

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 01/03/2018.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GUSTAVO CARNEIRO JAIME

Análise comparativa da resistência à corrosão eletroquímica da liga de Ti-6Al-4V e do aço inoxidável AISI316L obtidas por manufatura aditiva visando aplicações biomédicas

Ilha Solteira

2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

GUSTAVO CARNEIRO JAIME

Análise comparativa da resistência à corrosão eletroquímica da liga de Ti-6Al-4V e do aço inoxidável AISI316L obtidas por manufatura aditiva visando aplicações biomédicas

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Conhecimento: Materiais e processos de Fabricação

Prof. Dr. RUIS CAMARGO TOKIMATSU

Orientador

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO PICONE

Co-orientador

Ilha Solteira

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

J254a Jaime, Gustavo Carneiro.
Análise comparativa da resistência à corrosão eletroquímica da liga de Ti-6AL-4V e do aço inoxidável AISI316L obtidas por manufatura aditiva visando aplicações biomédicas / Gustavo Carneiro Jaime. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017 62 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Materiais e Processos de Fabricação, 2017

Orientador: Ruís Camargo Tokimatsu

Coorientador: Carlos Alberto Picone

Inclui bibliografia

1. Corrosão eletroquímica. 2. DMLS. 3. Aço inoxidável. 4. Ti-6Al-4V. 5. Desgaste. 6. Dureza.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: ANÁLISE COMPARATIVA DA RESISTÊNCIA A CORROSÃO ELETROQUÍMICA DAS LIGAS TI-6AL-4V E AÇO INOXIDÁVEL 316L OBTIDAS POR MANUFATURA ADITIVA VISANDO APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

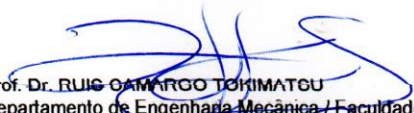
AUTOR: GUSTAVO CARNEIRO JAIME


ORIENTADOR: RUIS CAMARGO TOKIMATSU

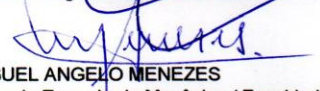
COORIENTADOR: RICARDO ALAN VERDU RAMOS

COORIENTADOR: CARLOS ALBERTO PICONE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA MECÂNICA, área: CIÊNCIAS TÉRMICAS pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. RUIS CAMARGO TOKIMATSU
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. ANDRÉ LUÍS MOREIRA DE CARVALHO
Departamento de Engenharia de Materiais / Universidade Estadual de Ponta Grossa


Prof. Dr. MIGUEL ANGELO MENEZES
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Ilha Solteira, 01 de setembro de 2017

DEDICATÓRIA

Esse trabalho é dedicado à minha
amada esposa Rita de Cássia
-sem você nada disso teria sentido-
e ao fruto do nosso amor,
ainda no “forno”.

AGRADECIMENTOS

Aos seres superiores que me acompanharam e deram forças quando o cansaço dominava.

À universidade de Rio Verde (UniRV) pela abertura de suas portas e pontapé inicial nesse estudo.

À Universidade Estadual Paulista (UNESP), departamento de engenharia mecânica de Ilha Solteira, essa oportunidade oferecida não tem preço.

Ao Instituto Nacional de Biofabricação (INCT-BIOFABRIS) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela fornecimento e confecção das amostras.

Ao Laboratório de eletroquímica e Corrosão (LAECO) – DFQ/FEIS/UNESP pelo apoio na preparação das amostras.

À Universidade de São Paulo (USP), em São Carlos, por me receber de braços abertos.

Ao Departamento de Materiais e Manufatura (DEMMA) – EESC/USP pelo apoio nos ensaios de desgaste e dureza promovidos.

Ao Grupo de Materiais eletroquímica e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) – IQSC/USP pelo tratamento das amostras.

Ao Grupo de Eletroquímica (GE) – IQSC/USP pela realização dos ensaios de corrosão eletroquímica.

À Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) – IQSC/USP pela obtenção dos MEV e EDX.

Aos grandes pesquisadores da USP – São Carlos por sua ajuda inestimável na realização dos ensaios.

Às instituições CNPq e FAPESP pela colaboração financeira.

Ao meu orientador, professor Ruís Camargo Tokimatsu, que com sua serenidade, paciência e conhecimento permitiu que eu chegasse até aqui.

Ao professor co-orientador Carlos Alberto Picone, sua companhia valorosa foi inspiradora.

À minha querida mãe que não mediu sacrifícios para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

Ao meu pai, espelho.

Aos irmãos pelas horas de brincadeiras e risos, e pelo choro também.

Aos companheiros de luta, de divisa de gastos e companhia nas longas viagens.

Ao amigo Drausio que, com seus pensamentos, me fez pensar.

Ao amigo Eriston, sem sua ajuda essa dissertação seria impossível.

Aos demais companheiros, que de alguma forma, ajudaram na produção desse material.

RESUMO

A procura por materiais, com compatibilidade e funcionalidade biológicas, que possam melhorar a qualidade da vida humana é constante, além da busca de processos de fabricação que atendam às necessidades de manufatura de artefatos de geometria complexa. Os artefatos de aço inoxidável são utilizados por possuírem uma boa biocompatibilidade, baixo custo de produção, mas podem liberar íons como o cobalto, que é carcinogênico. O uso de Ligas de titânio é uma boa alternativa, já que possuem uma maior resistência à corrosão e boa resposta biológica, porém, seu custo é muito elevado. Considerando esses aspectos, o presente trabalho foi realizado buscando estudar, comparativamente, as características de microdureza, microdesgaste e resistência à corrosão de artefatos manufaturados para aplicações biomédicas, aproveitando as características mecânicas da liga de aço inoxidável AISI316L, usado como substrato, com as características eletroquímicas apresentadas pela liga de titânio Ti-6Al-4V, usado como material de tratamento de superfície. A sinterização direta dos metais por laser (DMLS) foi o processo de manufatura escolhido por apresentar as características de fabricação desejadas. Os ensaios realizados foram o de microdureza Vickers, ensaio de desgaste microadesivo por esfera rotativa fixa (esfera-fixa) e para o comparativo da resistência à corrosão eletroquímica foram produzidas curvas de polarização potenciodinâmicas que forneceram os seguintes parâmetros: o potencial de corrosão, a densidade de corrente e a resistência a polarização. A análise qualitativa das amostras foi feita com o uso de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de microdureza e desgaste microadesivo mostraram um aumento significativo na dureza das amostras com a adição de camadas de Ti-6Al-4V, com conseqüente diminuição do desgaste, enquanto o ensaio de resistência à corrosão eletroquímica demonstrou a resistência contra corrosão eletroquímica dessas ligas. Nas microscopias foram observados material não sinterizado e diluição de substrato nas ligas de Ti-6Al-4V durante o processo DMLS.

Palavras-chave: Corrosão eletroquímica. DMLS. Aço inoxidável. Ti-6Al-4V. Desgaste. Dureza.

ABSTRACT

The search for materials with biological compatibility and functionality that can improve the quality of human life is constant, as well as the search for manufacturing processes that meet the needs of the manufacture of complex geometry artifacts. Stainless steel artifacts are widely used because they have good biocompatibility, low production cost, but can release ions such as cobalt, which is carcinogenic. The use of titanium alloys is a good alternative, since titanium has a higher resistance to corrosion and good biological response, however, its final cost is very high. Considering these aspects, the present work was carried out in order to study the characteristics of microhardness, micro-wear and corrosion resistance of manufactured artifacts for biomedical applications, taking advantage of the mechanical characteristics of the AISI316L stainless steel alloy, used as a substrate, with the electrochemical characteristics presented by titanium alloy Ti-6Al-4V, used as surface treatment material. The direct sintering of metals by laser (DMLS) was the manufacturing process chosen because it presented the desired manufacturing characteristics. The tests were carried out using Vickers microhardness test, fixed-sphere microadhesive test (fixed-sphere) and for the comparison of resistance to electrochemical corrosion, potentiodynamic polarization curves were produced which provided the following parameters: corrosion potential, current density and polarization resistance. The qualitative analysis of the samples was done with the use of optical microscopy and scanning electron microscopy. The microhardness and microadhesive wear tests showed a significant increase in the hardness of the samples with the addition of Ti-6Al-4V layers, with consequent reduction of wear, while the electrochemical corrosion resistance test demonstrated the resistance against electrochemical corrosion of these alloys. Non-sintered material and substrate dilution were observed in the Ti-6Al-4V alloy during the DMLS process.

