

**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

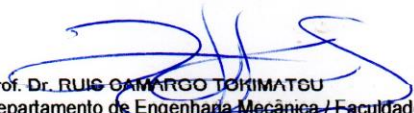
1. Corrosão eletroquímica. 2. DMLS. 3. Aço inoxidável. 4. Ti-6Al-4V. 5. Desgaste. 6. Dureza.

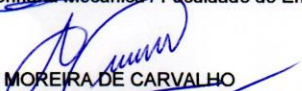
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**


**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

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

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 exhibe 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 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  $\alpha$  hexagonal compacta (hexagonal close-packed - hcp) de baixa temperatura, sendo estabilizada por Al e uma fase  $\beta$  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.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

- Análise comparativa da microdureza Vickers, desgaste microadesivo e a resistência à corrosão eletroquímica do aço inoxidável AISI316L, da liga titânio Ti-6Al-4V e do substrato de aço inoxidável AISI316L com aplicação de uma, duas e quatro camadas da liga de titânio Ti-6Al-4V.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Obter curvas de polarização potenciodinâmicas utilizando solução de Ringer com lactato como eletrólito que simula o meio fisiológico, analisando os seguintes parâmetros eletroquímicos:
  - a) Potencial de corrosão;
  - b) Densidade de Corrente;
  - c) Resistência à Polarização.
- Analisar microdureza e desgastes microadesivos das amostras de aço inoxidável AISI316L, liga de Ti-6Al-4V e amostras de aço inoxidável AISI316L com aplicação de uma, duas e quatro camadas de liga de titânio Ti-6Al-4V;
- Utilização de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), para a análise qualitativa da superfície do material.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Biomateriais

O termo biomateriais apresenta várias definições. PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015 definem como, “dispositivos que entram em contato com sistemas biológicos (incluindo fluidos), com aplicações diagnósticas, vacinais, cirúrgicas ou terapêuticas. Esses dispositivos podem ser constituídos de compostos de origem sintética ou natural, assim como de materiais naturais quimicamente modificados, tanto na forma de sólidos quanto de géis, pastas ou mesmo líquidos”. Vários destes dispositivos podem não ser necessariamente fabricados, como por exemplo, dispositivos biomédicos (biossensores, tubos de circulação sanguínea, sistemas de hemodiálise), dispositivos para a liberação de medicamentos (na forma de filmes, implantes subdérmicos e partículas), órgãos artificiais (como coração, rim, fígado, pâncreas, pulmões, pele) e curativos, materiais implantáveis (como suturas, válvulas cardíacas, lentes, dentes, placas, substitutos ósseos, tendões, telas ou malhas), dentre muitos outros (Tabela 1).

*Tabela 1-Biomateriais e suas aplicações*

<b>MATERIAL</b>	<b>APLICAÇÕES</b>
<b>Sintéticos não degradáveis</b>	
Acrílicos	Suportes para dispositivos extra-corpóreos
Epoxi	Suportes, compósitos de fibras
Hidrogeis	Camadas para catéter, antiadesivos
Poli acetatos	Estruturas para válvula cardíaca
Poli amidas	Suturas
Poli amida elastomérica	Catéter, curativos para ferimentos
Poli carbonatos	Suportes para dispositivos extra-corpóreos
Poli ésteres	Enxertos vasculares, balões para angioplastia
Poli ésters elastoméricos	Catéters
Poli eteracetonas	Componentes estruturais e ortopédicos
Poli imidas	Componentes estruturais, catéters

Poli (metacrilato de metila)	Cimento ósseo, lentes intra-oculares
Poli metil-penteno	Suportes para dispositivos extra-corpóreos
Poli olefinas	Suturas, balões para angioplastia, catéters
Poli olefina elastoméricas	Tubos, corações artificiais, catéters
Poli sulfonas	Dispositivos ortopédicos
Poliuretanos	Catéters, corações artificiais, curativos
Poli cloreto de vinila	Tubos, bolsas sangüíneas
Silicones	Juntas para dedos, catéters, válvulas cardíacas
<b>Biorreabsorvíveis:</b>	
Poli aminoácidos	Peptídeos de adesão celular
- 4 -Poli anidridos	Liberação controlada
Poli caprolactonas	Suturas, liberação controlada
Poli hidroxil butiratos	Liberação controlada, placas ósseas
Poli ortoésteres	Liberação controlada
Colágeno	Camadas, reconstrução de tecidos moles
Hidroxiapatita LD	Implantes ósseos, cirurgia reconstrutiva
<b>Materiais biologicamente derivados</b>	
Artérias e veias bovinas	Enxertos vasculares
Pericárdio bovino	Substitutos de pericárdio, válvulas cardíacas
Ligamentos bovinos	Ligamentos
Tendões bovinos	Tendões
Osso bovino liofilizada	Implantes ósseos
Osso bovino descalcificado	Implantes ósseos
Cordão umbilical humano	Enxertos vasculares
Válvula cardíaca porcina	Válvulas cardíacas
<b>Macromoléculas bioderivadas</b>	
Acetatos de celulose	Membranas para hemodiálise
Celulose de cupramônia	Membranas para hemodiálise
Quitosana	Experimental, camadas, liberação controlada
Colágeno	Camadas, curativos, órgãos híbridos
Elastina	Camadas

Gelatina liofilizada	Camadas para corações artificiais
Ácido hialurônico	Camadas, antiadesivo, anti-inflamatório ocular
Fosfolipídios	Camadas experimentais tromboresistentes
Seda	Suturas
<b>Recobrimentos passivos</b>	
Albumina	Tromboresistência
Cadeias de alcanos	Adsorve albumina para tromboresistência
Fluorcarbonos	Arraste reduzido para catéters
Hidrogels	Arraste reduzido para catéters
Silicones livres de sílica	Tromboresistência
Óleos de silicone	Lubrificante para agulhas e catéters
<b>Recobrimentos bioativos</b>	
Hidroxiapatita	Recobrimentos em implantes endósseos
Angicoagulantes (ex.: heparina e hirudina)	Tromboresistência
Antimicrobianas	Resistência à infecção
Peptídeos aderentes a células	Adesão celular melhorada
Proteínas aderentes a células	Adesão celular melhorada
Superfícies carregadas negativamente	Tromboresistência
Camadas polimerizadas por plasma	Adesão celular melhorada
Trombolíticos	Tromboresistência
<b>Cerâmicas, inorgânicos e vidros</b>	
Vidros bioativos	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Vitro-cerâmicas bioativas	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Alumina de alta densidade	Implantes odontológicos e ortopédicos
Hidroxiapatita	Ligação óssea, cirurgia reconstrutiva
Alumina monocristalina	Implantes ortopédicos e odontológicos
Fosfatos tricálcios	Reparo ósseo

Zircônia	Implantes ortopédicos e odontológicos
<b>Metais e ligas metálicas</b>	
Ligas cobalto-cromo, ligas níquel-cromo, ligas nitinol, (ligas efeito memória de forma), aços inoxidáveis, tântalo, titânio e suas ligas	Arames guias, válvulas de coração mecânico, orifícios e braços, válvula de coração biológico implantes ortopédicos e odontológicos, placas para fraturas, pregos e parafusos para reparo ósseo, coberturas para veia cava, suportes para corações artificiais, comandos para marca-passos e para estimuladores elétricos implantáveis

Fonte: Adaptada (HELMUS; TWEDEN, 1995)

Técnicas terapêuticas com a utilização de biomateriais proporcionam uma abordagem *in vivo* que possibilita as células a se proliferarem e diferenciarem, aumentando o potencial biológico de regeneração tecidual. Assim, é possível que ocorra a cicatrização natural de tecidos e órgãos pela indução celular sem a necessidade de transplante. Essa técnica é chamada de bioengenharia tecidual, o qual é um campo multidisciplinar que envolve a aplicação de princípios e métodos da engenharia e das ciências da saúde para assistir e acelerar a regeneração e o reparo de tecidos defeituosos ou danificados (LANGER; VACANTI, 1993; TABATA, 2009).

O sucesso dessa técnica depende inicialmente da escolha de um material a ser utilizado, o qual deve atender a uma série de requisitos, sendo um dos principais a **biocompatibilidade**. Esse termo indica que sua aplicação clínica não cause reações adversas, tóxicas ou carcinogênicas ao paciente, ou seja, é o efeito do ambiente orgânico no material e efeito do material no organismo. A norma "ISO 10993-1" é a diretriz que apresenta os princípios fundamentais que regem a avaliação biológica de biomateriais e dispositivos biomédicos (BSI, 2009; GOODE, 2016).

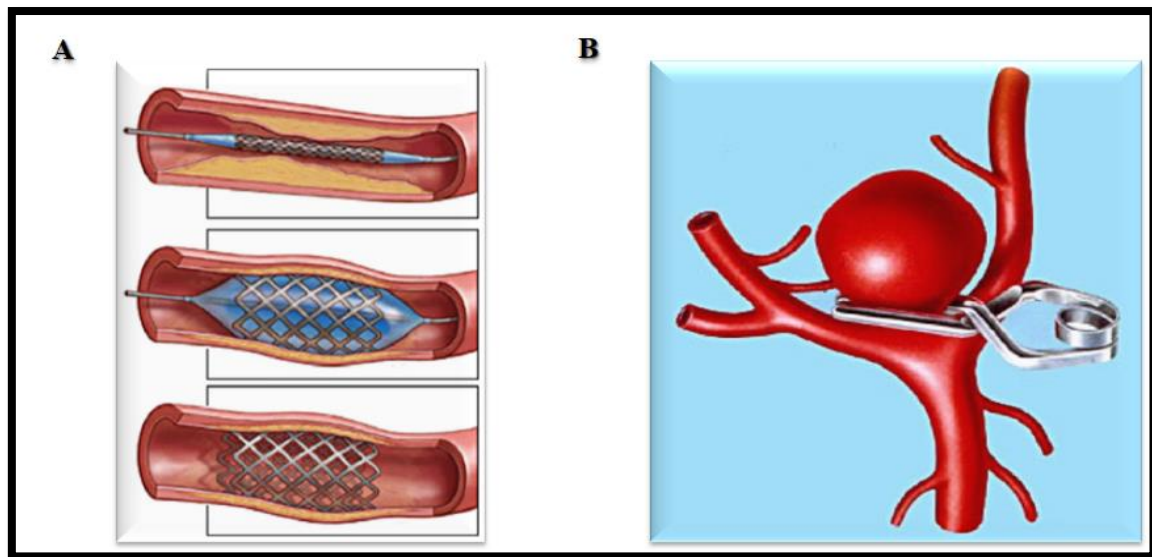
### 3.2 Biomateriais Metálicos

Biomateriais metálicos utilizados em implantes médicos são usados desde o século 19, a partir da revolução industrial, devido a uma crescente demanda para reparação óssea. Implantações bem sucedidas de dispositivos metálicos feitos de ferro, ouro ou prata somente ocorreram após o desenvolvimento da técnica de cirurgia asséptica de Lister, implementada na década de 1860 (PARK; LAKES, 2007).

