos não ferrosos. O aço 5832-9, com 0,28% Nb é um dos materiais ferrosos recomendados, onde o nióbio, por formar carbetos, reduz a precipitação dos carbetos de cromo, conferindo ao aço

[1] PHD, Bacharel em Química, Professora Doutora da Faculdade de Ciências da Fundação Instituto Tecnológico de Osasco e da UniABC e Pesquisadora Colaboradora do LACIE, IQUSP.
[2] PHD, Bacharel em Química Tecnológica, Pesquisadora Colaboradora do LACIE, IQUSP.
[3] Mestre em Engenharia Metalúrgica, Eng. Químico, Centro de P & D – Villares Metals S.A.
[4] Mestre, Farmacêutica, Pesquisadora do Comissão Nacional de Energia Nuclear.
[5] PHD, Engenheira Química, Professora Associada e Pesquisadora do LACIE, IQUSP.
[6] Mestre, Engenheiro Metalúrgico, Gerente de P & D – Villares Metals S.A.

maior resistência à corrosão. Foi mostrado, anteriormente, o efeito do nióbio no comportamento eletroquímico do aço ISO 5832-9 em MEM (minimum essential medium) por impedância eletroquímica. O aço ISO 5832-9 sem Nb apresenta um mecanismo de passivação diferente dos observados para o mesmo aço com 0,28 % e 0,40% Nb. O objetivo deste trabalho foi dar continuidade aos estudos em MEM da viabilidade da adição de Nb ao aço inoxidável ISO 5832-9. Foram empregadas técnicas como curvas de polarização, MEV e EDS. Foram estudadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração, e feitos testes *in vitro* de citotoxicidade. O aço ISO 5832-9 com e sem nióbio não apresentou corrosão localizada em toda a faixa de potencial investigada, entre o E_{corr} e o potencial de transpassivação. Os materiais atenderam igualmente às especificações de propriedades mecânicas, apresentando níveis de resistência mecânica, limite de escoamento (σ_e) e limite de resistência à tração (σ_t) superiores aos recomendados pela norma ASTM F1586. Foi verificado que os aços estudados não apresentam caráter citotóxico. Os resultados sugerem sob o ponto de vista eletroquímico, de resistência mecânica e de citotoxicidade, que o aço ISO 5832-9 com e sem nióbio são fortes candidatos para serem utilizados como biomateriais em implantes ortopédicos.

Palavras-chave: aço inoxidável ISO 5832-9, corrosão, resistência mecânica, citotoxicidade, implantes ortopédicos.

Introdução

A procura de novos materiais metálicos, aplicados em implantes ortopédicos, tais como os aços inoxidáveis austeníticos, tem se intensificado nestes últimos anos. Este fato deve-se às diferentes falhas que os mesmos ainda apresentam e que são de natureza fisiológica (biocompatibilidade), mecânica (resistência) e química (corrosão).

O emprego de aços inoxidáveis em implantes ortopédicos continua sendo realizado por duas razões: sua maior resistência mecânica e seu custo mais baixo, quando comparado aos outros materiais não ferrosos. No Brasil o aço inoxidável atualmente empregado, o F138, em particular segue ainda as normas da década de 70 e não é atualmente o mais utilizado em paises do primeiro mundo. Foi desenvolvido pela empresa Villares Metals S.A. o aço inoxidável especial, ISO 5832-9, contendo, além de nitrogênio em pequena percentagem (que promove uma alta resistência à corrosão), teores de nióbio da ordem de 0 %, 0,28 % e 0,40 % Nb. A adição do nióbio à liga se dá com o objetivo de impedir a precipitação dos carbonetos de cromo, fato que implicaria na queda da resistência à corrosão do aço inoxidável. Estudos anteriores [2-5] em meios de NaCl 0,11 mol L^{-1} a 36,5 ^oC, e de NaCl 0,9 % a 40 ^oC e pH = 4. têm mostrado que o aço ISO 5832-9, com teor de nióbio da ordem de 0,28 %, se mostra mais resistente à corrosão do que os aços 316 L e F 138, tanto pelo valor do potencial de pite quanto pelo valor da grandeza da sua corrente passiva. Villamil et ali[8] verificaram que o aço ISO 5832-9 contendo 0,28 % nióbio é mais resistente à corrosão do que os aços ISO 5832-9 com 0,40 % nióbio e sem nióbio através de curvas de polarização em meio de NaCl 0,9 %. Neste mesmo estudo foi verificada ausência de corrosão localizada, mesmo em potenciais superiores aos da quebra da camada passiva, através da análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura. Padilha et ali [9] verificaram o efeito da adição do nióbio nas propriedades mecânicas no aço austenítico Fé-15% e Cr-15% Ni.

