

INFLUÊNCIA DE PRECIPITADOS DE TUNGSTÊNIO NO ELETROPOLIMENTO DE STENTS DE CoCr (L605)¹

Diógenes Cordeiro de Souza Neto²
Arnaldo Homobono Paes de Andrade³
Raquel Lobo⁴

Resumo

A liga de Co-Cr, L605, é bastante utilizada para a confecção de implantes em diversas áreas, implantes ósseos, implantes coronários, entre outros. Para implantes coronários onde biologicamente é necessário que não haja crescimento de tecido no mesmo, a superfície ideal é a mais lisa possível, pois uma superfície rugosa tende a criar condições para crescimento de células, o que pode ser desejável em casos onde se deseja ósseointegração, mas no caso de implantes intravenosos tal crescimento representa uma falha no seu desempenho. Utilizando o eletropolimento que consiste em alisar a superfície da amostra através de um processo eletroquímico, estudou-se neste trabalho os efeitos da presença destes precipitados com relação à superfície eletropolida do material. Foram usadas amostras tratadas termicamente sob vácuo na temperatura de 1175°C por cerca de 7 minutos, procedimento que promove a redução no número e o crescimento do tamanho dos precipitados; as amostras foram eletropolidas e em seguida analisadas por microscopia de força atômica, técnica que permitiu constatar que o processo de eletropolimento não remove material do precipitado como faz com o restante da matriz e em torno do precipitado, um poço é formado sugerindo que há acúmulo de tensões elétricas nessas regiões durante o processo eletrolítico. Os mesmos precipitados foram então analisados por microscopia de força elétrica, técnica que permitiu constatar que o precipitado não conduz eletricidade, o que explica em parte as observações anteriores.

Palavras-chave: Precipitados; Tungstenio; Eletropolimento; Stents; Liga CoCr.

INFLUENCE OF TUNGSTEN PRECIPITATE ON CoCr (L605) ELECTROPOLISHING

Abstract

The L605 CoCr alloy is widely used for making implants in several areas like implants for bone, artery coronary, among others. Implants for coronary it is necessary that tissue growth have to be suppressed, the optimum surface is smooth as possible, since a rough surface tends to create conditions for cell growth which may be desirable in cases where it is desired osseointegration but if those artery implants causes cell growth it represents a flaw in his performance. Using the electropolishing process which consists in smoothing the sample surface through an electrolytic process, we studied the effects of the presence of these precipitates relative to the surface of electropolished material. Samples annealed under vacuum at a temperature of 1175 ° C for 7 minutes, a procedure where there is reduction in number and growth in size of the precipitates, and electropolished samples were analyzed by the atomic force microscopy, revealing a methodology that when material removal by electropolishing reaches a precipitate, the precipitate material is not removed by the electrolytic process as the rest of the material and surrounding the precipitate, a pit is formed suggesting that there is accumulation of electric voltages in these regions during the electrolytic process. The same precipitates were analyzed by electric force microscopy technique that found that the precipitate does not conduct electricity which explains in part why it is not subject to electropolishing and a pit is formed around it.

Keywords: Precipitates; Tungsten; Electropolishing; Stents; CoCr alloy.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Tecnólogo. Mestrando do Programa de Pós-Graduação do IPEN-USP. São Paulo, SP, Brasil.

³ Dr. Engenharia dos materiais. Sócio da ABM., Dr. Pesquisador do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, SP, Brasil.

⁴ Dr. Tecnologia Nuclear. Dr. Pesquisadora do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A liga L605 (Haynes 25) possui muitos usos em temperaturas elevadas por conta de sua resistência mecânica nessas condições, fabricabilidade, soldabilidade, etc. Entretanto, esta liga tem uma tendência a se tornar frágil após ser exposta por períodos prolongados à altas temperaturas.⁽¹⁾ Entre as várias ligas de cobalto-cromo, a L605 (ASTM F90), é a que possui maiores módulo elástico e densidade, e desse modo tem ganho grande aceitação para aplicações em *stent*.