Keywords: Electrochemical corrosion. DMLS. Stainless steel. Ti-6Al-4V. Wear. Hardness.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Biomateriais e suas aplicações	17
Tabela 2- Parâmetros de processamento utilizados no processo DMLS da liga Ti-6Al-4V	33
Tabela 3- Dados do ensaio de microdureza Vickers	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- A) Stent vascular e B) Clipe de aneurisma, ambos feitos com liga de NiTi ..	22
Figura 2- Representação do processo de sinterização direta de metais por laser (DMLS)	26
Figura 3 - Aparelhagem usada para ensaio de desgaste microadesivo por esfera giratória fixa.....	28
Figura 4- Esquema de curva de polarização.....	30
Figura 5- Equipamento de DMLS modelo EOSINT M 270.	32
Figura 6- Amostras obtidas por DMLS : a) Aço inoxidável AISI316L; b) liga de Ti- 6Al-4V; c) Aço AISI316L revestido com uma camada de Ti-6Al-4V; d) Aço AISI316L revestido com duas camadas de Ti-6Al-4V; e) Aço AISI316L revestido com quatro camada de Ti-6Al-4V.	34
Figura 7- Célula eletrolítica constituída de um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho com amostras analisadas.	37
Figura 8 - Potenciostato modelo Autolab-VGSTAT – 302.....	38
Figura 9- Gráfico do volume removido em função da distância relativa percorrida.....	40
Figura 10- Curvas de polarização potenciodinâmica	41
Figura 11- Microscopia Óptica do substrato de AISI316L com uma camada de liga Ti- 6Al-4V com escala de 100µm.	44
Figura 12- Microscopia Óptica do substrato de AISI316L com duas (A) e quatro (B) camadas de liga Ti-6Al-4V com escala de 100µm.....	45
Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura de superfície da amostra revestida com 1 camada de liga de Ti-6Al-4V com ampliação de 500X, demonstrando a presença de pó não sinterizado.....	46
Figura 14 - Microscopia Eletrônica de Varredura de superfície da amostra revestida com liga de Ti-6Al-4V com ampliação de 3000X demonstrando o pó não sinterizado.	46
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura com uma camada de liga Ti-6Al4V com profundidade da linha com 342 microns.	47
Figura 16 - EDX da amostra com uma camada de liga Ti-6Al-4V demonstrando a proporção maior de elementos do substrato na superfície.....	48