Os biomateriais metálicos estão entre os principais tipos de matérias-primas utilizados por apresentar excelente desempenho mecânico, como alta resistência à fadiga e à fratura, elevada tenacidade, durabilidade, boa condutividade elétrica, possibilidade de visualização em imagens de raios-X, facilidade de fabricação e baixo custo. Apesar do grande número de metais e ligas produzidos na indústria, apenas alguns são biocompatíveis, possibilitando seu uso como implantes por longos períodos. Os biomateriais metálicos vêm sendo amplamente utilizados como componentes estruturais os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão, tais como, fios, parafusos, placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de ossos e articulações, endopróteses expansíveis e cliques implantáveis (Fig. 01). Em relação à toxicidade de íons metálicos para o corpo humano, recentemente alguns elementos foram analisados e classificados em ordem decrescente de toxicidade, seguindo a seguinte ordem: cobalto > vanádio > níquel > cromo > titânio > ferro (YAMAMOTO; HONMA; SUMITA, 1997).

O aço inoxidável (nome genérico para uma série de ligas de ferro que contêm uma porcentagem elevada [11-30%] de cromo e quantidades variadas de níquel), ligas de cobalto-cromo, titânio comercialmente puro e ligas Ti-6Al-4V os típicos biomateriais metálicos mais usados para implantes (SUMITA; HANAWA; TEOH, 2004).

Figura 1- A) Stent vascular e B) Clipe de aneurisma, ambos feitos com liga de NiTi



Fonte: (CHEN; THOUAS, 2015)

Os biomateriais metálicos em atrito direto sofrem desgaste acentuado, e sua interação com o tecido adjacente ocasiona a liberação de íons metálicos por dissolução, desgaste ou corrosão. Desta forma, suas superfícies devem sofrer modificações e associações com outros materiais, como os polímeros, que lhe conferem maior resistência mecânica, permitindo o contato adequado em regiões de grande atrito, como por exemplo, nas próteses de quadril, e assim minimizando a liberação de íons metálicos por interação do biomaterial com os fluidos fisiológicos, os quais podem ocasionar vários problemas, tais como, detritos potencialmente perigosos ao corpo humano; fratura devido à fadiga e corrosão; falta de biocompatibilidade; toxicidade proveniente de produtos de corrosão, que podem ocasionar reações alérgicas; formação de tumores; teratogenicidade e inflamação (OLIVEIRA, 2010).

Em termos de resistência à corrosão no corpo humano, o aço inoxidável é inferior comparado a ligas cobalto-cromo e ligas de titânio, podendo liberar íons de ferro, cromo e níquel, entretanto, grandes quantidades de aço inoxidável são usadas para implantes devido ao seu menor custo, podendo chegar de um décimo a um quinto do valor em relação às ligas acima citadas (SUMITA; HANAWA; TEOH, 2004).

As ligas de aços inoxidáveis apresentam boas propriedades mecânicas, baixo custo em relação a outros metais, fácil processamento e alta disponibilidade. A característica de não oxidável é obtida pela formação de uma camada passivadora de óxido de cromo na superfície do metal, assim, quanto maior o teor deste elemento na liga, maior a resistência à corrosão (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Embora as ligas de aços inoxidáveis sejam amplamente aceitas como biomaterial, elas não são totalmente resistentes, especialmente no fluido corporal humano que é altamente corrosivo. Atualmente sua aplicação está restrita a dispositivos temporários, como dispositivos internos de fixação ou tração, sendo então removidos após a cicatrização ter ocorrido (MAZZOCCA et al., 2008).

### **3.3 Titânio e Liga de Titânio Ti-6Al-4V**

O titânio (Ti) não é encontrado no corpo humano, e não desempenha nenhum papel biológico conhecido, além de não ser tóxico mesmo em altas doses. Os implantes de Ti não são rejeitados pelo corpo e geralmente fazem boas conexões físicas com o osso. No entanto, em ensaios *in vitro* o Ti inibe a diferenciação osteogênica de células tronco mesenquimatoso e podem causar alterações genéticas no tecido conjuntivo. As partículas de Ti também possuem efeitos biológicos específicos no tamanho das células brancas do sangue (COEN et al., 2003; WANG et al., 2003).

A mutagenicidade não é significativa, indicando que as ligas de Ti são seguras para humanos e animais. Entretanto, a primeira geração de ligas de Ti, representado pela Ti-6Al-4V, foi reportada por causar reações alérgicas no corpo humano. A segunda geração de ligas de Ti (ligas de  $\beta$ -Ti) foi desenvolvida e elementos como Molibdênio, Tântalo e Zircônio são usados como elementos de liga. Eles são considerados ser relativamente seguros, comparados com vanádio e alumínio (NIINOMI, 2008).

O Ti é um elemento de baixa densidade (aproximadamente 60% da densidade de ferro e quase metade da densidade do cobalto), podendo ser fortalecido consideravelmente pelo processamento de liga e deformação. O titânio puro sofre uma transformação alotrópica em aproximadamente 885 °C, mudando de uma estrutura de cristal alfa (fase- $\alpha$ ) para uma estrutura de cristal beta (fase- $\beta$ ). Com base em sua microestrutura após o processamento, as ligas de titânio são categorizadas em quatro classes: ligas  $\alpha$ , ligas próximas de  $\alpha$ , ligas  $\alpha$ - $\beta$  e ligas  $\beta$  (CHEN; THOUAS, 2015).

O módulo de elasticidade do titânio e suas ligas é cerca de metade dos aços inoxidáveis e ligas de cobalto-molibdênio. Comparado com aços inoxidáveis e ligas de cobalto-crómio, o titânio é superior em resistência específica, mas inferior em propriedades tribológicas (fricção, desgaste e a lubrificação durante o contato entre superfícies sólidas em movimento relativo). O uso de ligas de titânio como biomateriais tem aumentado devido ao seu menor módulo, biocompatibilidade superior e resistência à corrosão. Essas propriedades levaram à introdução comercial do titânio puro (CP-Ti) e ligas  $\alpha + \beta$  Ti-6Al-4V, bem como o desenvolvimento das ligas  $\beta$  metaestáveis (CHEN; THOUAS, 2015).

O Titânio e algumas de suas ligas, por apresentarem alta resistência à corrosão, são seguros para implantes no corpo humano, além de apresentarem boa compatibilidade tecidual comparados às ligas de cobalto-cromo, especialmente em tecidos duros, porém a liberação de íons de metais potencialmente perigosos, tais como Alumínio e Vanádio a partir da liga Ti-6Al-4V é particularmente preocupante (HANAWA, 2009; KHANNA et al., 2016).

### **3.4 Prototipagem Rápida e Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS)**

O termo prototipagem rápida designa um conjunto de tecnologias usadas para se fabricar objetos físicos diretamente a partir de fontes de dados gerados por sistemas de projeto auxiliado por computador (CAD). Tais métodos

são bastante peculiares, uma vez que eles agregam e ligam materiais, camada a camada, de forma a constituir o objeto desejado. Eles oferecem diversas vantagens em muitas aplicações quando comparados aos processos de fabricação clássicos baseados em remoção de material, tais como fresamento ou torneamento (GORNI, 2007).

Contudo, existem também métodos baseados na sobreposição de camadas destinados à produção de produtos finais. Esses métodos são conhecidos como manufatura aditiva e faz referência ao fato desses sistemas não requererem nenhum tipo de assistência (UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE (SÃO PAULO); PUPO, 2001).

Essa é uma técnica para produzir modelos em 3D sólidos de forma complexa partindo de dados computacionais 3D. Esses modelos sólidos são construídos pela deposição de camadas sucessivas de materiais, de forma a empilhar-se com as camadas formadas anteriormente. Existem diversos métodos de manufatura como Deposição de Material Fundido, Estereolitografia, e a Sinterização Direta de Metais por Laser (DE SOUZA; CENTENO; PEDRINI, 2003).

O processo de Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS), baseia-se na construção de peças, camada a camada, como protótipos funcionais ou as ferramentas de produção, através da sinterização de misturas de pós 100% metálicos (ESPERTO; OSÓRIO, 2008).

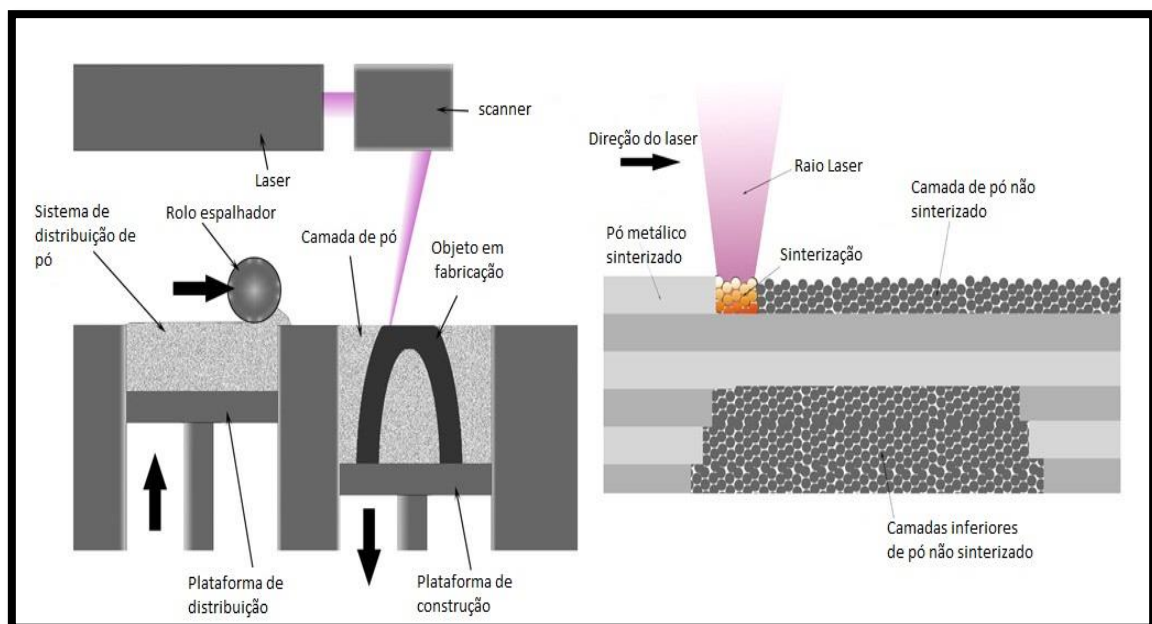
As principais vantagens podem ser destacadas sendo, o bom acabamento, a possibilidade de utilização de várias ligas metálicas, a produção tanto de protótipos como de peças funcionais, a reutilização do pó não sinterizado, um alto grau de flexibilidade, a possibilidade de trabalhar com materiais com alto ponto de fusão e a capacidade de fabricar peças com alto grau de complexidade (CLAROS, 2016).

Nesse processo, uma camada fina de pó metálico é colocada pelo espalhador sobre a plataforma de construção (PC), formando uma camada nivelada de pó. Então, um feixe de laser, controlado por um conjunto de espelhos, atinge a superfície do leito fundindo as partículas de pó e criando

uma poça de fusão local. O laser percorre todas as regiões pré-definidas, aderindo as partículas umas às outras e à camada anterior (LONGHITANO, 2016).

Após a formação de uma camada, a plataforma de construção da peça desce e a plataforma de distribuição se eleva o equivalente à espessura de uma nova camada, e o processo é repetido camada a camada até a obtenção da peça final. A atmosfera no interior da câmara é mantida com gás inerte para evitar a oxidação do material (Fig. 2). O pó não sinterizado é removido ao final do processo e pode ser reutilizado (LONGHITANO, 2016).