A presença de inúmeros precipitados na superfície de *stents* comerciais de cobalto-cromo, é evidenciada na Figura 1. A influência destas partículas nas propriedades do *stent* não tem sido muito explorada e documentada, mas são geralmente consideradas indesejadas. Estes precipitados têm influência na superfície do produto final e podem afetar a adesão ao balão.⁽²⁾

Existe também o fato de que a presença destes precipitados na superfície faz com que as regiões adjacentes fiquem mais suscetíveis à corrosão,⁽³⁾ o que além de fragilizar a parte da estrutura onde se encontra e no caso de implantes coronários, pode aumentar as chances de reestenose o que significa a falha do implante.

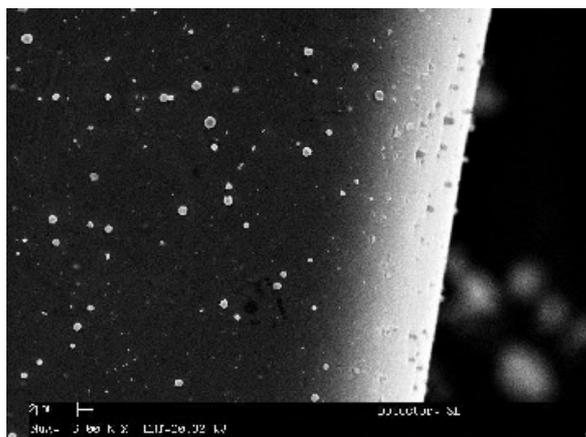


Figura 1. Observação por microscopia eletrônica de varredura de precipitados em um *stent* comercial de CoCr(L605) após eletropolimento.

Um *stent* ideal deve ser resistente à corrosão, biocompatível e resistente a fadiga além de ser visível em raio-X. Ele deve ainda possuir um elevado módulo de elasticidade (quase infinito) para não apresentar nenhuma deformação elástica, e um baixo limite de escoamento, para permitir a expansão do *stent* em pressões aceitáveis e facilitar a clipagem do *stent* no balão⁽⁴⁾ (Figura 2). Tensões elevadas após a abertura ajudam a obter força radial suficiente com o mínimo possível de área transversal do material, permitindo estruturas mais finas, o que aumenta a flexibilidade, navegabilidade e o acesso a veias pequenas.⁽⁵⁾



Figura 2. Exemplo de stent crimpado em balão a esquerda, balão expandido no centro e stent após expansão do balão a direita.⁽⁶⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

A liga CoCr L605 utilizada neste trabalho (Tabela 1), é processada na forma de um tubo, que é trefilado em diversos passos até atingir as dimensões apropriadas para a fabricação dos implantes intravenosos.

Tabela 1. Composição Química da Liga L605, segundo ASTM-F90

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

Na fabricação do implante, o tubo é recortado a laser tornando o material mais parecido com uma grade com fechamento circular. Após o corte, esta grade passa por uma decapagem ácida e em seguida por tratamento térmico (Figura 3), com o objetivo de alcançar algumas propriedades mecânicas desejadas tais como ductilidade e alto módulo de elasticidade.



Figura 3. Exemplo de curva de Tratamento Térmico a 1175°C.

Após o tratamento térmico, o material passa por mais uma decapagem ácida, por um tempo inferior à primeira para prepará-lo para o eletro-polimento, processo este que deve alisar sua superfície quebrando todos os cantos vivos.

O eletropolimento (Figura 4) consiste de polarizar anodicamente o *stent*, em uma célula eletrolítica específica para este fim, e está baseado em dois princípios:

- *brilho anódico*: supressão do efeito da microestrutura na taxa de dissolução;
- *nivelamento anódico*: diferença na taxa de dissolução entre picos e vales.