Figura 17- Microscopia Eletrônica de Varredura com duas camadas de liga Ti-6Al4V com profundidade da linha com 286 microns.	49
Figura 18- EDX da amostra com duas camadas de liga Ti-6Al-4V demonstrando um aumento na proporção dos elementos da liga na superfície.	50
Figura 19- Microscopia Eletrônica de Varredura com quatro camadas de liga Ti-6Al4V com profundidade da linha com 359 microns	51
Figura 20- EDX da amostra com quatro camadas de liga Ti-6Al-4V demonstrando decréscimo na porcentagem de elementos provenientes do substrato de aço inoxidável AISI316L na superfície analisada.....	52
Figura 21- Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de substrato recoberto com 6 camadas de liga Ti-6Al-4V com presença de trincas: (A) amplitude 1000x; (B) amplitude 500x.	53
Figura 22 - EDX da amostra com seis camadas de liga Ti-6Al-4V demonstrando pequena mudança na concentração dos elementos comparada com a amostra de quatro camadas.	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo Geral	16
2.2	Objetivos Específicos	16
3	Revisão da Literatura	17
3.1	Biomateriais	17
3.2	Biomateriais Metálicos	21
3.3	Titânio e Liga de Titânio Ti-6Al-4V	23
3.4	Prototipagem Rápida e Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS).....	24
3.5	Desgaste e ensaio microadesivo com esfera giratória fixa (esfera- fixa).	26
3.6	Resistência à corrosão eletroquímica em biomateriais metálicos ..	29
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Confecção das amostras.....	32
4.2	Preparação das amostras	34
4.3	Caracterização das amostras	35
4.3.1	<i>Composição química qualitativa e microestrutura</i>	35
4.4	Microdureza e desgaste microadesivo	36
4.4.1	<i>Microdureza.....</i>	36
4.4.2	<i>Desgaste microadesivo.....</i>	36
4.5	Ensaio de Corrosão Eletroquímica.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Ensaio de Microdureza	39

5.2	Ensaio de desgaste microadesivo.....	40
5.3	Ensaio de Corrosão Eletroquímica.....	41
5.4	Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX) ..	43
5.4.1	<i>Microscopia Óptica (MO)</i>	43
5.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)</i>	45
6	CONCLUSÕES	55
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Segundo um recente relatório da Organização Mundial de Saúde, a expectativa de vida da população mundial vem melhorando a uma taxa de mais de três anos por década desde 1950 (com exceção da década de 1990 em função da epidemia de HIV na África e o aumento da mortalidade em muitos países após o colapso da ex-União Soviética) e um aumento de 5 anos na expectativa de vida a partir dos anos 2000 até 2015 (OMS – 2016). No Brasil, além do aumento populacional de indivíduos adultos, o número de idosos saltou de 4,6% na década de 1950 para 9,3% do total da população segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Nesse sentido, há uma crescente necessidade de estudos com o intuito de melhorar a qualidade de vida humana.

A implantação de materiais de natureza diversa (biomateriais) se mostra como uma alternativa no reestabelecimento da qualidade de vida de pessoas e/ou animais vítimas de traumas ou doenças degenerativas, podendo ser utilizados durante um período de tempo indeterminado ou não (endopróteses ou implantes), sendo empregados para tratamento, ampliação ou substituição de quaisquer tecidos, órgãos ou funções corporais (FONSECA; PEREIRA; SILVA, 2005). Assim, por definição, biomaterial é todo material que, de modo contínuo ou intermitente, entra em contato com fluidos intra ou extra corpóreos auxiliando no cumprimento de determinadas funções, total ou parcialmente perdidas em sistemas biológicos (BOSHI, 1992).

Para exercer essas funções, os biomateriais precisam reunir certos requisitos tais como, biocompatibilidade, a qual pressupõe-se que a aplicação clínica não cause reações adversas, tóxicas ou carcinogênicas ao paciente, e resistência às tensões mecânicas e à corrosão, proveniente dos sais de metais que, em contato com o meio extracelular, podem ser nocivos aos tecidos, causando assim inflamações e posterior necrose em tecidos afetados (BORELLI et al., 2009; NETO; DUARTE, 1978).

Juntamente com a biocompatibilidade, a biofuncionalidade é outra característica necessária aos biomateriais, sendo definido como a capacidade de desempenhar apropriadamente a função para o qual foi projetado, tal como a bioadesão, que é a ligação em torno da região interfacial entre a superfície do implante e as células ou tecidos, característica presente nos implantes de natureza metálica (FONSECA; PEREIRA; SILVA, 2005).