O objetivo deste trabalho foi dar continuidade aos estudos em MEM da viabilidade da adição de Nb ao aço inoxidável ISO 5832-9. Foram empregadas técnicas como curvas de polarização, MEV e EDS. Foram estudadas as propriedades mecânicas por ensaios de tração, e feitos testes *in vitro* de citotoxicidade.

1. MATERIAS E MÉTODOS

A composição química das amostras do aço inoxidável ISO 5832-9 estudadas sem e com nióbio em porcentagem em massa, encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química, em % em massa, do aço ISO 5832-9 com e sem nióbio.

Grade	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Composição de **Nb**			PRE
aço	0.015	0.33	4.09	20.70	9.94	2.50	0.320	0.014	0.005	0.00	0.28	0.40	29.0

As propriedades mecânicas foram determinadas através de ensaios de tração, conduzidos segundo norma ASTM F1586.

A Tabela 2 apresenta a composição da solução Eagle (*minimum essential medium*, MEM).

Tabela 2: Composição da solução Eagle.

Composição	Concentração / mol L^{-1}
NaCl	1.16×10^{-1}
KCl	5.36×10^{-3}
$CaCl_2$	1.80×10^{-3}
Na_2HPO_4	8.98×10^{-4}
KH_2PO_4	8.11×10^{-4}
$MgSO_4$	$2.38\text{-}2.62 \times 10^{-2}$
Aminoácidos	5.5×10^{-3}

Os eletrodos de trabalho consistiram em discos de aço de área geométrica igual a 0,363 cm^2 embutidos em teflon (PTFE), fixos a uma haste de latão, os quais foram previamente lixados com lixa comum de carbeto de silício (SiC), de granulometrias 300, 400 e 600, e lavados com água destilada e álcool etílico.

Nos ensaios de MEV/EDS o tratamento superficial se estendeu até um polimento com pasta de diamante (1μm), seguido de lavagem da superfície e limpeza com ultra-som. As amostras foram submetidas a um potencial situado 50 mV acima do potencial de elevação da corrente (E_{EC}), para garantir superfícies corroídas, durante 30 minutos no meio MEM.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando um esquema clássico de três eletrodos, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um eletrodo de platina com grande área como contra-eletrodo. A temperatura de trabalho foi de 37 ^{o}C. Nestes ensaios foi utilizado um potenciostato μAutolab tipo III/FRA2 acoplado a um microcomputador e ao analisador de impedância.

Os ensaios de citotoxicidade foram realizados de acordo com normas internacionais [10] e procedimento descrito em trabalhos anteriores [11-12]. Os extratos obtidos pela imersão das ligas metálicas em MEM foram diluídos em série e colocados em contato com células cultivadas em microplaca de 96 poços. A toxicidade foi verificada pelo método de

incorporação do corante vital vermelho neutro, medindo-se a densidade óptica no final do ensaio, em espectrofotômetro leitor de ELISA em 540nm. Na mesma placa foram testados um controle positivo (solução de fenol 0,02%), um controle negativo (placas de Ti) e um controle de células (corresponde 100% de viabilidade). A porcentagem de viabilidade celular foi calculada em relação ao controle de células.

2 - RESULDADOS E CONCLUSÕES

A Tabela 3 apresenta a resistência mecânica dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 com e sem nióbio. Os materiais atenderam igualmente às especificações de propriedades mecânicas, apresentando níveis de resistência mecânica, limite de escoamento (σ_e) e limite de resistência à tração (σ_t) superiores aos recomendados pela norma ASTM F1586. Verifica-se que os aços ISO 5832-9 com e sem nióbio apresentam alta resistência mecânica.