Ao aplicar a tensão elétrica entre o *stent* e o eletrodo dentro da célula contendo o eletrólito, forma-se um filme na superfície do material; este filme deposita-se preferencialmente nos vales, ao mesmo tempo que libera ions para a solução com a formação do filme. Nos picos a liberação de ions é mais rápida do que nos vales provocando uma tendência de as superfícies se alinharem.

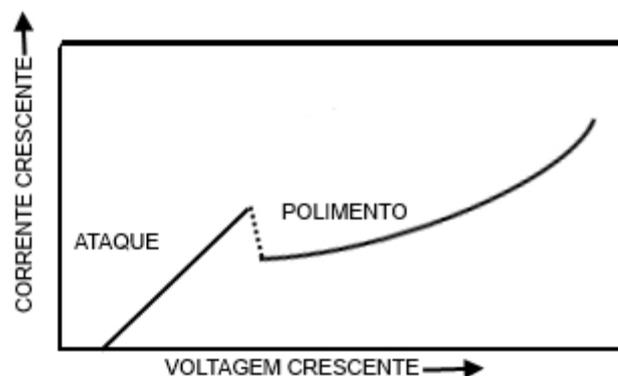


Figura 4. Curva típica de Tensão x Corrente para um sistema de eletropolimento.

A amostra analisada, passou por uma sequência de preparação, (corte, decapagem, tratamento térmico e eletro-polimento). Ao analisar a superfície da amostra, que a princípio deveria estar completamente lisa, era possível ver pontos brancos e algumas hipóteses foram feitas com relação à presença destes pontos.

- A primeira foi de que a solução de eletro-polimento não fosse adequada ao material, e por isso poderia conduzir a artefatos indesejáveis. Esta hipótese foi descartada comparando-se diferentes lotes de matéria prima eletro-polidas com a mesma solução, onde algumas amostras apresentavam mais pontos do que outras.
- A segunda hipótese foi de sujeira presente no ambiente que estaria contaminando a amostra; foram tomadas providências para que esta

possibilidade fosse reduzida ao máximo, trabalhando em um ambiente mais limpo, usando luvas que não soltam poeira, aventais e uma limpeza detalhada das bancadas onde o *stent* e a solução são manipulados.

- A terceira hipótese levantada, com base na literatura, foi que os pontos brancos eram precipitados de tungstênio presentes no volume do material.

3 RESULTADOS

Uma amostra foi preparada para ensaio metalográfico (Figura 5), mas ao invés de utilizar-se de microscópio óptico, o microscópio eletrônico de varredura foi utilizado, o qual pela técnica de EDX identificou pontos que se destacavam na imagem e com a análise de EDX verificou-se que eram ricos em tungstênio (Figuras 6 e 7).

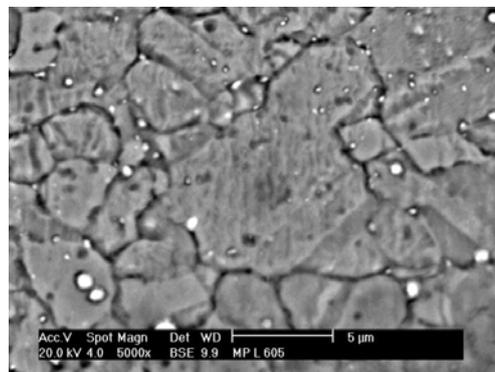


Figura 5. Amostra de CoCr L605.

