

Indagine sulla corrosione di leghe di magnesio per impianti biomedici riassorbibili

L. Nani, M. Cabrini, A. Carrozza, S. Lorenzi, H. Gerengi, L. Gritti, T. Persico, T. Pastore

Lo scopo del presente lavoro è la valutazione delle velocità di perdita di massa di due leghe di magnesio e terre rare, nello specifico WE43B ed EV31A, in confronto con il magnesio commercialmente puro. Il crescente interesse per le leghe di magnesio nel settore dei mezzi di osteosintesi biorassorbibili è dovuto al fatto che soddisfano contemporaneamente le esigenze di biocompatibilità e di prestazioni meccaniche superiori rispetto ai polimeri biodegradabili. Sono state effettuate prove di perdita di peso per diversi tempi di esposizione in soluzione isotonica (0,9% NaCl) aerata a 37 °C. I risultati ottenuti hanno evidenziato un'eccellente resistenza a corrosione della lega WE43B rispetto agli altri materiali analizzati. Diversamente la lega EV31A, pur mostrando delle perdite di peso inferiori al magnesio commercialmente puro, presenta numerosi attacchi localizzati. La lega WE43B ha una velocità di dissoluzione costante nel tempo di esposizione, mentre la lega EV31A e il magnesio commercialmente puro presentano una velocità di corrosione che diminuisce nel tempo a causa dell'alcalinizzazione della soluzione e della deposizione di uno spesso strato di prodotti di corrosione.

PAROLE CHIAVE: MAGNESIO, LEGHE DI MAGNESIO, CORROSIONE, MEZZI DI OSTEOSINTESI BIORASSORBIBILI

INTRODUZIONE

I mezzi di osteosintesi sono generalmente realizzati in lega di titanio o acciaio inossidabile [1] [2]; spesso tali dispositivi necessitano di essere rimossi chirurgicamente per il rischio di infiammazioni croniche, interferenze con le radiografie e la radioterapia, stress-shielding e rilascio di ioni metallici nei tessuti molli, nei linfonodi, nel fegato e nei reni [3]. Per questo motivo, c'è un crescente interesse verso la realizzazione di mezzi di osteosintesi biorassorbibili. Diversi materiali polimerici, come il poliglicolide, il polilattide, il polidiossanone e i loro copolimeri, sono comunemente utilizzati quando la resistenza meccanica non è un fattore critico [1]. Al contrario per alcune applicazioni cliniche, tra cui la chirurgia cardiovascolare e muscolo-scheletrica, per le quali sono necessarie resistenza a trazione e rigidità specifiche relativamente elevate, possono essere impiegate le leghe di magnesio [4]. Ad esempio, impianti riassorbibili realizzati in lega di magnesio ricoperta da uno strato di 7 μm di acido polilattico (L) sono impiegati per il trattamento di coronaropatie [5] [6] [7] [8]. Viti in

L. Nani, M. Cabrini, A. Carrozza,
S. Lorenzi, T. Persico, T. Pastore

Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate,
Università degli Studi di Bergamo