Tabela 3: Resistência mecânica dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 com e sem nióbio.

Aço ISO 5832-9	Resistência Mecânica		
	se (Ys)	Mpa	st (UTS)
0.0%Nb	418	766	48
0.28%Nb	501	820	42
0.40%Nb	487	813	42
Limites mínimos Pela Norma	430	740	35

As Figuras 1(a) e 1(b) apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica a 1 mVs^{-1} do aços inoxidáveis ISO 5832-9 em solução MEM. As curvas mostram que este material se encontra passivado no Ecorr, e que a região passiva apresenta uma extensão, em potencial, da ordem de 1300 mV. O que se tem a destacar é que os valores de potencial de elevação da corrente são os mesmos para os aços contendo nióbio, da ordem de 1200 mV/ECS, e de 1300 mV/ ECS para o aço sem nióbio. As diferenças são melhor observadas na Figura 1 (b) onde se nota, que o valor da densidade de corrente de passivação (j_{pass}) é no máximo cerca de décimos de microamperes na região passiva para os três aços estudados. Verifica-se ainda que o aço com 0,28% Nb apresenta menores valores de j na região de passivação e uma densidade de corrente mais dependente do potencial.

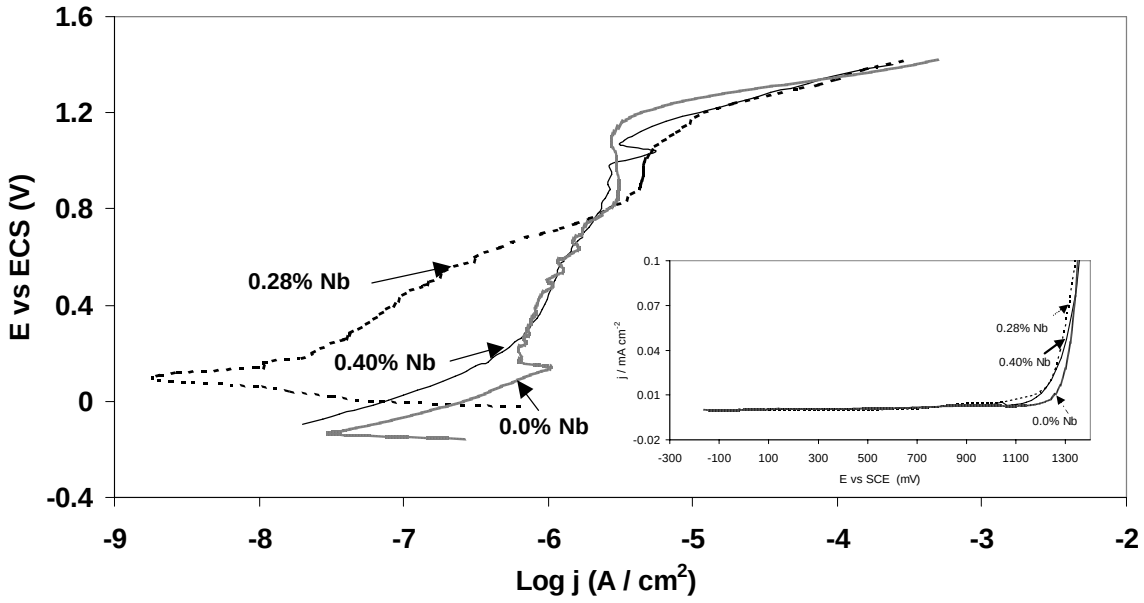

Figura 1. Curvas de polarização anódica potenciodinâmica do aço inoxidável ISO 5832-9 em solução MEM. a 37ºC. ν = 1 mV s^{-1}.

A Figura 2 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do aço inoxidável ISO 5832-9 com e sem nióbio. Superfície polida (Figuras 2(a), 2(b) e 2(c)) e após ataque eletroquímico (Figuras 2(d), 2(e) e 2(f)) em meio de MEM.