Metais são usados em diferentes tipos de implantes (e.g. dentais e ortopédicos), principalmente devido às suas propriedades mecânicas, tais como resistência específica e bom desempenho biológico, porém artefatos metálicos são passíveis de corrosão, particularmente em ambientes aquosos sob condições extremas (GITTENS et al., 2011). Resistência à corrosão depende de fatores tais como, temperatura, pH, concentração de íons, tamanho e química do substrato (BHATTARAI et al., 2008).

Riscos biológicos de íons metálicos incluem resíduos de desgaste, complexos organometálicos coloidais, íons metálicos livres e sais metálicos inorgânicos ou óxidos formados (MACDONALD et al., 2005). Ligas de aço e ligas de titânio são usadas em vários tipos de próteses. Os íons liberados a partir de próteses de aço inoxidável são cobalto (elemento carcinogênico, inibindo o reparo de DNA lesado); cromo (na forma hexavalente é classificado como agente carcinogênico classe I pela Agência Internacional de Pesquisas em Câncer); molibdênio; silício; ferro; manganês e carbono, sendo que casos de tumores malignos em locais com implantes ortopédicos metálicos têm sido registrados para humanos e animais, além de que a presença de câncer de próstata, câncer nos rins e linfomas em pacientes implantados é crescente.

O titânio oxida facilmente, formando uma camada passiva bem fina e estável que é auto limitante e protege a superfície do metal de oxidações adicionais. Esse comportamento passivo fornece ao titânio sua alta resistência à corrosão sob certas condições controladas onde, por outro lado, sofreria forte corrosão ativa. Além disso, o titânio pode imitar a natureza cerâmica dos ossos e permitir a ligação bioquímica com o osso recém-formado (SUL et al., 2005).

O titânio exibe excelente resistência à corrosão em soluções de teste variadas, tais como saliva artificial, solução de Ringer, solução a 0,9% de NaCl

(solução salina fisiológica). Mesmo em condições mais agressivas, tais como soluções concentradas contendo ácidos fortes (HCl e H₂SO₄), a corrosão do titânio permanece extremamente baixa. Este metal pode ser colocado em contato com outros metais sem risco de perder sua passividade (FERREIRA, 2005). No caso de implantes feitos de liga titânio os íons liberados são titânio, alumínio, vanádio e nióbio (SARGEANT; GOSWAMI, 2007).

A liga de titânio mais utilizada como material de próteses e implantes devido à sua alta resistência mecânica, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade com o osso em comparação com as ligas cobalto-cromo é a Ti-6Al-4V, cuja microestrutura consiste de uma fase α hexagonal compacta (hexagonal close-packed - hcp) de baixa temperatura, sendo estabilizada por Al e uma fase β de corpo cúbico centrado (body-centered cubic – bcc), estabilizado por V (BEESE; CARROLL, 2016; KHANNA et al., 2016).

Recentemente, houve um expressivo aumento nos gastos do Sistema Único de Saúde (SUS) com a utilização de biomateriais, demonstrando que há uma crescente necessidade do desenvolvimento de materiais de baixo custo, considerando-se a relação custo/benefício deste procedimento. Assim o presente trabalho tem por finalidade o desenvolvimento de biomaterial que apresente um baixo custo de produção, como os materiais de aço inoxidável quando comparado com outros materiais metálicos, assim como as propriedades mecânicas, de resistência à corrosão, além da adequada biocompatibilidade apresentada pelas ligas de titânio.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de **microdureza** demonstraram que as ligas estudadas, aço inoxidável AISI316L e Ti-6Al-4V, possuem dureza Vickers compatível com às observadas na literatura, contribuindo para sinterização direta de metais a laser como ótima opção para produção de peças para implantes. a fixação do processo de

A adição de camadas de liga de Ti-6Al-4V no substrato de aço inoxidável AISI316L provocou um aumento significativo na microdureza das amostras analisadas. Em comparação, a dureza da superfície de substrato de aço AISI316L tratada com quatro camadas de Liga de Ti-6Al-4V chegou a aproximadamente 4,5 vezes a dureza Vickers da amostra constituída somente por AISI316L. Um aumento tão expressivo poderia ser explicado por alguma falha durante o ensaio de microdureza. Essa teoria foi contradita pelo ensaio de microdesgaste.