H. Gerengi

Department of Mechanical Engineering,
Duzce University, Turkey

lega Mg-Y-RE-Zr sono state utilizzate per il trattamento delle fratture da avulsione della colonna vertebrale [9] e per l'esecuzione di osteotomie dell'alluce valgo [10]. I dispositivi riassorbibili in magnesio, per avere successo, necessitano tuttavia di un'accurata previsione della velocità di corrosione, poiché la stabilità meccanica del dispositivo e la sua degradazione devono essere equilibrate durante l'intero processo di guarigione. In caso contrario, la stabilità meccanica del dispositivo può essere compromessa, ma soprattutto si può avere un'alterazione locale del pH con infiammazione e rischio di necrosi dei tessuti circostanti [11] [12] [13]. La determinazione della velocità di corrosione delle leghe di magnesio è particolarmente complessa e, malgrado l'elevato numero di studi condotti, ancora non perfettamente nota [14]. La velocità di corrosione valutata in vitro è generalmente superiore a quella osservata in vivo [15]. Inoltre, i risultati ottenuti con diverse tecniche sperimentali, come la misurazione dell'evoluzione dell'idrogeno, la perdita di massa o le prove elettrochimiche sono spesso discordi [16] [17]. Queste ultime tecniche sono ulteriormente complicate dall'inusuale comportamento elettrochimico del magnesio, noto come effetto di differenza negativa (NDE) [18] [19]. I fattori che influenzano la velocità di corrosione del magnesio e delle sue leghe sono molteplici, fra cui la presenza di impurezze, gli elementi di lega, la dimensione del grano, il pH e le condizioni fluidodinamiche [20] [21] [22] [23]. La velocità di corrosione del magnesio puro è in genere troppo elevata per un suo possibile impiego come mezzo di osteosintesi riassorbibile, ma diminuisce notevolmente se sono aggiunti in lega elementi quali zinco e alluminio; tuttavia, tali elementi non sono biocompatibili in alte concentrazioni [24]. L'aggiunta di ittrio e terre rare sembra essere un'ottima soluzione per aumentare la resistenza a corrosione del magnesio senza modificarne la biocompatibilità. Attualmente esistono in commercio numerose leghe contenenti ittrio, neodimio e altre terre rare [25]. Lo scopo del presente lavoro è confrontare le velocità di corrosione di due leghe commerciali di magnesio e terre rare (EV31A e WE43B) con il magnesio commercialmente puro in soluzione isotonica di NaCl (0,9% in peso) aerata e termostata a 37 °C.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

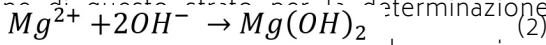
Le prove sono state eseguite su provini in magnesio commercialmente puro (Mg-CP, Mg > 99,9%) e su due differenti leghe commerciali di magnesio, una lega EV31A (Mg 96,5%, Nd 3%, Zn 0,5%) e una lega WE43B (Mg 93%, Y 4%, Nd 3%). I provini cilindrici (altezza 5 mm) sono stati ricavati da una barra di diametro 12,7 mm nel caso di Mg-CP e da barre di diametro 11 mm nel caso delle leghe EV31A e WE43B. I provini sono stati levigati con carte abrasive in SiC a granulometria decrescente fino a 4000 grit e successivamente sgrassati con acetone. A seguito della fase di preparazione, sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità 0,00001 g) e misurati geometricamente (diametro e altezza) con un calibro. Ciascuna misurazione è stata ripetuta tre volte. Le prove di corrosione all'abbandono sono state svolte in soluzione isotonica (0,9% NaCl) aerata e termostata alla temperatura di 37 ± 1 °C. Il rapporto tra volume di soluzione e superficie esposta dei provini è stato mantenuto pari a $15 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$. I tempi di immersione considerati sono stati 7 e 14 giorni. Il pH delle soluzioni è stato misurato all'inizio e alla fine di ciascuna prova. Al termine dell'esposizione, i provini sono stati decapati in accordo alla normativa ASTM G1 utilizzando una soluzione di triossido di cromo (CrO_3) e pesati nuovamente. Sono stati utilizzati 4 provini per ciascuna combinazione di materiale e tempo, tre destinati alla determinazione della perdita di peso e uno, non decapato, per l'osservazione della morfologia degli attacchi e dei prodotti di corrosione al microscopio elettronico a scansione e microsonda EDX.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il magnesio è un metallo molto reattivo che presenta appena immerso delle velocità di corrosione molto elevate [25]. A causa del potenziale di equilibrio molto basso, la reazione di corrosione procede con evoluzione di idrogeno a qualsiasi valore di pH e concentrazione di ossigeno disciolto, secondo la reazione (1), con la conseguenza di una forte alcalinizzazione dell'ambiente circostante.

L'alcalinizzazione dell'ambiente circostante è di uno strato parzialmente protettivo e rallentando la velocità di corrosione (reazione 2).

La rimozione di questo strato per la determinazione della perdita di peso comporta a sua volta la corrosione del substrato. La perdita di peso dei provini al termine



delle prove in soluzione isotonica di NaCl 0,9% (Figura 1) aumenta al crescere del numero di decapaggi fino a raggiungere un andamento lineare.