As análises por MEV e EDS confirmam a ausência de corrosão por pite para o aço inoxidável ISO 5832-9 sem nióbio e com 0,40 % de nióbio, porem, no caso do aço ISO 5832-9 com 0,28 % de nióbio é observado um comportamento diferente, onde foi detectada corrosão localizada.

A análise por EDS (Tabela 4), mostra os valores da composição química superfície do aço inoxidável ISO 5832-9 com e sem nióbio. Observa-se na superfície apenas polida do aço sem nióbio, na região 1, teores altos de oxigênio e alumínio sugerindo inclusões de óxidos ou hidróxidos. Na presença de MEM, após ataque eletroquímico, observa-se que estas inclusões são dissolvidas. Verifica-se que os aços ISO 5832-9 sem nióbio e com 0,40 % Nb, não ocorre corrosão localizada, unicamente mostra uma corrosão generalizada em ambos os meios. É interessante notar que as imagens (Figura 2(b) e 2 (e)) por elétrons retroespalhados sugerem a presença de óxidos na região 1 da superfície do aço ISO 5832-9 com 0,28 % Nb e a presença de pequenas quantidades de cloreto e oxigênio no entorno das inclusões após ataque eletroquímico (borda nas imagens da Figura 2 (e)). Vê-se também nas mesmas imagens a presença de uma região escura em volta da região da corrosão localizada entre a borda e a matriz. Estes resultados sugerem a presença de produtos de corrosão. Os resultados por MEV são confirmados pela análise quantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As análises por MEV e EDS confirmam a ausência de corrosão por pite para o aço inoxidável ISO 5832-9 sem nióbio e com 0,40 % de nióbio, porem, no caso do aço ISO 5832-9 com 0,28 % de nióbio é observado um comportamento diferente, onde foi detectada corrosão localizada.