Os ensaios de **microdesgaste** por esfera-fixa demonstraram que os resultados obtidos na microdureza são válidos e compatíveis com o desgaste sofrido pelas amostras. As amostras de AISI316L e Ti-6Al-4V, com menor dureza, obtiveram desgastes próximos. Já as amostras de aço AISI316L revestidas com uma, duas e quatro camadas de liga Ti-6Al-4V, praticamente não sofreram desgaste. Esse fato corrobora com os altos valores de dureza encontrados nessas amostras.

Por meio de curvas de polarização potenciodinâmicas pode-se comparar a **resistência à corrosão** das amostras estudadas, simulando o meio extracelular com o uso de solução de Ringer com lactato. Os parâmetros obtidos foram: potencial de corrosão, densidade de corrente e resistência de polarização.

Com o resultado dos ensaios, observou-se que potenciais de corrosão possuem diferenças pouco significativas para todos os materiais, todos tendo um início de corrosão próximos. A densidade da corrente demonstrou que as pastilhas tratadas com duas e quatro camadas de liga Ti-6Al-4V são as que

possuem menor perda de material decorrente da corrosão. O estudo demonstrou um melhor comportamento do aço inoxidável AISI316L em solução de Ringer com lactato com valores de resistência de polarização maior, seguido de perto pela amostra do aço revestida com quatro camadas de liga Ti-6Al-4V.

Esses dados revelam que as amostras de aço inoxidável AISI316L revestidas com liga de Ti-6Al-4V possuem alta resistência à corrosão, se mostrando, nesse aspecto, oportunas para a manufatura aditiva visando aplicações biomédicas.

As análises de **microscopia óptica** demonstraram uma dificuldade de observação das diferentes fases, enquanto a **microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de raios X por dispersão em energia** indicou a presença de pó de liga de Ti-6Al-4V que não se fundiu completamente durante o processo de manufatura. Observou-se também a presença de metais provenientes do substrato de aço AISI316L na primeira camada de liga adicionada e uma diminuição desses elementos do substrato com a adição de mais camadas de liga Ti-6Al-4V. Com seis camadas de liga Ti-6Al-4V, observou-se o aparecimento de trincas, Na adição de mais camadas, além de seis, ocorreu descolamento da liga de Ti-6Al-4V. Esses problemas podem estar relacionados com os parâmetros energéticos aplicados durante o processo de sinterização direta de metais por laser.

Portanto, conclui-se que o uso de aço inoxidável recoberto com camadas de Ti-6Al-4V é viável para aplicações médicas, desde que os problemas apontados sejam devidamente sanados. Essa viabilidade fica, portanto, ligada ao estudo mais aprofundado dos parâmetros utilizados nessa manufatura, visando neutralizar os problemas encontrados.

REFERÊNCIAS

ASSIS, S. **Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície.** [S. l.: s. n.], 2006.

BARTH, F. **Ligas metálicas empregadas no tratamento de fraturas de fêmur em cães e gatos.** [S. l.: s. n.], 2016.

BAUER, J. R. D. O. **Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e da liga ti-6al-4v fundidos em diferentes ambientes.** [S. l.: s. n.], 2007. 62 p.

BEESE, A. M.; CARROLL, B. E. Review of mechanical properties of Ti-6Al-4V made by laser-based additive manufacturing using powder feedstock. **Jom**, New York, v. 68, n. 3, p. 724–734, 2016.

BHATTARAI, S. R. et al. Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, Hoboken, v. 86, n. 2, p. 289–299, 2008.

BORELLI, V. et al. Biocompatibilidade de biomateriais : estudo exploratório sobre a aplicação da norma ISO 10 . 993. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS - COLAQB, 6., 2008, Gramado. **Anais...** [S. l.: s. n.], 2009.