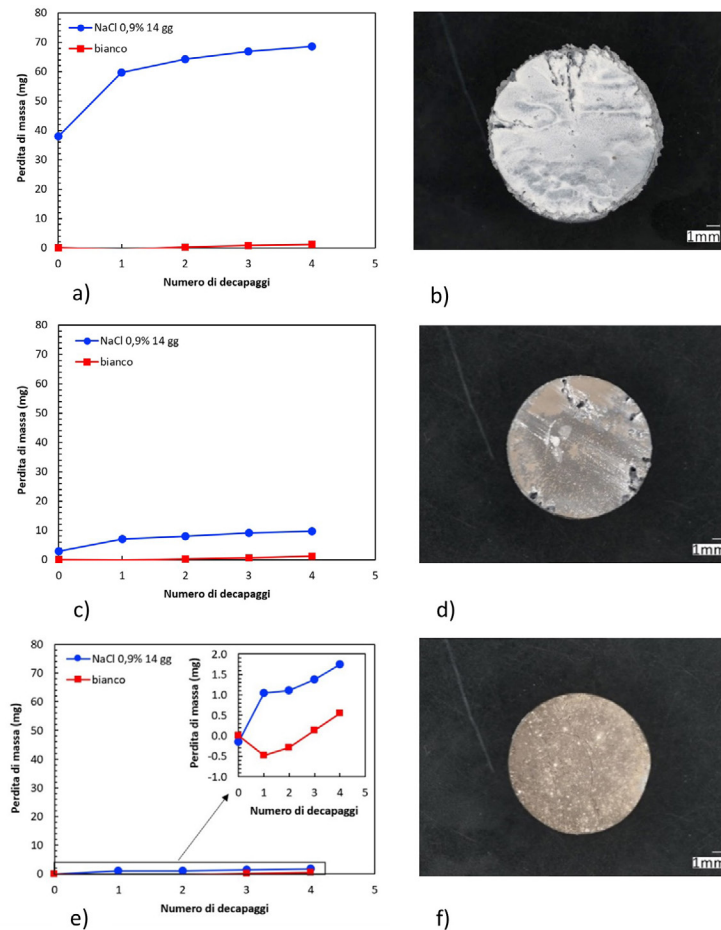


Fig.1 - Perdite di massa in funzione del numero di decapaggi per i provini di a) Mg-CP, c) EV31A, e) WE43B dopo 14 giorni di esposizione in soluzione isotonica (0,9% NaCl) aerata a 37 °C; b), d) e f) aspetto dei provini al termine della prova. / weight loss vs pickling number for a) Mg-CP, c) EV31A, e) WE43B specimens after 14 days exposure in isotonic (0,9% NaCl) aerated solution at 37 °C; b), d) and f) specimens at the end of the test.

Secondo la norma ASTM G1, il punto di cambiamento di pendenza della curva di perdita di peso del provino in funzione del numero di decapaggi rappresenta il valore da considerare per il calcolo della velocità di corrosione. Tuttavia, è stato notato che la soluzione di decapaggio deposita sui provini un sottile strato ricco di cromo, che porta ad un'iniziale aumento del peso dei provini non esposti, e che è presente anche sui provini corrosi, con la conseguenza di una leggera sottostima della perdita di

peso reale. Tale valore è praticamente trascurabile per i provini di magnesio commercialmente puro, che hanno subito perdite di massa elevate, ma potrebbe essere significativo all'aumentare della resistenza a corrosione della lega, in particolare per la lega WE43B. Utilizzando la perdita di peso dei provini come prescritto dalla norma ASTM G1, sono state calcolate le velocità di corrosione medie riportate in Figura 2a.