Figura 2- Representação do processo de sinterização direta de metais por laser (DMLS)



Fonte: Direct Metal Laser Sintering - DMLS (2017)

### 3.5 Desgaste e ensaio microadesivo com esfera giratória fixa (esfera-fixa).

O desgaste é responsável por diversos problemas industriais. O custo de produção é aumentado devido à necessidade de manutenção, falha e tempo de inatividade por conta de reparos. O tratamento da superfície pode melhorar o desempenho por manter o interior com suas propriedades inalteradas, mas

ganhando no aumento da resistência introduzindo quantidades mínimas de material de cobertura (TAKEYA et al., 2016).

Sendo o desgaste um fenômeno superficial, o uso de revestimentos duros pode ser uma solução eficiente. O substrato mantém suas características como resistência a impactos e o revestimento procura suportar a corrosão, desgaste e cargas térmicas enquanto se reduz a quantidade de material duro (TAKEYA et al., 2016).

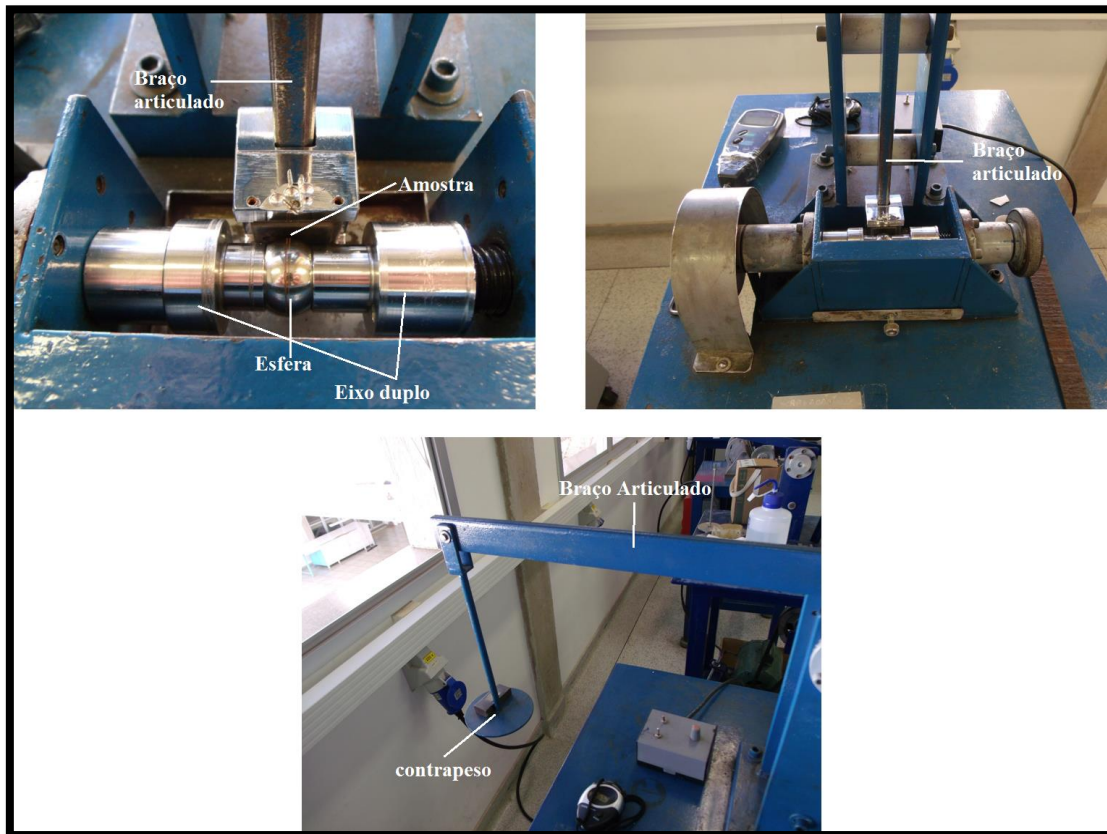
Uma das funções da engenharia de superfície é melhorar a resistência ao desgaste e, como consequência, a durabilidade de componentes e produtos (GEE et al., 2003). O desgaste é crítico para a determinação da vida útil do componente. No entanto, os métodos tradicionais de ensaios de desgaste foram feitos para grandes quantidades de materiais e não são ideais para materiais que possuem superfície modificada que podem se estender por alguns micrômetros apenas (RUTHERFORD et al., 1996).

Os testes de microabrasão são populares para o ensaio de abrasão de superfícies por possuir vantagens sobre os testes convencionais, incluindo a capacidade de testar volumes pequenos de material e revestimentos finos, além do baixo custo dos equipamentos e sua versatilidade (GEE et al., 2003).

Estes testes mostraram resultados que indicam que podem ser usados para medir o desgaste independentemente do revestimento e do substrato. Também podemos observar que esse tipo de ensaio independe da adesão do revestimento na superfície do substrato (RUTHERFORD et al., 1996).

Um dos ensaios de microabrasão é o de esfera-fixa (Fig. 3), neste ensaio a amostra é fixada em um braço articulado com peso aplicado diretamente sobre a esfera. a superfície da amostra é pressionado contra a parte superior da esfera e a carga é aplicada. Um arranjo de eixo duplo é usado para girar a esfera e evitar o erro potencial na carga aplicada devido ao atrito entre a esfera e a amostra de teste e também permite maiores cargas de ensaio. A fixação da esfera em um eixo de transmissão separado permite a substituição do material de atrito (GEE et al., 2003).

Figura 3 - Aparelhagem usada para ensaio de desgaste microadesivo por esfera giratória fixa.



Fonte: Dados do autor.

A técnica tem demonstrado ser aplicável para a avaliação de desempenho do desgaste de uma vasta gama de diferentes processos de engenharia de superfície, sendo considerada uma técnica com diversos pontos positivos, tais como,

- O equipamento de teste é relativamente barato (comprar ou fabricar);
- Amostras de teste podem ser muito pequenas. Isso permite testes de controle de qualidade envolvendo novos revestimentos;
- Pode ser desenvolvido um sistema de teste no local, ou seja, pode ser realizado em campo, sem a necessidade de levar amostras para o laboratório;
- O sistema de teste é relativamente simples e, portanto, atraente;
- O sistema de teste também pode ser usado para medição de espessura;

- O sistema de teste pode ser usado para criação de perfil (GEE et al., 2005).

### **3.6 Resistência à corrosão eletroquímica em biomateriais metálicos**

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não à esforços mecânicos. Por ser um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos e afetando a durabilidade e desempenho dos mesmos, podendo comprometer sua aplicação (CLAROS, 2016).

Os processos de corrosão podem acontecer de diversas maneiras, devido à variedade de metais, ligas e meios em que ela pode ocorrer. Uma das classificações divide o fenômeno em corrosão seca e corrosão úmida. Porém a classificação mais aceita é a divisão do fenômeno em corrosão química e eletroquímica (MENEGUZZI; ALVARO, 2000).

A resistência à corrosão é de fundamental importância para que uma liga metálica possa ser utilizada como produto para implante, já que os fluidos biológicos são altamente corrosivos. Uma peça implantada que sofre corrosão pode trazer incontáveis problemas para o paciente incluindo a quebra do implante até a liberação de íons potencialmente indesejáveis (BARTH, 2016).

Um material que pode ser utilizado para implante não deve apresentar corrosão nos fluidos biológicos, caso contrário, esse material é eliminado como admissível para implante (ASSIS, 2006).

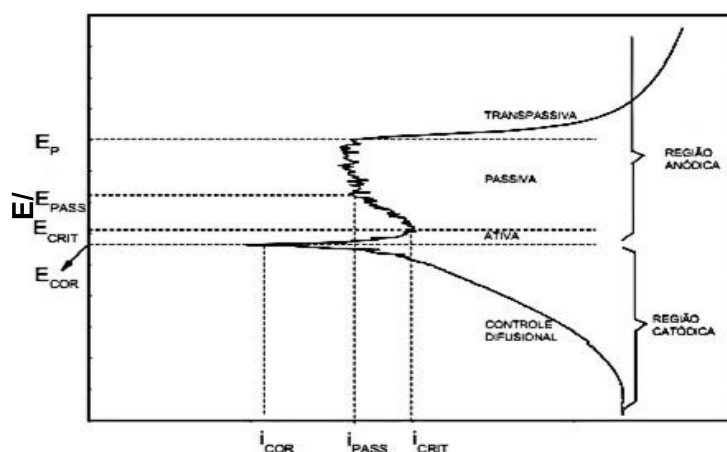
Os ensaios eletroquímicos que utilizam solventes que simulam as características do meio fisiológico se fazem necessários para materiais a serem utilizados como implantes biomédicos (ASSIS, 2006). Mesmo existindo diversas formas de avaliação de taxa de corrosão, como a perda de massa, formação e profundidade de pites, perda de características mecânicas e mudanças no meio corrosivo, as curvas de polarização potenciodinâmica, polarização linear, determinação de potencial a circuito aberto e espectroscopia

de impedância eletroquímica são alguns dos métodos eletroquímicos utilizados em estudos sobre corrosão (ROCHA, 2013).

A técnica para a se obter a curva de polarização potenciodinâmica se estabelece com a varredura continuada e com elevação constante do potencial, iniciando-se em regiões catódicas. Este método é caracterizado pelo fato de ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente. Para variar o potencial aplicado ao corpo de prova em estudo é necessário um potenciostato, o qual varia, no sentido anódico ou no catódico, o potencial do metal em relação ao eletrodo de referência (Fig. 4) (RAMIRES; GUASTALDI, 2002)

Uma curva de polarização é dividida em duas grandes regiões, a anódica e a catódica, identificadas como região ativa, passiva e transpassiva. A região catódica pode conter uma corrosão pequena no ataque eletroquímico dependendo das características do meio, como o pH da solução e a composição da liga (WOLYNEC, 2003). Quando a taxa de redução e oxidação se igualam, é encontrado o potencial de corrosão, nesse momento inicia-se a corrosão do metal. No potencial de corrosão, as correntes anódicas e catódicas possuem mesma densidade. Partindo do potencial de corrosão, e aumentado o potencial, a densidade da corrente também aumenta até atingir o potencial e a densidade crítica de passivação, nesse momento a transição ativo-passivo ocorre (WOLYNEC, 2003).

Figura 4- Esquema de curva de polarização



Fonte: (ROCHA, 2013 apud WOLYNEC, 2003)

A região de dissolução ativa, com a adsorção de oxigênio acontecendo, ocorre entre o potencial de corrosão e o potencial crítico. No potencial crítico de passivação até o potencial de pite tem-se a formação de uma camada passivadora que protege o material. Essa camada se quebra no potencial de pite e volta a acontecer a corrosão. A partir do potencial de pite a região é chamada de transpassiva (WOLYNEC, 2003).