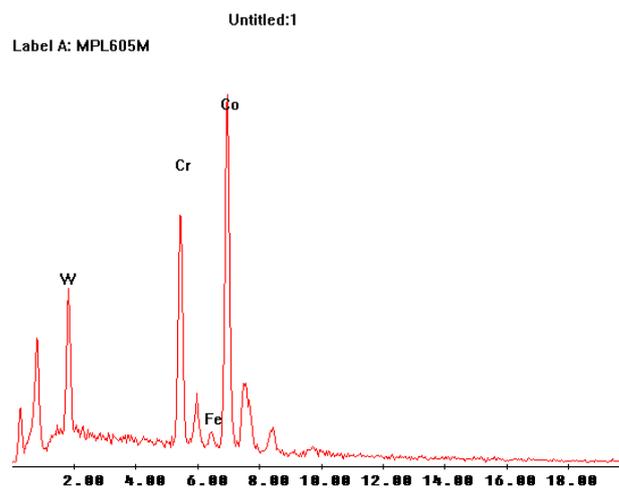


Figura 6. EDX medido na matriz da amostra de matéria prima.

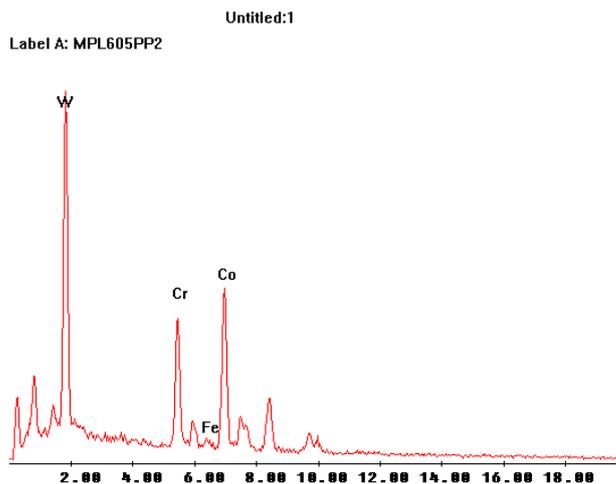


Figura 7. EDX medido no precipitado da amostra de matéria prima.

Na mesma amostra eletropolida, resolveu-se fazer uma análise utilizando-se as técnicas de microscopia de força atômica combinada com microscopia de força elétrica uma vez que o equipamento permite que sejam geradas imagens de força atômica e força elétrica ao mesmo tempo, preservando assim a referência de posição de onde a imagem foi tirada (Figura 8).

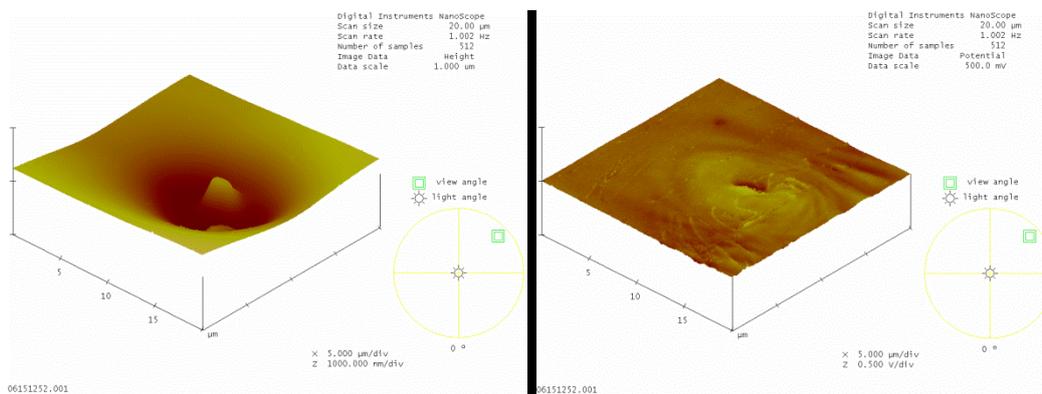


Figura 8. Imagem em 3d da topografia à esquerda e imagem de força elétrica a direita.

Analisando-se as imagens pode-se observar que em torno do precipitado, que se destaca ao centro, forma-se um vale, e na região onde se encontra o precipitado obtém-se uma leitura de força elétrica menor no precipitado, indicando que não há condução de corrente elétrica nesta região.