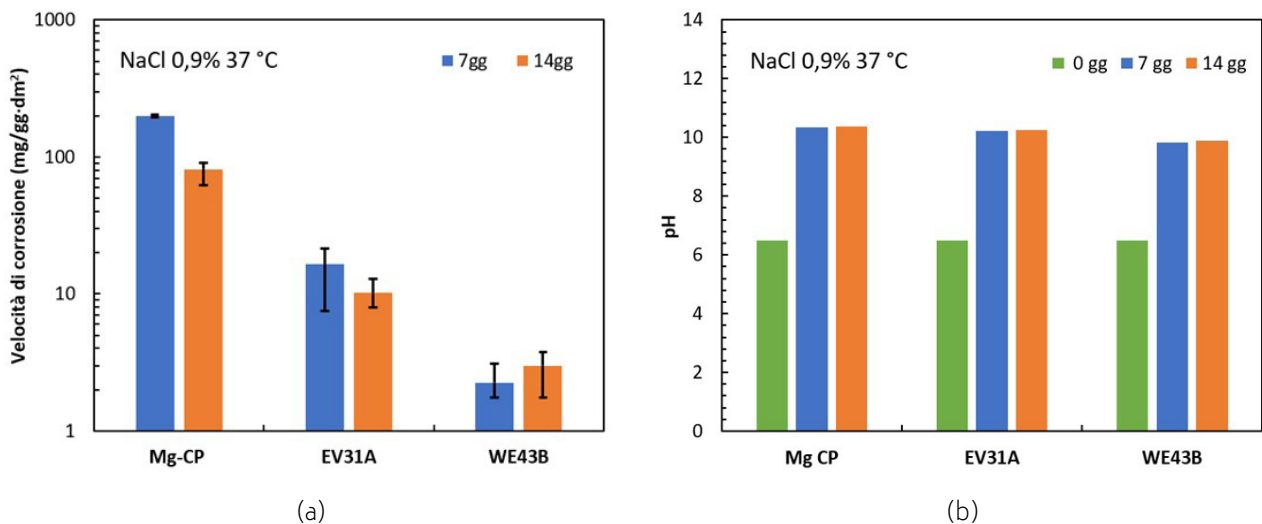
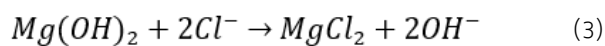


Fig.2 - a) velocità di corrosione media delle leghe studiate per diversi tempi di esposizione in soluzione isotonica (0,9% NaCl) aerata a 37 °C b) evoluzione nel tempo del pH della soluzione di prova. - a) corrosion rates of the studied alloys with different exposure times in isotonic (0,9% NaCl) aerated solution at 37 °C b) evolution of the test solution pH over time.

Il magnesio commercialmente puro presenta una velocità di perdita di massa di almeno un ordine di grandezza superiore alle altre due leghe. La presenza degli ioni cloruro infatti destabilizza il film di idrossido di magnesio, formando cloruro di magnesio estremamente solubile, secondo la reazione (3).



La velocità di corrosione media diminuisce al crescere del tempo di esposizione, a causa dell'aumento del pH (Figura 2b) e della formazione di uno spesso strato di prodotti di corrosione (Figura 1b) che limita la diffusione dei prodotti di corrosione dall'interfaccia metallo/soluzione al bulk della soluzione. Si osserva una diminuzione della velocità di corrosione media al crescere del tempo di esposizione per il magnesio commercialmente puro e per la lega EV31A, in accordo a quanto riportato in letteratura [23]. Viceversa, la lega WE43B mostra un apparente aumento della velocità di corrosione media; tuttavia, questa lega ha perdite di peso molto basse (dell'ordine di 0,1 mg) paragonabili a quelle date dalla soluzione di decapaggio (Figura 1e), pertanto le velocità di corrosione medie ottenute sono maggiormente affette dal trattamento di decapaggio e possono essere considerate, tenendo conto anche della dispersione dei risultati, praticamente costanti. Le sezioni metallografiche dei provini mostrano un andamento non uniforme della corrosione (Figura 3). Nel

magnesio commercialmente puro è presente un assottigliamento generalizzato che ha portato alla formazione di uno strato di ossido uniforme spesso circa 70 e 75 μm rispettivamente dopo 7 e 14 giorni di esposizione e attacchi che penetrano all'interno del provino per oltre 1 mm (Figura 1b e Figura 3a). Nel magnesio commercialmente puro la corrosione è stimolata dalla presenza di impurezze di ferro che rappresentano catodi preferenziali per la reazione di svolgimento di idrogeno [23], interrompendo lo strato di ossido uniforme e portando ai profondi attacchi osservati. Il neodimio, presente in entrambe le leghe EV31A e WE43B, ha un limite di solubilità a temperatura ambiente nel magnesio relativamente basso e precipita come seconde fasi (Figure 3b e 3c). Nella lega EV31A la presenza dei precipitati di neodimio e dello 0,5% di zinco sciolto nella matrice diminuisce la velocità di corrosione generalizzata; tuttavia, la lega presenta ancora attacchi localizzati, anche se meno profondi di quelli osservati per il magnesio commercialmente puro (Figura 3b). In letteratura l'effetto del neodimio sulla resistenza alla corrosione del magnesio viene attribuito alla sottrazione delle impurezze di ferro e nichel, intrappolandoli in composti intermetallici e impedendone di conseguenza l'azione catodica, oppure riducendo significativamente l'idratazione del film di passività del magnesio, migliorandone la stabilità e la capacità protettiva, o infine affinando i grani di $\alpha\text{-Mg}$, portando ad una microstruttura omogenea e riducen-