Quanto menores os valores de densidade de corrente crítica de passivação ( $i_{crit}$ ) e o potencial crítico de passivação ( $E_{crit}$ ) maior será a facilidade com que o material metálico terá para se passivar, em um determinado meio. Quanto menor a densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ), menor será a taxa de corrosão na passividade. A densidade de corrente ( $i_{cor}$ ) é um parâmetro que permite relacionar, a partir de uma curva de polarização, os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão ao tempo de vida útil do material no meio (ROCHA, 2013 apud WOLYNEC, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Confeção das amostras

O aço inoxidável AISI316L e a liga de Ti-6Al-4V utilizadas neste estudo foram fabricadas pela empresa EOS® e pelo Instituto Nacional de Biofabricação (INCT-BIOFABRIS) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As amostras usadas foram produzidas utilizando a técnica de Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS), sendo realizada no INCT-BIOFABRIS – UNICAMP, utilizando o equipamento de prototipagem rápida EOSINT M-270 (Fig. 5).

Figura 5- Equipamento de DMLS modelo EOSINT M 270.



Fonte: Dados do autor.

Para a confecção das amostras de aço inoxidável AISI316L foram utilizados os parâmetros específicos da fabricante para essa liga. Para a liga de

Ti-6Al-4V os parâmetros utilizados estão demonstrados na tabela 2. Como controle de oxigênio dentro do reator e como gás de proteção foi utilizado o gás argônio. As amostras obtidas possuem dimensões de 20mm x 20mm x 4mm.

Tabela 2- Parâmetros de processamento utilizados no processo DMLS da liga Ti-6Al-4V

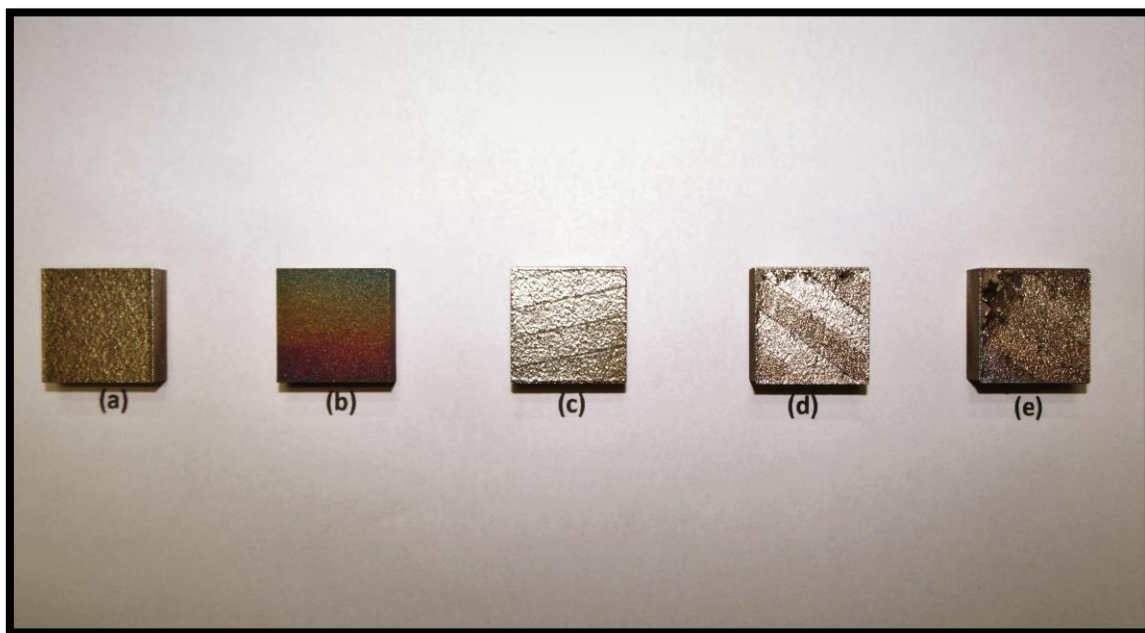
<b>Potência do laser</b>	170 W
<b>Velocidade de varredura do laser</b>	1.250 mm/s
<b>Ângulo de varredura</b>	45°
<b>Distância entre linhas</b>	0,1mm
<b>Espessura da camada</b>	0,03mm

Fonte: Adaptada de EOS Gmbh (2004)

As amostras confeccionadas estão dispostas na figura 6. As identificações são as seguintes:

- 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.

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 camadas de Ti-6Al-4V.



Fonte: Dados do autor.

## 4.2 Preparação das amostras

Para o acabamento da superfície, as amostras foram submetidas ao de lixamento manual com as seguintes granulometrias de lixa: 60; 80; 120; 220; 320; 600; 1200 e 2000. Após o lixamento, as amostras foram polidas para retirar as marcas inerentes ao processo. No polimento foi utilizada a politriz e pasta abrasiva de suspensões de diamante com as seguintes granulometrias: 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m. Esses processos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LAECO), localizado no DFQ da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho “ (FEIS – UNESP).

Após o processo de polimento, as amostras foram submetidas à limpeza, onde, inicialmente foram lavadas com detergente, em seguida

passaram por três banhos ultrassônicos, sendo o primeiro de 10 minutos em solvente acetona, o segundo de 10 minutos em etanol 70% e, por fim, 10 minutos com água deionizada.

O ataque químico para a observação da microestrutura e caracterização das amostras foi realizado no Grupo de Materiais Eletroquímica e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) – IQSC/USP, em São Carlos-SP. A Solução utilizada foi o reagente Kroll (solução com 50ml de água destilada, 30 ml de HNO<sub>3</sub> e 10 ml de HF) e o tempo de imersão das amostras na solução foi de 30 segundos.

### **4.3 Caracterização das amostras**

Para caracterização das amostras obtidas foram realizadas análises por meio de técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX). Para medidas de resistência à corrosão foram realizados ensaios de corrosão eletroquímica gerando curvas de polarização potenciodinâmicas.

#### **4.3.1 Composição química qualitativa e microestrutura**

As micrografias e microestruturas das amostras foram adquiridas utilizando observação da superfície por meio de microscopia óptica no Microscópio Óptico Zeiss AxioPlan e no equipamento EVO LS15 ZEISS®, situado na Central de Análises Químicas instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). A microanálise da composição química das amostras foi por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX) e obtida por meio do mesmo equipamento utilizado para a obtenção das micrografias.

## **4.4 Microdureza e desgaste microadesivo**

### **4.4.1 Microdureza**

Foram realizados ensaios de dureza Vickers (HV) no Departamento de Materiais e Manufatura (DEMMA), EESC – USP, em um total de 15 medidas por amostra para obtenção de média e desvio padrão.

### **4.4.2 Desgaste microadesivo**

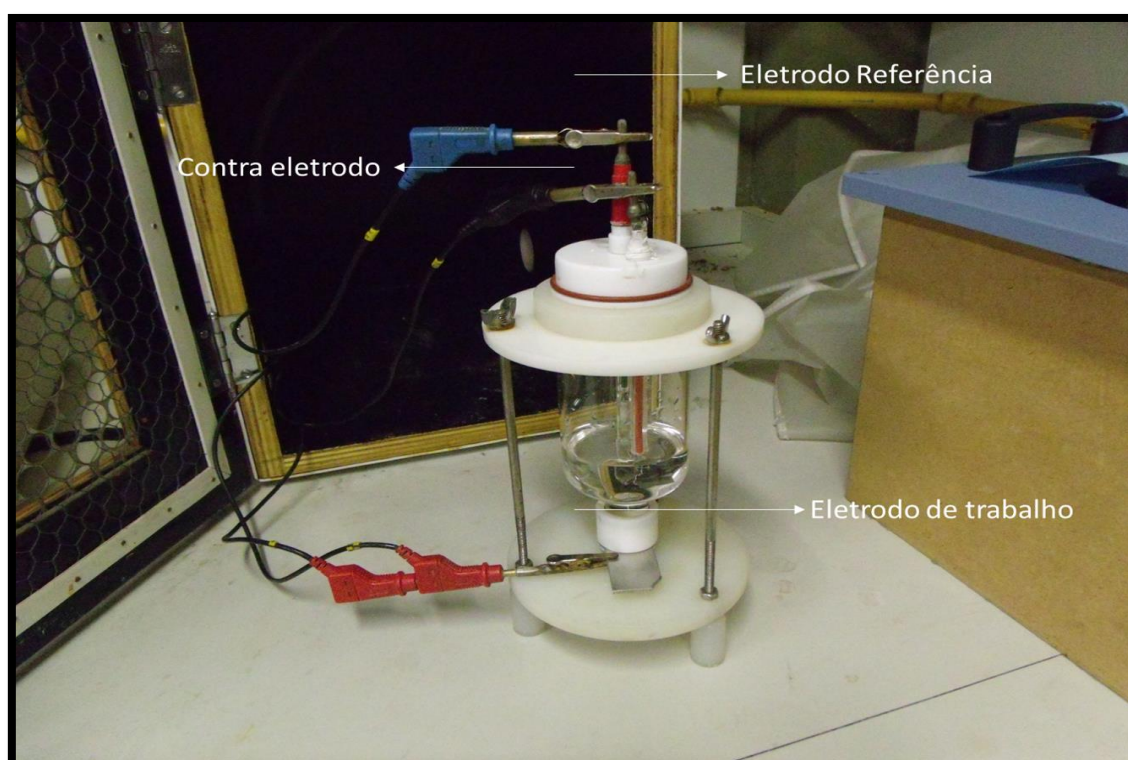
O ensaio de desgaste microadesivo por esfera giratória fixa foi feito no mesmo laboratório dos ensaios de microdureza e teve os seguintes parâmetros: Esfera de aço AISI52100, temperado, revenido, com dureza de 61 HRC e diâmetro de 25,4 mm; rotação da esfera em 400 rpm; carga utilizada de 50 gf; tempo de ensaio de 5, 10, 15 e 20 minutos e com distância equivalente para cada tempo de teste foi de 160, 320, 480 e 640 metros respectivamente.

## **4.5 Ensaios de Corrosão Eletroquímica**

As amostras foram polidas conforme procedimento descrito anteriormente e posteriormente submetidas à limpeza. Inicialmente foram lavadas com detergente, em seguida passaram por três banhos ultrassônicos, sendo o primeiro de 10 minutos em solvente acetona para a retirada de camadas oxidadas, o segundo de 10 minutos em etanol 70% para a retirada de possíveis marcas de gordura e, por fim, 10 minutos com água destilada a fim de remover quaisquer partículas que por ventura tenha ficado após o banho com etanol. Entre cada banho ultrassônico as amostras foram lavadas com água deionizada para a retirada dos solventes e resíduos finais.

Nos ensaios de corrosão eletroquímica foram empregados 50 mL de solução de Ringer com lactato simulando o meio extracelular, em temperatura ambiente e presença de oxigênio. O experimento utilizado para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica conteve uma célula eletroquímica em vidro e três eletrodos, sendo um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), um contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho constituído pelas amostras experimentais (Fig. 7).