4 DISCUSSÃO

Os resultados mostram o mecanismo pelo qual os precipitados influenciam no eletropolimento, impedindo que a peça fique totalmente plana após o mesmo, criando uma região de acúmulo de tensão onde o polimento retira mais material nas regiões adjacentes ao precipitado. Estas diferenças de topografia e principalmente de carga elétrica, podem prejudicar o desempenho do implante, uma vez que pontos onde existem diferenças de potencial são passíveis de ocorrer corrosão ou acúmulo de material indesejado, o que prejudicaria o desempenho biocompatível do *stent*.

É possível eliminar a presença dos carbonetos de tungstênio, fazendo um tratamento térmico mais longo e/ou com temperatura mais elevada, no entanto a presença dos precipitados estão ligados à alta ductilidade do material⁽⁷⁾, e caso os grãos fiquem muito grandes o *stent* fica suscetível à quebra por fadiga, o que pode gerar calcificação⁽⁸⁾ e consequente estreitamento da artéria.

5 CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou que a presença de precipitados de tungstênio provoca uma alteração na dinâmica eletrônica durante o eletropolimento. Por ser um isolante elétrico, impedindo que se consiga uma superfície totalmente plana. Os efeitos práticos no que diz respeito à biocompatibilidade ainda necessitam de investigação mais profunda, mas os experimentos evidenciaram que existe uma diferença de potencial elétrico no entorno do precipitado o que representa uma região propícia a sofrer corrosão.

Não foram feitos testes específicos com relação ao efeito do precipitado quanto à resistência à corrosão do material ou mesmo seus efeitos no que diz respeito à biocompatibilidade, são necessários experimentos específicos para evidenciar o efeito dos precipitados nos *stents* implantados.

Agradecimentos

Agradecemos ao laboratório de filmes finos do Instituto de Física da USP, pela microscopia de força atômica . Fapesp proc. 95/5651-0

Agradecemos ao Dr. Spero Penha morato pela disponibilização do laser de corte e do laboratório de eletropolimento necessários para a confecção das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 GARY D. SANDROCK; RICHARD L. ASHBROOK; AND JOHN C. FRECHE. Effect of silicon and iron content on embrittlement of a cobalt-base alloy (L-605). Lewis Research Center Cleveland, Ohio SEPTEMBER 1965.
- 2 P. PONCIN; B. GRUEZ, P. MISSILLIER; P. COMTE-GAZ. L605 precipitates and their effects on stent applications. Proceedings of the materials & Processes for Medical Devices Conference, Boston Massachusetts, USA , november 2005.
- 3 HALLIE E. PLACKO; STANLEY A. BROWN†; JOE H. PAYER. Effects of microstructure on the corrosion behavior of CoCr porous coatings on orthopedic implants. © 1998 John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-9304/98/020292-08.
- 4 P. PONCIN, J. PROFT. Stent Tubing: Understanding the Desired Attributes, Materials & Processes for Medical Devices, 8-10 September 2003
- 5 STINSON, J. S. Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy Stent and Stent-Graft. US Pat.5.891.191, Apr.6, 1999.
- 6 ALVIMEDICA. Stent coronaire avec applicateur (en cobalt chrome), <<http://www.medicalexpo.fr/prod/alvimedica/Stents-coronaires-avec-applicateurs-en-cobalt-chrome-77766-469388.html>>, acessado em 28/03/2013 .
- 7 J.R. DAVIS. ASM Speciality Handbook, Nickel, Cobalt, and Their Alloys. ASM International, Pg 350.
- 8 DINA O. HALWANI, PETER G. ANDERSON, BRIGITTA C. BROTT, ANDREAS S. ANAYIOTOS, JACK E. LEMONS. The role of vascular calcification in inducing fatigue and fracture of coronary Stents, Journal of biomedical materials research b: applied biomaterials, jan 2012 vol 100b, issue 1.