do i difetti cristallografici [20] [26] [27]. Viceversa, la lega WE43B presenta un assottigliamento uniforme ed attacchi localizzati con profondità dell'ordine delle decine di μm (Figura 3c). Il miglior comportamento a corrosione è legato all'aggiunta in lega del 4% di ittrio, che rimane in so-

luzione nella matrice di magnesio, migliorando la stabilità del film di passività ed inibendo la formazione di attacchi corrosivi penetranti [28].

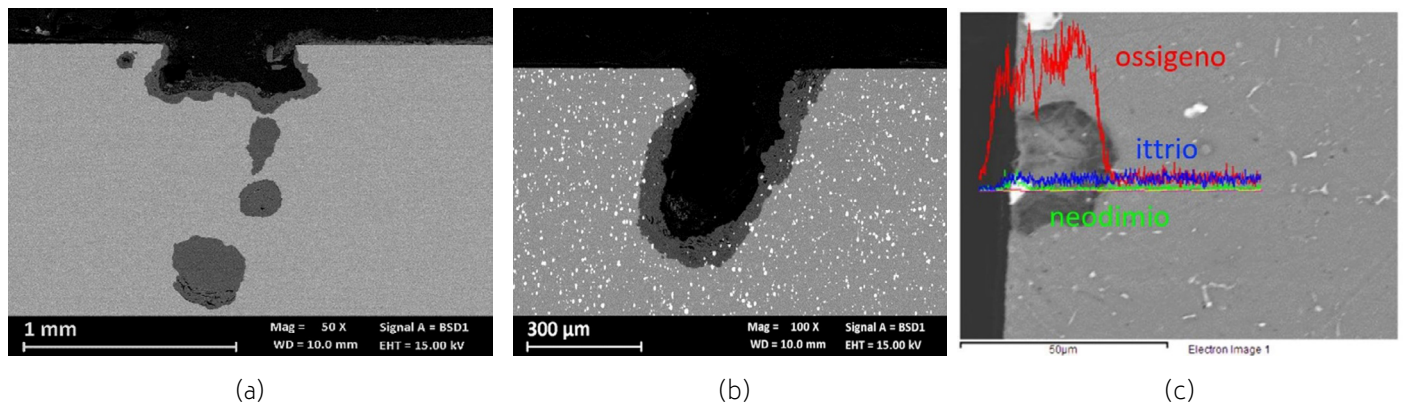


Fig.3 - Analisi al SEM di sezioni metallografiche dei provini di a) Mg-CP, b) EV31A, c) WE43B dopo 14 gg di esposizione in soluzione di NaCl 0,9% aerata a 37 °C. - SEM analysis of metallographic sections of a) Mg-CP, b) EV31A, c) WE43B specimens after 14 days exposure time in isotonic (0,9% NaCl) aerated solution at 37 °C.

Come conseguenza della minore velocità di dissoluzione della lega WE43B, l'aumento di pH della soluzione è stato più contenuto rispetto agli altri due materiali (Figura 2b). Questo aspetto è particolarmente importante per l'impiego di tali leghe in ambito biomedico, poiché l'alcalinizzazione locale provocata dall'intenso svolgimento di idrogeno ha conseguenze negative sui tessuti circostanti e, se eccessiva, può causarne la necrosi [11] [12] [13]. In questo studio preliminare è stata utilizzata una soluzione isotonica di NaCl che non ha potere tamponante per tempi di esposizione relativamente lunghi. Sono in corso ulteriori studi in soluzioni con maggiore potere tamponante e per tempi di esposizione più brevi per confermare il buon comportamento a corrosione delle leghe di magnesio e terre rare per applicazioni biomediche.

CONCLUSIONI

Le analisi svolte e i risultati ottenuti hanno permesso di giungere alle seguenti conclusioni:

- Il magnesio commercialmente puro mostra una scarsa resistenza a corrosione in ambienti simulanti la

concentrazione di cloruri del corpo umano, formando abbondanti prodotti di corrosione su tutta la superficie; tali prodotti hanno tuttavia consentito l'avanzare di profondi attacchi localizzati penetranti, rivelandosi poco protettivi nei confronti del substrato.