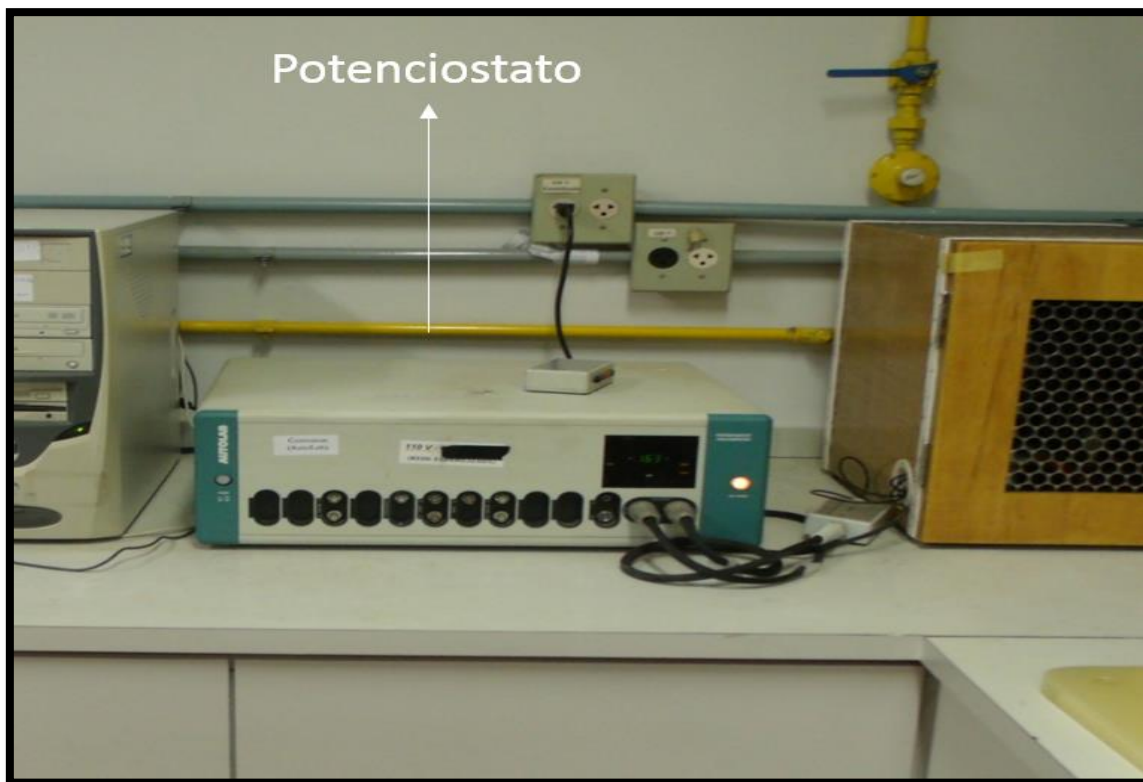
Figura 7- Célula eletrolítica constituída de um eletrodo de referência de calomelano saturado, um contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho com amostras analisadas.



Fonte: Dados do autor.

Foi empregado também, um potenciostato modelo Autolab-VGSTAT – 302, para monitoramento do potencial e corrente (Fig. 8).

Figura 8 - Potenciostato modelo Autolab-VGSTAT – 302



Fonte: Dados do autor.

As etapas envolvidas nos ensaios de corrosão eletroquímica foram realizadas no Grupo de Eletroquímica (GE) do IQSC – USP em São Carlos - SP. As curvas de polarização potenciodinâmicas das amostras foram obtidas com uma velocidade na varredura empregada de  $1 \text{ mV/s}^{-1}$  e o intervalo de potencial varrido de  $-1 \text{ V}$  a  $+ 1.2 \text{ V}$ . A área estudada das amostras (eletrodo de trabalho) foi de  $1,0 \text{ cm}^2$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Ensaio de Microdureza

Os resultados dos ensaios de microdureza realizados em cada amostra estudada foram obtidos utilizando uma carga de 50 gf. Os dados comparativos estão dispostos na tabela 3:

Tabela 3- Dados do ensaio de microdureza Vickers

MATERIAL	MICRODUREZA (HV)	DESVIO PADRÃO (HV)
AISI316L	222	±8,5
Ti6-Al-4V	444	±18
Ti-6Al-4V-1C	799	±95
Ti-6Al-4V-2C	1005	±78
Ti-6Al-4V-4C	977,5	±62

Fonte: Dados do autor.

De acordo com os dados na tabela, a dureza Vickers da liga Ti-6Al-4V (444 HV) é o dobro do aço AISI316L (222 HV). Esses valores são aproximados com os da literatura (BAUER, 2007; GONTIJO et al., 2007). O Tratamento de superfície do aço AISI316L com liga de Ti-6Al-4V aumentou consideravelmente a microdureza das amostras. O acréscimo da microdureza pelo revestimento do substrato por material mais duro, depositado por métodos diferentes do DMLS, já foi descrito na literatura (COLAÇO; MARANHO, 2014).

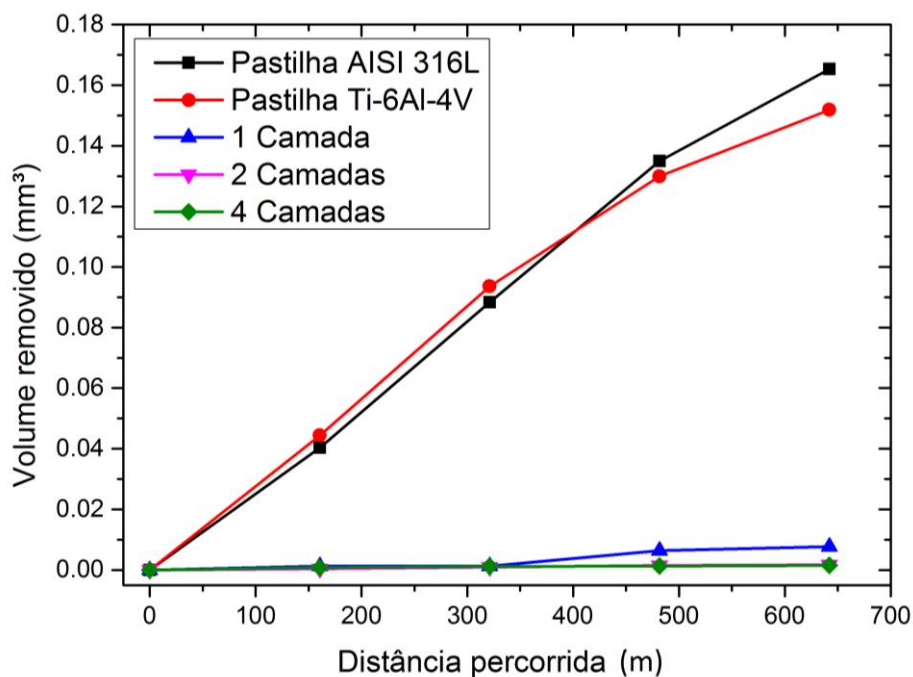
O aumento da microdureza Vickers para as amostras de AISI316L tratadas com 1, 2 e 4 camadas com liga de Ti-6Al-4V foi bastante expressivo e bem maiores do que o esperado. Esses valores de dureza chegam a 4,5 vezes maior quando se compara a amostra de AISI316L com o mesmo substrato revestido de 2 camadas de liga de Ti-6Al-4V. Os motivos pelos quais esse aumento ocorreu não foi abordado nessa análise, podendo ser estudado posteriormente. Uma provável explicação está no processo de manufatura DMLS, onde o material passa por alta temperatura durante a sinterização e posterior resfriamento com rapidez suficiente para formação de estruturas mais duras.

Entre as amostras de aço AISI316L revestidas com a Liga Ti-6Al-4V, observam-se valores bastante aproximados, com uma microdureza um pouco menor naquela com apenas uma camada (799 HC). Essa pequena diferença pode estar relacionada com a diluição sofrida pela liga de Ti-6Al-4V no substrato de AISI316L durante o processo de confecção da amostra.

## 5.2 Ensaio de desgaste microadesivo.

O ensaio microadesivo realizados para as cinco amostras geraram um gráfico que demonstra o volume de material removido, em  $\text{mm}^3$ , em função da distância relativa percorrida pela esfera (Fig. 9):

Figura 9- Gráfico do volume removido em função da distância relativa percorrida



Fonte: Dados do autor.

As pastilhas de aço AISI316L e liga Ti-6Al-4V tiveram perda de volume muito próximas, com uma perda maior para o aço AISI 316L no terço final do ensaio. Nesse caso, pode-se observar que próteses articuladas feitas com esses materiais sofreriam perda de volume próximas, porém a vida útil daquela

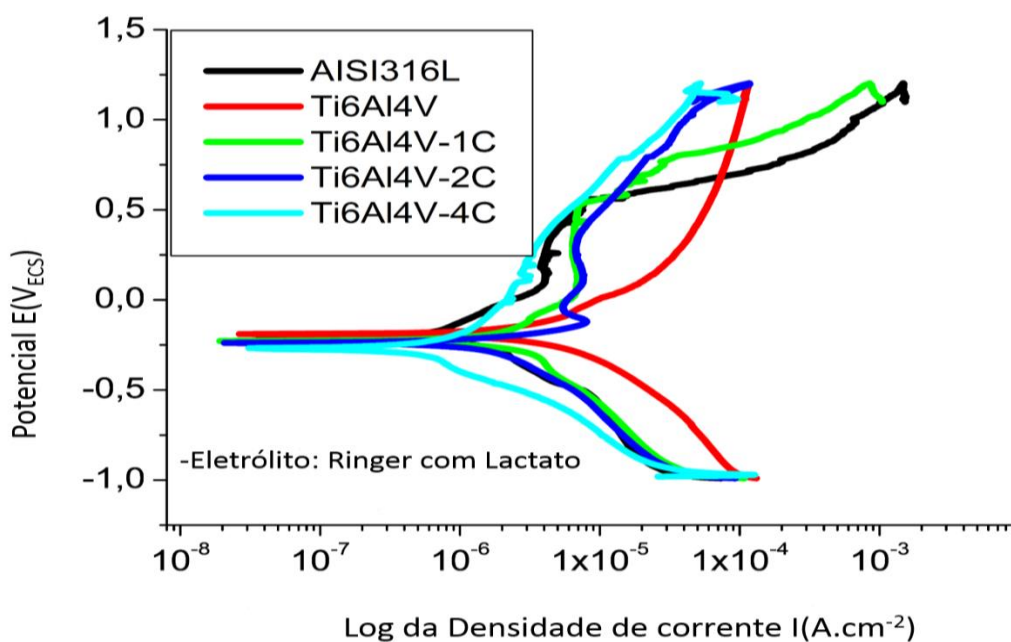
produzida com aço inoxidável seria provavelmente menor, já que seu desgaste a longo prazo seria maior.

As pastilhas revestidas com liga de Ti-6Al-4V sofreram um desgaste extremamente baixo, apenas a pastilha recoberta com uma camada da liga de Ti-6Al-4V se diferenciou das outras com um leve aumento no desgaste a partir de 10 minutos de teste. Esses fatos foram corroborados com o teste de microdureza Vickers. A correlação entre microdureza e microdesgaste é conhecida, onde um material mais duro possui um desgaste menor (SATOU et al., 1992). Os resultados obtidos no teste de microdesgaste são compatíveis com os apresentados na microdureza. Um Aumento drástico na dureza provocou uma queda, também drástica, no microdesgaste.

### 5.3 Ensaios de Corrosão Eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas após os ensaios estão representadas no gráfico apresentado na figura 10:

Figura 10- Curvas de polarização potenciodinâmica



Fonte: Dados do autor.