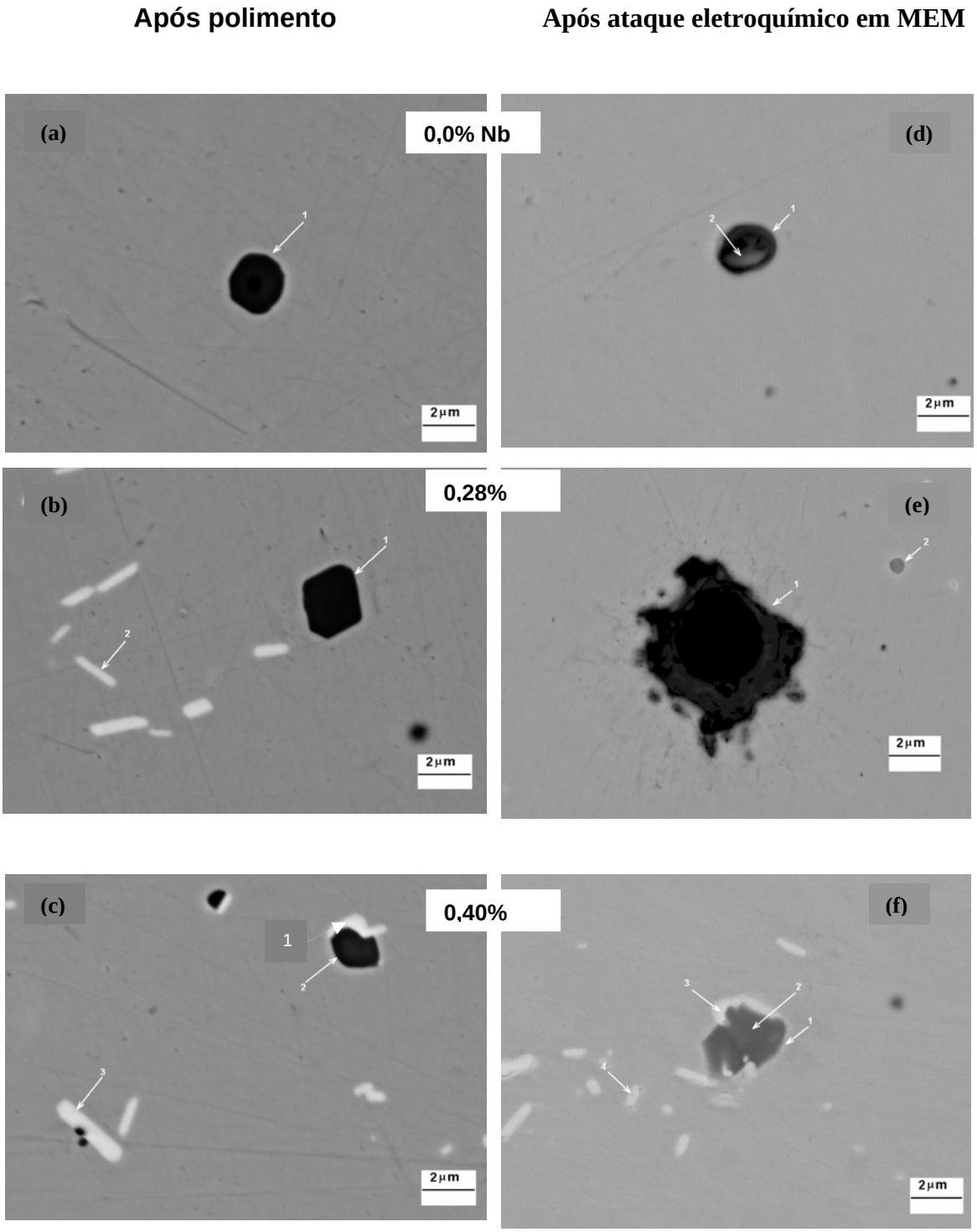

Figure 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) do aço inoxidável ISO 5832-9 com e sem nióbio. Superfície polida (Figuras 2(a),2(b) e 2(c)) e após ataque eletroquímico (Figuras 2(d), 2(e) e 2(f)) em meio de MEM.

Tabela 4. Análise semi-quantitativa (EDS) da superfície do aço inoxidável ISO 5832-9 com e sem nióbio da superfície polida e previamente submetido a um potencial situado 50 mV acima do potencial de elevação da corrente durante 15 minutos em meio MEM. T = 37ºC.

	After polisment									After attack in MEM									
	0,0% Nb		0,28%Nb			0,40% Nb				0,0% Nb			0,28% Nb			0,40% Nb			
	1	2	bulk	1	2	bulk	1	2	3	bulk	1	2	bulk	1	2	bulk	1	2	3
Cr	19.15	13.33	22.94	20.53	38.95	22.18	18.87	4.76	39.19	20.32	18.98	11.27	20.11	21.00	20.12	20.35	19.81	32.40	27.10
Mn	12.64	27.72	4.47	12.27	2.26	3.82	14.16	42.0	1.62	4.05	6.43	34.05	4.01	4.11	3.39	4.63	4.25	17.62	2.36
Ni	0.21	3.63	9.26	0.17	1.93	8.93	0.11	0.20	1.47	9.35	10.23	3.60	10.08	10.71	9.99	9.23	9.22	1.57	3.39
Nb	-	-	0.07*	0.02*	35.63	0.10	0.00	0.00	40.47	0.00	0.30	0.22	0.42	-	3.13	0.80	0.49	4.07	32.14
Si	0.99	0.00	0.55	-	0.25*	0.75	0.35	0.14	0.00	0.35	0.22	0.00	0.34	0.28	0.14	0.43	0.27	0.08	0.00
S	1.45	26.65	-	-	-	0.00	0.05	40.96	0.00	0.00	1.15	16.31	-	0.25	-	0.26	0.27	0.00	0.00
Mo	0.00	0.00	1.70	-	-	1.54	0.00	0.00	0.00	1.84	2.29	7.30	2.24	1.37	2.34	1.78	1.73	1.17	3.78
O	60.71	0.00	-	61.72	-	0.00	64.34	8.37	0.00	2.49	4.15	0.91	3.05	1.83	4.88	1.78	6.27	30.69	3.78
Al	2.17	0.00	-	3.04	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.11	0.18	0.12	0.15	0.08	0.00	0.00	1.66	0.17
Ti	0.78	0.00	-	1.15	-	0.00	0.95	0.06	0.29	0.00	0.00	0.11	-	-	-	0.04	0.00	1.48	0.12
V	-	-	-	-	0.65	0.03	0.14	0.01	0.87	0.13	0.03	0.00	-	-	0.10	0.16	0.14	0.23	0.37
Cl	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.16	0.22	0.10	0.15	0.01	0.16	0.26
Mg	-	-	-			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.22	-	0.06	0.07	0.80	0.00	0.00
Ca	-	-				0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.11	0.02	0.02	0.07	0.15	0.49	0.00	0.06
P	-	-				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	.016	0.05	-	-	0.05	0.47	0.06	0.00
Fe	1.9	28.67	61.02	0.99	20.34	62.65	0,98	3.01	16.09	61.07	55.82	25.66	59.18	60.06	55.60	59.74	55.78	8.79	26.48