- L'aggiunta di terre rare come elementi alliganti nelle leghe EV31A e WE43B aumenta notevolmente la resistenza a corrosione rispetto al magnesio puro; tale effetto è ulteriormente migliorato dall'aggiunta di ittrio nella lega WE43B, che ha mostrato una limitata velocità di perdita di massa.
- I processi corrosivi di magnesio e sue leghe portano ad un elevato incremento del pH dell'ambiente circostante, rallentandone la velocità di corrosione tramite precipitazione di uno spesso strato di ossido. Tale incremento di pH tuttavia può essere dannoso per i tessuti circostanti l'impianto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Vail, L. Swain, W. Fox, T. Aufdemorte, G. Lee e J. Barlow, «Materials for biomedical applications,» *Materials & Design*, vol. 20, n. 2-3, pp. 123-132, 1999.
- [2] M. Cabrini, A. Carrozza, S. Lorenzi, T. Pastore, C. Testa, D. Manfredi, P. Fino e P. Scenini, «Influence of surface finishing and heat treatments on the corrosion resistance of LPBF-produced Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 308, p. 117730, 2022.
- [3] P. Stockmann, H. Böhm, O. Driemel, J. Mühlhling e H. Pistner, «Resorbable versus titanium osteosynthesis devices in bilateral sagittal split ramus osteotomy of the mandible – the results of a two centre randomised clinical study with an eight-year follow-up,» *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*, vol. 38, n. 7, pp. 522-528, 2010.
- [4] Y. Zheng, X. Gu e F. Witte, «Biodegradable metals,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 77, pp. 1-34, 2014.
- [5] F. Witte, «The history of biodegradable magnesium implants: A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1680-1692, 2010.
- [6] B. G. R. e. a. Cerrato, «Magmaris™ resorbable magnesium scaffold: state-of-art review,» *Future Cardiol.*, vol. 15, n. 4, p. 267-279, 2019.
- [7] J. Bennett, Q. De Hemptinne e K. McCutcheon, «Magmaris resorbable magnesium scaffold for the treatment of coronary heart disease: overview of its safety and efficacy,» *Expert Review of Medical Devices*, vol. 16, n. 9, pp. 757-769, 2019.
- [8] J. Bennett, A. Ielasi, J. Torzewski, Q. de Hemptinne, E. Cerrato, M. Lanocha, S. Galli e M. Sabaté, «The Resorbable Magnesium Scaffold Magmaris in Acute Coronary Syndrome: An Appraisal of Evidence and User Group Guidance,» *Cardiovascular Revascularization Medicine*, vol. 39, pp. 106-113, 2022.
- [9] A. Gigante, N. Setaro, M. Rotini, S. Finzi e M. Marinelli, «Intercondylar eminence fracture treated by resorbable magnesium screws osteosynthesis: A case series,» *Injury*, vol. 49S3, pp. S48-S53, 2018.
- [10] H. R. K. W. A. e. a. Windhagen, «Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study,» *BioMed Eng OnLine*, vol. 12, n. 62, 2013.
- [11] A.M. P. D. G. e. a. Pietak, «Bone-like matrix formation on magnesium and magnesium alloys,» *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 19, pp. 407-415, 2008.
- [12] e. a. F. Witte, «Degradable biomaterials based on magnesium corrosion,» *Curr Opin Solid State Mater Sci.*, vol. 12, n. 5-6, pp. 63-72, 2008.
- [13] W. Mueller, M. Nascimento, M. Fernández e L. de Mele, «Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications,» *Acta Biomaterialia*, vol. 6, n. 5, pp. 1749-1755, 2010.
- [14] H. C. M. S. M. K. E. Gerengi, «Understanding the Corrosion Behavior of the AZ91D Alloy in Simulated Body Fluid through the Use of Dynamic EIS,» *ACS Omega*, vol. 7, n. 14, pp. 11929-11938, 2022.
- [15] E. Lukyanova, N. Anisimova, N. Martynenko, M. Kiselevsky, S. Dobatkin e Y. Estrin, «Features of in vitro and in vivo behaviour of magnesium alloy WE43,» *Materials Letters*, vol. 215, pp. 308-311, 2018.