Partindo das curvas de polarização potenciodinâmicas, os seguintes parâmetros eletroquímicos foram obtidos: Potencial de corrosão ( $E_{cor}$ ), a densidade de corrente e corrosão ( $I_{cor}$ ) e a resistência de polarização ( $R_{pol}$ ). Esses parâmetros foram alocados na tabela 4:

*Tabela 4- Parâmetros eletroquímicos dos materiais ensaiados*

<b>Material</b>	<b><math>E_{cor}</math> (mV)</b>	<b><math>I_{cor}</math> (nA.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>R_{pol}</math>. (<math>\Omega</math>.cm<sup>2</sup>)x10<sup>4</sup></b>
AISI316L	-209	36,93	5,66
Ti-6Al-4V	-189	26,55	1,60
Ti-6Al-4V-1C	-228	19,23	2,41
Ti-6Al-4V-2C	-238	20,75	2,20
Ti-6Al-4V-4C	-268	31,07	3,46

Fonte: Dados do autor.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização, indicam que os potenciais de corrosão ( $E_{cor}$ ) são semelhantes para todos os materiais. Existe uma diferença de 59 mV entre o substrato puro de AISI316L e a pastilha com substrato de aço recoberta com 4 camadas de liga de titânio (Ti-6Al-4V-4C) que obteve o menor valor de potencial. Essa alteração é pouco significativa. O maior potencial obtido foi do substrato de Ti-6Al-4V com valor e -189 mV. Existe uma diferença muito pequena, de apenas 20 mV, comparada ao substrato de AISI316L. O potencial da corrente permite saber quando se inicia a corrosão (PICON, 2001).

Para a densidade de corrente de corrosão ( $I_{cor}$ ), que o resultado está relacionado com a velocidade das reações de corrosão na superfície da amostra (PICON, 2001), percebe-se que a pastilha revestida com uma e duas camadas de liga Ti-6Al-4V possuem valores inferiores e notadamente próximos, com uma diferença de apenas 1,52 nA.cm<sup>-2</sup>. O substrato AISI316L e a pastilha com 4 camadas de Ti-6Al-4V possuem maior valor, portanto as maiores perdas de material em um mesmo espaço temporal.

Os resultados tabelados, na ordem de grandeza 10<sup>4</sup> para todos os materiais, indicam que o aço AISI316L possui a maior resistência de

polarização, portanto a menor taxa de corrosão no meio extracelular analisado. A liga de Ti-6Al-4V foi observada como o material com menor resistência de polarização. A agressividade do meio biológico extracelular (simulado pelo uso de Ringer com lactato utilizado como eletrólito nos ensaios) nos materiais pode ser comparada pela resistência de polarização, onde os menores valores demonstram uma maior agressão do meio (WOLYNEC, 2003)(PICON, 2001).

Entre as pastilhas com superfície tratada, a com quatro camadas apresentou maior resistência à polarização. As pastilhas com uma e duas camadas apresentaram valores próximos, mas com uma leve vantagem contra a corrosão observada na amostra com uma camada.

A sequência crescente da agressividade do meio fisiológico nas amostras foi: (i) substrato de aço AISI316L;(ii) pastilha com 4 camadas de liga Ti-6Al-4V; (iii) pastilha com 2 camadas; (iv) pastilha com uma camada e, (v) como material que sofre maior agressão pelo meio, o substrato Ti-6Al-4V.

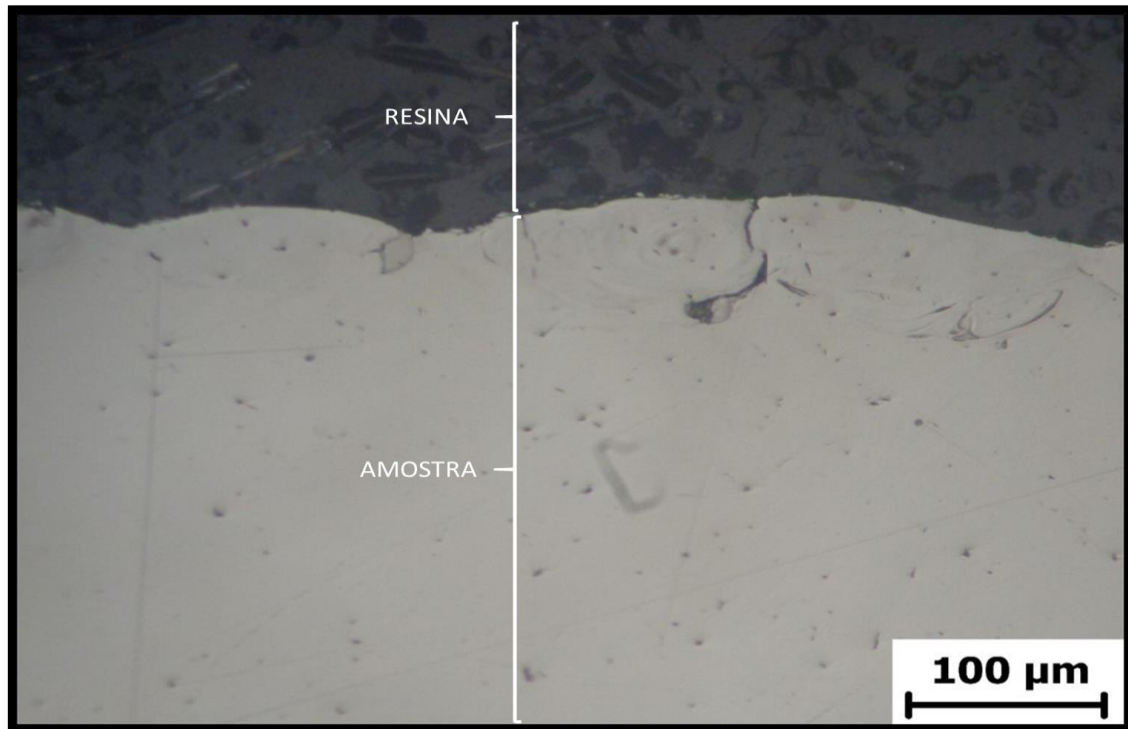
Na observação do potencial de corrosão,  $E_{cor}$  (mV), densidade de corrente,  $I_{cor}$  (nA.cm<sup>-2</sup>), e resistência à polarização,  $R_{pol}$ . ( $\Omega$ .cm<sup>2</sup>)x10<sup>4</sup> encontrados demonstram que todas as amostras analisadas possuem características de corrosão semelhantes.

#### **5.4 Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)**

##### **5.4.1 Microscopia Óptica (MO)**

Imagens de microscopia óptica foram feitas com o intuito de observar a superfície das amostras de aço AISI316L tratadas com uma, duas e quatro camadas de ligas de Ti-6Al-4V. Na microscopia óptica, sem ataque químico, foi observada uma grande dificuldade de se distinguir entre o substrato de aço AISI316L e as camadas de liga Ti-6Al-4V (Fig. 11).

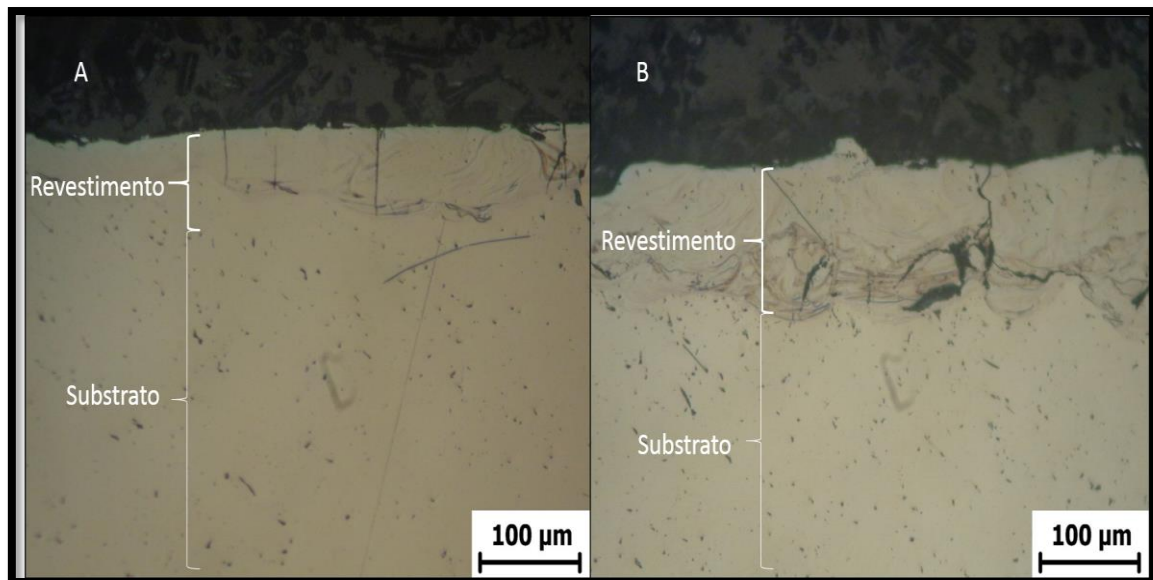
Figura 11- Microscopia Óptica do substrato de AISI316L com uma camada de liga Ti-6Al-4V com escala de 100 $\mu$ m.



Fonte: Dados do autor.

Na figura 12, observa-se as microscopias obtidas com aço AISI316L revestidas com duas camadas (A) e com quatro camadas (B) da liga Ti-6Al-4V. A diferenciação do substrato de aço inoxidável AISI316L e das camadas de liga de Ti-6Al-4V já é melhor observada. Nessas microscopias, nota-se trincas nas amostras, que podem ter sido provocadas, tanto pelo método DMLS de manufatura quanto pelo protocolo utilizado para as análises durante o corte. Essas trincas podem estar relacionadas também com as tensões sofridas pela liga de Ti-6Al-4V após a fusão no processo DMLS.

Figura 12- Microscopia Óptica do substrato de AISI316L com duas (A) e quatro (B) camadas de liga Ti-6Al-4V com escala de 100 $\mu$ m.

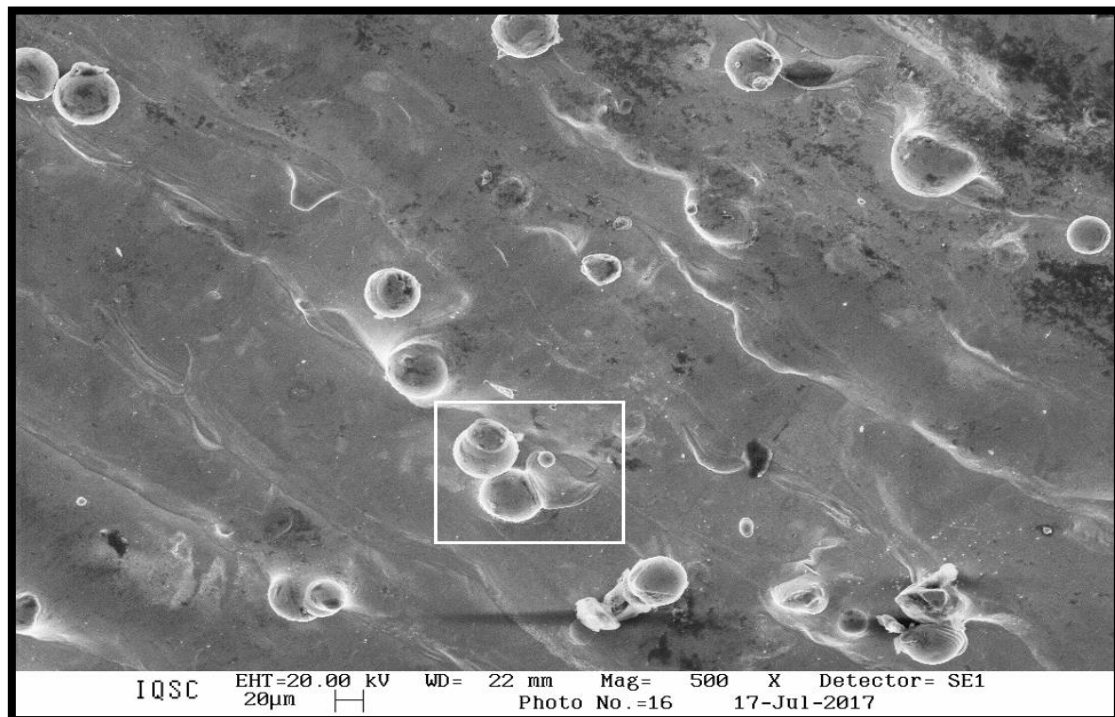


Fonte: Dados do autor.