BOSHI, O. A. O que é necessário para que um material possa ser considerado um biomaterial? In: ENCONTRO NACIONAL DE BIOMATERIAIS, 1992, São Paulo. **Anais...** [S. l.: s. n.], 1992.

BSI. BS EN ISO **Biological evaluation of medical devices.** ISO, 2009.

CHEN, Q.; THOUAS, G. A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Amsterdam, v. 87, p. 1–57, 2015.

CLAROS, C. A. E. **Estudo da resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V com superfície modificada por tratamento químico.** 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2016.

COEN, N. et al. Particulate debris from a titanium metal prosthesis induces genomic instability in primary human fibroblast cells. **British Journal of Cancer**, London, v. 88, n. 4, p. 548–552, 2003.

DE SOUZA, M. A.; CENTENO, T. M.; PEDRINI, H. Integrando reconstrução 3D de imagens tomográficas e prototipagem rápida para a fabricação de modelos médicos Integrating 3D reconstruction. **Revista Brasileira de Engenharia Biomedica**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, p. 103–115, 2003.

DIRECT METAL LASER SINTERING (DMLS). Site. [S. l.]: MKS Technologies Pvt, 2017. Disponível em: <<http://www.mkstechgroup.com/direct-metal-laser-sintering-dmls/>>. Acesso em: 21 ago. 2017.

ESPERTO, L.; OSÓRIO, A. Rapid tooling sinterização directa por laser de metais. **Mecânica experimental**, Liboa, v. 15, p. 117–11, 2008.

FERREIRA, J. T. L. **Avaliação da resistência à corrosão de materiais metálicos utilizados em aparelhos ortodônticos fixos**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

FONSECA, K. B.; PEREIRA, H. H.; SILVA, S. N. Avaliação de falhas em implantes metálicos coxo-femoral e joelho retirados de pacientes. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 3, p. 472 – 480, 2005.

GEE, M. G. et al. Progress towards standardisation of ball cratering. **Wear**, Amsterdam, v. 255, n. 1–6, p. 1–13, 2003.

GEE, M. G. et al. Results from an interlaboratory exercise to validate the micro-scale abrasion test. **Wear**, Amsterdam, v. 259, n. 1–6, p. 27–35, 2005.

GITTENS, R. A. et al. Electrical implications of corrosion for osseointegration of titanium implants. **Journal of dental research**, Alexandria, v. 90, n. 12, p. 1389–97, 2011.

GONTIJO, L. C. et al. Comparação entre os comportamentos dos aços inoxidáveis AISI304L e AISI 316L nitretados a plasma. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, p. 145–150, 2007.

GOODE, J. **Use of International Standard ISO 10993-1, “Biological evaluation of medical devices - Part 1: Evaluation and testing within a risk management process”**. Silver Spring: Department of Health and Human Services Food and Drug Administration, 2016.

GORNI, A. Introdução à prototipagem rápida e seus processos. **Plástico Industrial**, São Paulo, p. 1–7, 2007.

GRUBER COLAÇO, F. H.; MARANHO, O. Avaliação da perda de massa de revestimento duro depositado por soldagem com arame tubular de liga FeCr-Ti (Evaluation of Mass Loss of Weld-Deposited Hardfacing with Cored Wire Ti-FeCr Alloy). **Soldagem & Inspeção**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 58–68, 2014.

HANAWA, T. Materials for metallic stents. **Journal of Artificial Organs**, Tokyo, v. 12, n. 2, p. 73–79, 2009.