A Tabela 5 apresenta os resultados das amostras dos aços no ensaio *in vitro de* citotoxicidade e projetando-se em gráfico foram obtidas as curvas de viabilidade celular das amostras em teste (Fig.3). Os aços ISO 5832-9, contendo ou não o nióbio, apresentaram comportamentos semelhantes ao controle negativo, todas as curvas de viabilidade celular estão acima da linha do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$), ou seja, não mostraram citotoxicidade em nenhuma das concentrações como verificado na Fig.3. Neste ensaio somente o controle positivo apresentou citotoxicidade com $IC_{50\%}$ de 38, significando que a solução de fenol utilizada (0,02%), na diluição de 38% provocou a morte de 50% da população celular no ensaio. Portanto, é possível afirmar que os aços inoxidáveis estudados não causam morte ou prejuízo às células, sendo caracterizados como não tóxicos.

Tabela 5. Resultados da porcentagem da viabilidade celular das amostras do aço inoxidável ISO 5832-9 com e sem nióbio no ensaio de citotoxicidade.

Concentração do Extrato (%)	% viabilidade celular ± coeficiente de variação				
	Control Negativo	Control Positivo	0,0% Nb	0,28% Nb	0,40% Nb
100	97 ± 16	0 ± 0	104 ± 8	135 ± 4	102 ± 6
50	127 ± 15	30 ± 9	71 ± 5	110 ± 5	77 ± 17
25	116 ± 10	71 ± 10	64 ± 9	94 ± 16	98 ± 11
12,5	111 ± 4	99 ± 9	76 ± 6	85 ± 3	92 ± 19
6,25	108 ± 12	94 ± 3	76 ± 6	81 ± 2	82 ± 7

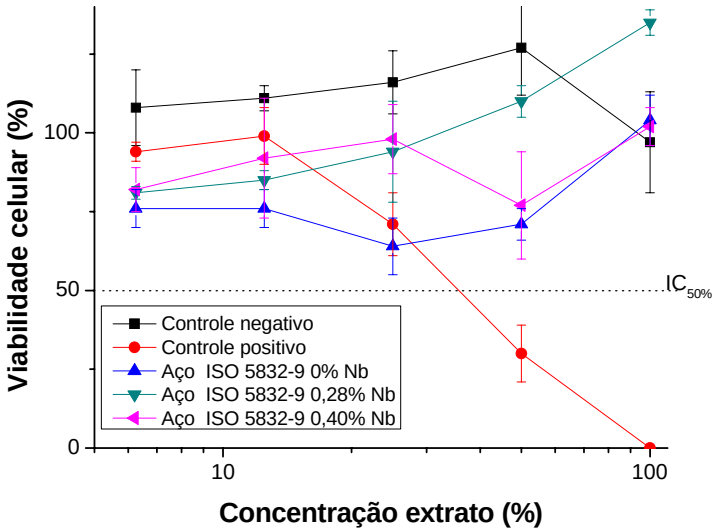

Figura 3. Curvas de viabilidade celular do aço inoxidável ISO 5832-9 contendo ou não Nióbio no Ensaio de Citotoxicidade pelo método de incorporação do vermelho neutro