#### 5.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-x (EDX)

Na imagem obtida por pela Microscopia Eletrônica de Varredura das pastilhas com camada uma camada de liga Ti-6Al-4V, com uma ampliação de 500 x, foi possível observar a presença de pó de Ti-6Al-4V que não sofreu fusão durante o processo DMLS de manufatura aditiva espalhado por toda região observada (Fig. 13).

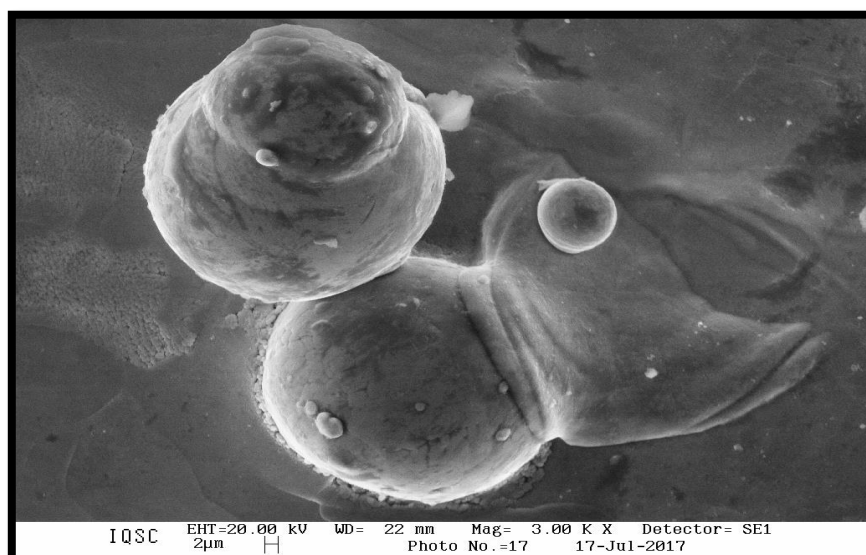
Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura de superfície da amostra revestida com 1 camada de liga de Ti-6Al-4V com ampliação de 500X, demonstrando a presença de pó não sinterizado



Fonte: Dados do autor.

Na figura 14, numa ampliação de 3000x, focada na região demarcada na figura 13, observa-se com mais clareza as partículas do pó de Ti-6Al-4V.

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.



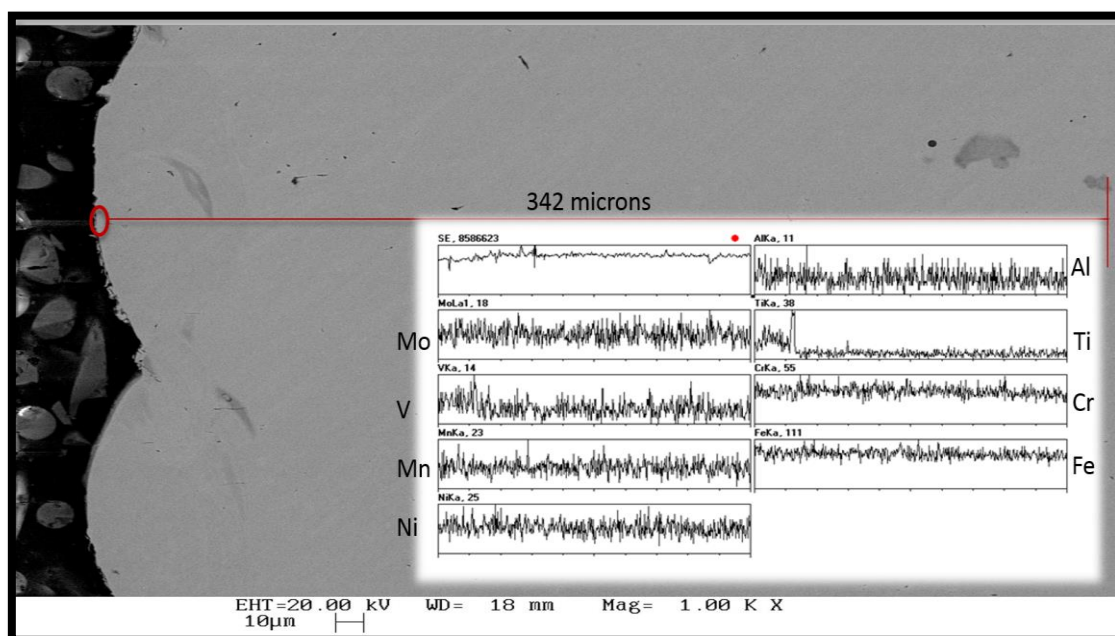
Fonte: Dados do autor.

A presença de pó ultrafino de liga Ti-6Al-4V na superfície das amostras analisadas revela que o procedimento realizado para sua confecção deve ser trabalhado e estudado. Essas partículas são incompatíveis com o uso intra corporal de implantes por permitir que esse material, em contato com os fluidos extracelulares, possa se desprender, podendo provocar reações adversas nesse organismo.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de aço inoxidável AISI316L revestidas com uma, duas e quatro camadas de liga Ti-6Al-4V demonstra um estudo em linha da composição química qualitativa conseguida a partir do processo de Sinterização Direta de Metais por Laser (DMLS)

A figura 15, da MEV obtida da amostra de AISI316L revestida com uma camada de liga Ti-6Al-4V, indica a presença de elementos químicos diferentes daqueles encontrados normalmente na liga de Ti-6Al-4V. Esses elementos, tais como ferro, cromo, e níquel fazem parte da constituição do aço AISI316L (BARTH, 2016). Esse fenômeno era esperado já que durante o processo DMLS, ocorre uma diluição da liga Ti-6Al-4V no substrato de aço. Essa diluição faz com que os elementos do substrato apareçam na superfície tratada.

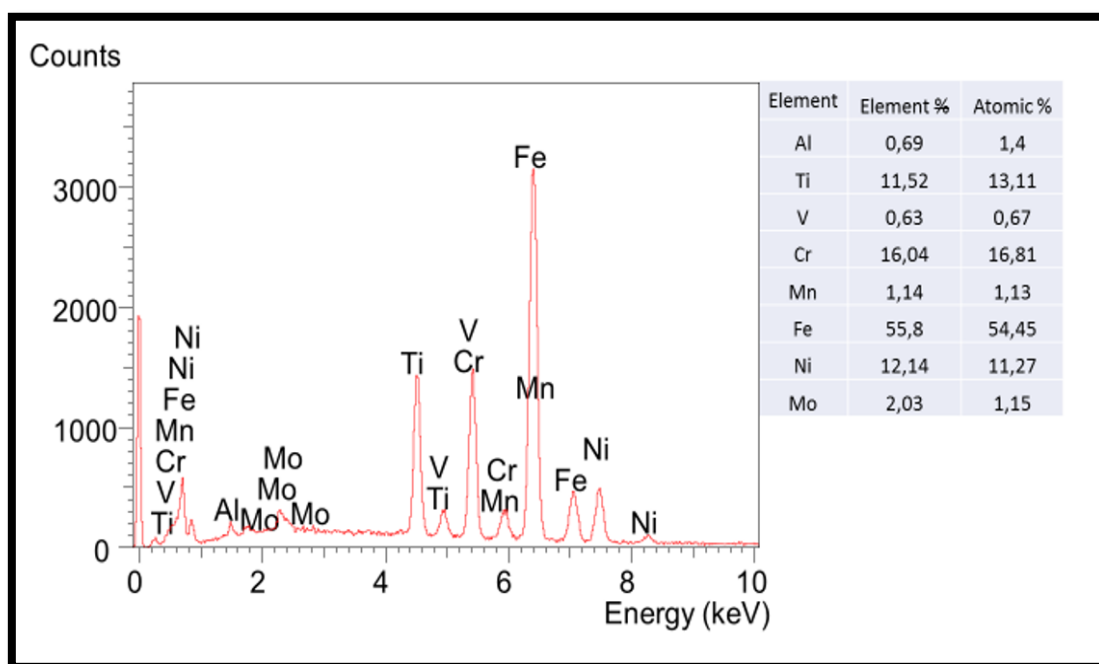
Figura 15 - Microscopia Eletrônica de Varredura com uma camada de liga Ti-6Al4V com profundidade da linha com 342 microns.



Fonte: Dados do autor.

A imagem do EDX da amostra de aço AISI316L recoberta com 1 camada de liga Ti-6Al-4V (Fig. 16) indicou alta porcentagem de elementos do substrato migrando para a superfície confirmando uma alta diluição da liga no substrato. Existe uma porcentagem maior dos elementos do substrato, como ferro, cromo e níquel do que aqueles característicos da liga. Nota-se, então, a necessidade de aplicação de mais camadas de liga Ti-6Al-4V buscando uma melhor proporção desses elementos.

Figura 16 - EDX da amostra com uma camada de liga Ti-6Al-4V demonstrando a proporção maior de elementos do substrato na superfície.