- [16] Atrens, Z. Shi, S. Mehreen, S. Johnston, G.-L. Song, X. Chen e F. Pan, «Review of Mg alloy corrosion rates,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 8, n. 4, pp. 989-998, 2020.
- [17] M. C. P. L. S. P. T. Cabrini, «Evaluation of corrosion resistance of biocompatible coatings on magnesium,» *Metallurgia Italiana*, vol. 106, n. 7-8, p. 23-28, 2014.
- [18] W. D. A. Atrens, «The negative difference effect and unipositive Mg+,» *Adv Eng Mater*, vol. 9, n. 4, pp. 292-297, 2007.
- [19] A.A. G.L. Song, «Corrosion mechanisms of magnesium alloys,» *Adv Eng Mater*, vol. 1, n. 1, pp. 11-33, 1999.
- [20] H. Ardelean, A. Seyeux, S. Zanna, F. Prima, I. Frateur e P. Marcus, «Corrosion processes of Mg–Y–Nd–Zr alloys in Na₂SO₄ electrolyte,» *Corrosion Science*, vol. 73, pp. 196-207, 2013.
- [21] M. Ascencio, M. Pegguleryuz e S. Omanovic, «An investigation of the corrosion mechanisms of WE43Mg alloy in a modified simulated body fluid solution: The effect of electrolyte renewal,» *Corrosion Science*, vol. 91, pp. 297-310, 2015.
- [22] N. Sezer, Z. Evis, S. Kayhan, A. Tahmasebifar e M. Koç, «Review of magnesium-based biomaterials and their applications,» *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 6, n. 1, pp. 23-43, 2018.
- [23] A. Soltan, M. Dargusch, Z. Shi, D. Gerrard e A. Atrens, «Understanding the corrosion behaviour of the magnesium alloys EV31A, WE43B, and ZE41A,» *Materials and Corrosion*, vol. 70, p. 1527-1552, 2019.
- [24] Y. Xin, T. Hu e P. Chu, «In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review,» *Acta Biomaterialia*, vol. 7, pp. 1452-1459, 2011.
- [25] H. C. M. S. M. K. E. Gerengi, «Assessment of the corrosion behaviour of untreated and chemically treated pure magnesium in simulated body fluid,» *Journal of Adhesion Science and Technology*.
- [26] A. Coy, F. Viejo, P. Skeldon e G. Thompson, «Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion,» *Corrosion Science*, vol. 52, n. 12, pp. 3896-3906, 2010.
- [27] X. Zhao, L.-L. Shi e J. Xu, «A Comparison of Corrosion Behavior in Saline Environment: Rare Earth Metals (Y, Nd, Gd, Dy) for Alloying of Biodegradable Magnesium Alloys,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, n. 8, pp. 781-787, 2013.
- [28] M. Liu, P. Schmutz, P. J. Uggowitzer, G. Song e A. Atrens, «The influence of yttrium (Y) on the corrosion of Mg–Y binary alloys» *Corrosion Science*, vol. 52, n. 11, pp. 3687-3701, 2010.

An investigation of the corrosion of magnesium alloys for resorbable biomedical implants

The aim of this paper is to evaluate the mass loss rates of two magnesium and rare earth alloys, specifically WE43B and EV31A, in comparison with commercially pure magnesium. The growing interest for magnesium alloys in the field of bioabsorbable osteosynthesis devices is because they simultaneously fulfil the needs of biocompatibility and superior mechanical performance compared to biodegradable polymers. Weight loss tests were carried out for different exposure times in aerated isotonic solution (0.9% NaCl) at 37 °C. The results obtained showed excellent corrosion resistance of alloy WE43B compared to the other analyzed materials. Otherwise EV31A alloy exhibited numerous localized attacks, although showing lower weight loss than commercially pure magnesium. Alloy WE43B has a constant dissolution rate over the exposure time, whereas alloy EV31A and commercially pure magnesium exhibit a rate of corrosion that decreases over time due to the strong alkalization of the solution and the deposition of a thick layer of corrosion products.

KEYWORDS: MAGNESIUM, MAGNESIUM ALLOYS, CORROSION, BIORESORBABLE OSTEOSYNTHESIS DEVICE

[TORNA ALL'INDICE >](#)