- KHANNA, R. et al. Fabrication of dense α -alumina layer on Ti-6Al-4V alloy hybrid for bearing surfaces of artificial hip joint. **Materials Science and Engineering: C**, Amsterdam, v. 69, p. 1229–1239, 2016.
- LANGER, R.; VACANTI, J. P. Tissue engineering. **Science**, New York, v. 260, n. 5110, p. 920–6, 1993.
- LONGHITANO, G. A. 2015. Estudo de tratamentos térmicos e acabamentos de superfície na liga Ti-6Al-4V produzida via DMLS para aplicação em implantes. 2016.
- MACDONALD, S. J. et al. Metal on metal versus metal on polyethylene in total hip arthroplasty: a prospective randomised clinical trial. **Clin Orthop Relat Res**, New York, v. 406, p. 282-296, 2005.
- MAZZOCCA, A. D. et al. Principles of internal fixation. In: SKELETAL TRAUMA. [s. l: s. n.], 2015.
- MENEGUZZI, A.; ALVARO. **Eletrosíntese de filmes de polímeros a partir de naftilaminas substituídas sobre metais oxidáveis e síntese química** : aplicação na proteção contra a corrosão. [S. l.], 2000.
- NETO, J. R.; DUARTE, L. R. Estudo de correntes induzidas em implantes metálicos. In: CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1978, [S. l.]. **Anais...** [S. l.: s. n.], 1978.
- NIINOMI, M. Biologically and mechanically biocompatible titanium Alloys. **Ti-6Al-4V ELI.**, Moscow v. 49, n. 10, p. 2170–2178, 2008.
- OLIVEIRA, L. Biomateriais com aplicação na regeneração óssea—método de análise e perspectivas futuras. **Revista de Ciências**, Salvador, v. 9, p. 37–44, 2010.
- PARK, J. B.; LAKES, R. S. **Biomaterials**: an introduction. [S. l: s. n.], 2017.
- PIRES, A. L.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M. BIOMATERIAIS: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, [S. l.], v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.
- RAMIRES, I.; GUASTALDI, A. Estudo do biomaterial Ti-6Al-4V empregando-se técnicas eletroquímicas e XPS. **Química Nova**, 2002. ROCHA, T. L. **Resistência a corrosão eletroquímica da liga ti-6al-4v prototipada para aplicações biomédicas**. [S. l.:] UNESP, 2013.
- RUTHERFORD, K. L. et al. Laboratory characterisation of the wear behaviour of PVD-coated tool steels and correlation with cutting tool performance. **Surface and Coatings Technology**, Lausanne, v. 80, n. 1–2, p. 176–180, 1996.
- SARGEANT, A.; GOSWAMI, T. Hip implants - Paper VI - Ion concentrations.

Materials and Design, London, v. 28, n. 1, p. 155–171, 2007.

SATOU, N. et al. In-vitro and in-vivo wear profile of composite resins. **Journal of Oral Rehabilitation**, Chichester, v. 19, n. 1, p. 31–37, jan. 1992.

SUL, Y. T. et al. The bone response of oxidized bioactive and non-bioactive titanium implants. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 26, n. 33, p. 6720–6730, 2005.

SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - Review. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 24, n. 6–8 SPEC. ISS., p. 753–760, 2004.

TABATA, Y. Biomaterial technology for tissue engineering applications. **Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society**, London, v. 6 Suppl 3, n. March, p. S311–S324, 2009.

TAKEYA, G. S. et al. Characterization of Coatings Obtained by Boriding Niobizing Treatment of an AISI H13 Steel. **Materials Performance and Characterization**, Conshohocken, v. 5, n. 4, p. MPC20150066, 2016.

TEOH, S. H. Fatigue of biomaterials: A review. **International Journal of Fatigue**, London, v. 22, n. 10, p. 825–837, 2000.

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE (SÃO PAULO), M. G. C.; PUPO, R. T. **Cadernos de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo**. São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2001. v. 8

WANG, M. L. et al. Direct and indirect induction of apoptosis in human mesenchymal stem cells in response to titanium particles. In: ANNUAL MEETING OF THE ORTHOPAEDIC RESEARCH SOCIETY, 49th., 2003, [S. l.]. **Proceedings...** [S. l.], 2003. p. 697–707.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YAMAMOTO, A.; HONMA, R.; SUMITA, M. **Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells**. [S. l.], 1997. p. 1–2.