Estes resultados prévios sugerem que, sob o ponto de vista eletroquímico, de resistência mecânica e de citotoxicidade, os aços ISO 5832-9, são fortes candidatos para serem utilizados como biomateriais em implantes ortopédicos, embora, os resultados tenham revelado corrosão localizada em torno das inclusões para o aço ISO 5832-9, com 0,28 % de nióbio.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados sugerem, sob o ponto de vista eletroquímico, de resistência mecânica e de citotoxicidade, que os aços ISO 5832-9 contendo ou não o nióbio, apresentaram propriedades adequadas para serem utilizados como biomateriais na confecção de implantes ortopédicos.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa e auxílios concedidos.

Referências bibliográficas

1. RECLARU L. Comparative corrosion study of “Ni-free” austenitic stainless steels in view of medical applications. **Acta Biomaterials**, 2, 433-444, 2006.
2. OROZCO, C.P.O., ALONSO-FALLEROS, N., TSCHIPTSCHIN, A. P. Estudo da resistência à corrosão dos diferentes tipos de aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos, **58° Congresso Anual da ABM**, Rio de Janeiro, 2003.
3. VILLAMIL, R. F. V., DE ANDRADE, A. H. P., BARBOSA, C. A., SOKOLOWSKI A., AND AGOSTINHO, S. M. L. Comparative electrochemical studies of ISO 5832-9 and F 138 stainless steels in sodium chloride, pH = 4.0 medium. *ASTM STP 1438* G. L. Winters and M. J. Nutt, Eds., **Americam Society for Testing and Materials**, West Conshohocken, PA, 2003.
4. VILLAMIL, R.F.V., VELASQUEZ, A.E., AGOSTINHO, S.M.L. Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 em meio de NaCl 0,11 mol L^{-1} por impedância eletroquímica. **XXIII Congresso Brasileiro de Corrosão** (ABRACO)**,** Florianópolis, 2003.
5. VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., SAYEG I.J., JOAQUIM A.C. E AGOSTINHO, S. M.L. Aços inoxidáveis aplicados em implantes ortopédicos: resistência à corrosão por pite do aço ISO 5832-9 em meio de soluções Ringer e Ringer Lactato. **XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, CBECIMAT, Natal, 2003.
6. VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., PANOSSIAN, Z., MELO, H. G. e AGOSTINHO, S. M.L. Emprego da impedância eletroquímica na caracterização de filmes passivos formados sobre o aço ISO 5832-9 em meio de NaCl 0,11 mol L^{-1}. **59º Congresso Anual da ABM**, São Paulo, Brasil.
7. VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., *SOKOLOWSKI, A.,* AGOSTINHO, S. M.L. Estudo comparativo dos aços inoxidáveis ISO 5832-9 e F138 aplicados em implantes ortopédicos, em meio de solução fisiológica. VII Seminário Brasileiro do aço inoxidável, São Paulo, 2004.
8. VILLAMIL, R. F. V., BARBOSA, C. A., SOKOLOWAKI, A., AGOSTINHO, S. M. L. The effect of niobium on the electrochemical behaviour of ISO 5832-9 SS under simulated

physiological conditions. **54Th Annual Meeting of the International Society of electrochemistry** (ISE), August 31 – September 5, 2003, São Pedro, SP, Brazil.

9. PADILHA, A.F. Microstructures and mechanical properties of Fe-15% Cr-15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submited to various processinf stages. **Materials Processing Technology**, 170, 89-96, 2005.
10. ISO 10993-5, 1992. International standard: Biological Evaluation of Medical Devices – Part 5: Tests for Cytotoxicity: *in vitro* methods.
11. ROGERO, S.O.; LUGÃO, A.B.; IKEDA, T.I.; CRUZ, A.S. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. **Mater. Res.** v. 6, n. 3, p. 317-320, 2003.
12. OSSA, C.P.O.; ROGERO, S.O.; TSCHIPTSCHIN, A.P. Cytotoxicity study of plasma-sprayed hydroxyapatite coating on high nitrogen austenitic stainless steels. **J Mater Sci: Mater Med,** Springer Netherlands, v. 17 (11), p. 1095-1100, 2006.