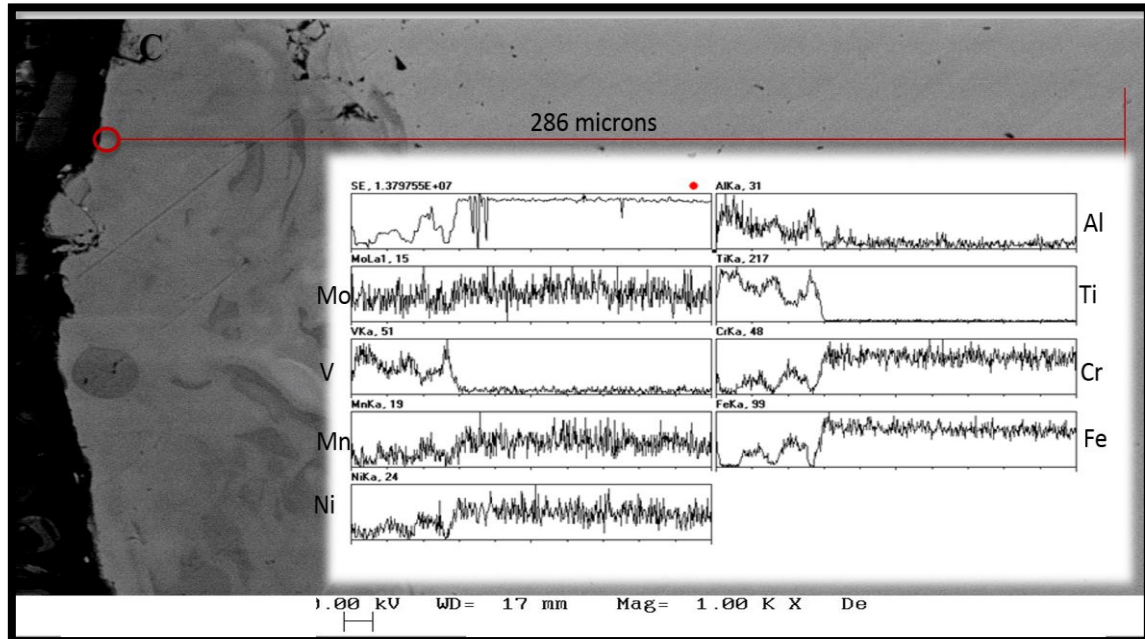


Fonte: Dados do autor.

A partir da figura 17, na MEV obtida da amostra de AISI316L revestida com duas camadas de liga Ti-6Al-4V, percebe-se uma diferenciação dos elementos da superfície tratada com a liga e o substrato de aço. Os elementos titânio, alumínio e vanádio, provenientes da liga Ti-6Al-4V, são encontrados em maiores quantidades na superfície. Quanto mais profunda a análise da linha, menor a quantidade desses elementos foram encontradas, tendendo a zero em constituição. Já os elementos Ferro, cromo e níquel, mesmo sendo encontrados na superfície, tendem a aumentar consideravelmente. Nota-se

então que a diluição do substrato de aço para duas camadas foi menor, comparada com uma camada de liga Ti-6Al-4V.

Figura 17- Microscopia Eletrônica de Varredura com duas camadas de liga Ti-6Al-4V com profundidade da linha com 286 microns.

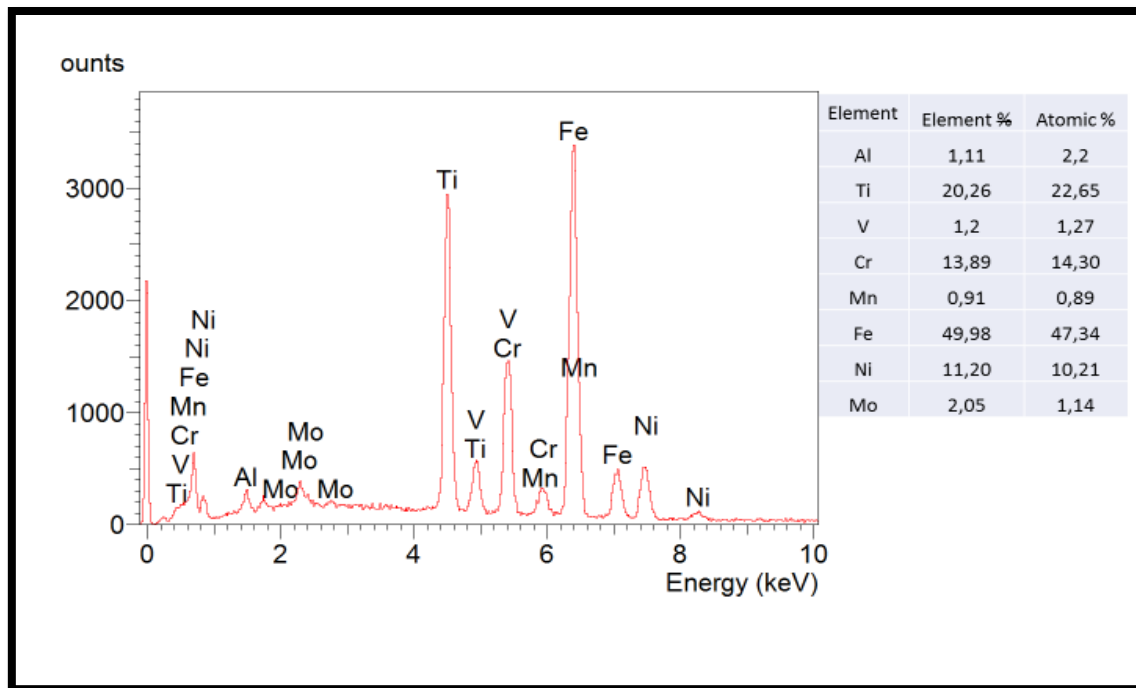


Fonte: Dados do autor.

Na imagem do EDX para as amostras com substrato de aço inoxidável AISI316L recoberto com duas camadas de liga Ti-6Al-4V (Fig.18), é possível observar o aumento na proporção dos elementos da liga e uma discreta diminuição dos elementos do substrato na superfície tratada. A presença do titânio é aparente. Os elementos alumínio e vanádio já possuem uma porcentagem em massa de aproximadamente o dobro quando comparado com a cobertura de uma camada de liga Ti-6Al-4V.

Mesmo com o aumento da porcentagem dos elementos Ti, Al e V, percebe-se que a diluição da liga no substrato ainda é grande, com a presença Fe, Cr e Mn, como exemplos, na superfície.

Figura 18- EDX da amostra com duas camadas de liga Ti-6Al-4V demonstrando um aumento na proporção dos elementos da liga na superfície.

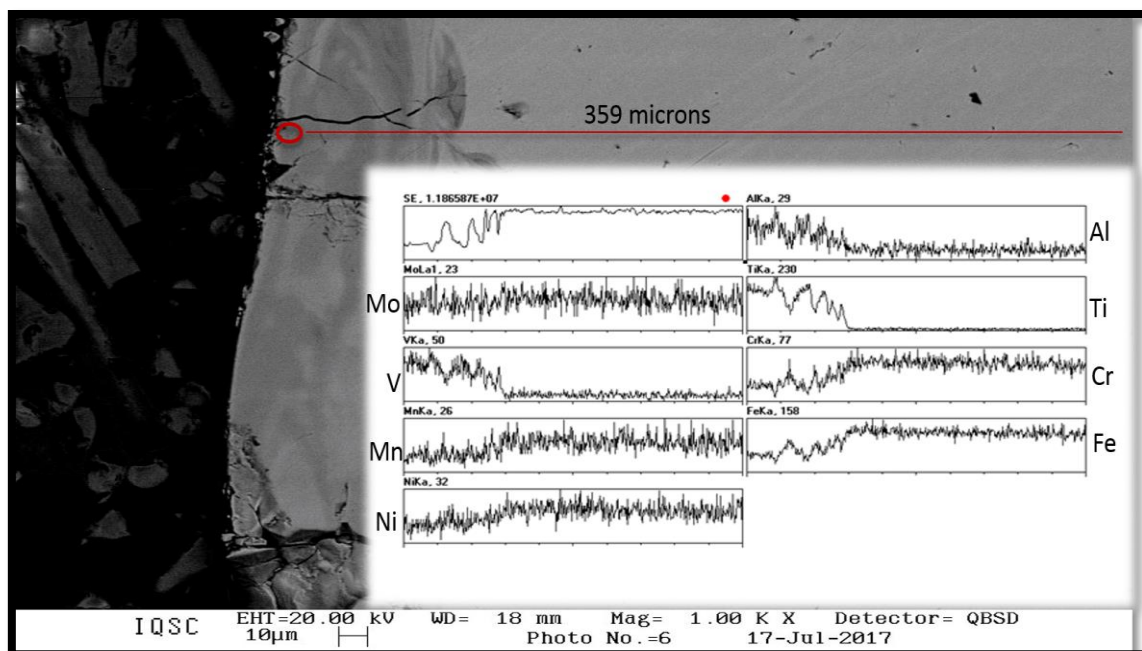


Fonte: Dados do autor.

A figura 19, da MEV obtida da amostra de AISI316L revestida com quatro camadas de liga Ti-6Al-4V, demonstra o mesmo padrão encontrado nas amostras com duas camadas: uma menor presença do substrato de AISI316L nas camadas mais superficiais.

Essas características, comentadas na figura 17, ficam mais evidenciadas com quatro camadas de Ti-6Al-4V. Mantem-se uma redução dos elementos do substrato enquanto os elementos comuns na liga sofrem acréscimo. A presença de ferro, crômio e níquel na região mais superficial já é bem discreta. Analisando um pouco mais profundamente na linha, observa-se uma presença variável desses elementos até a constituição do substrato prevalecer.

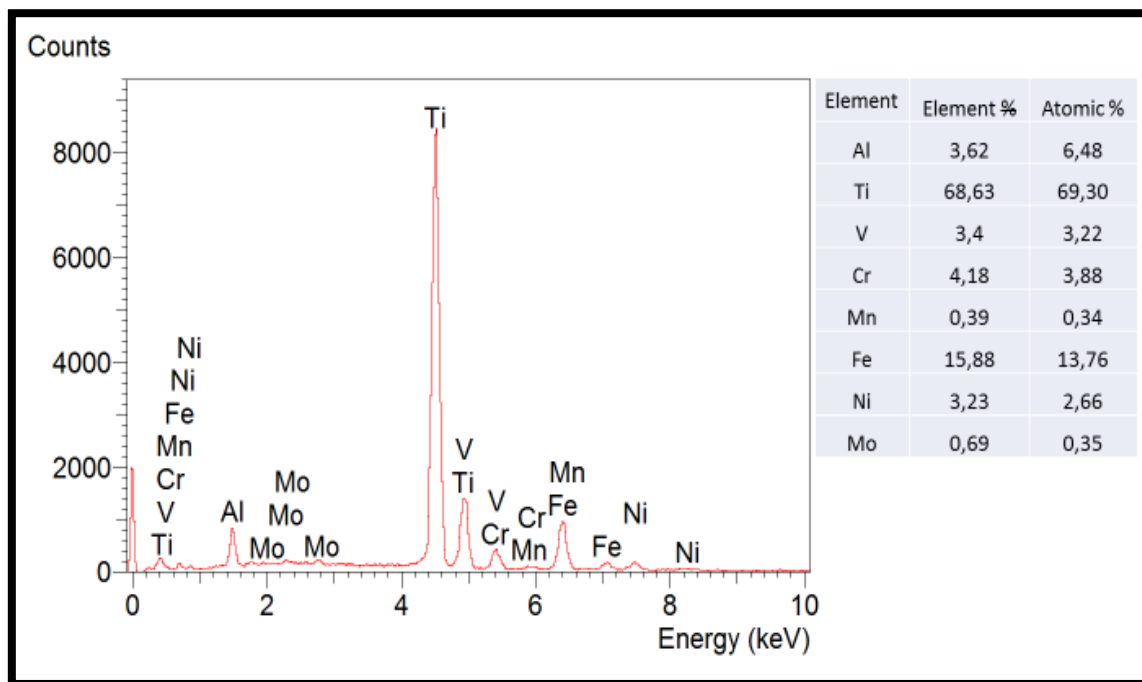
Figura 19- Microscopia Eletrônica de Varredura com quatro camadas de liga Ti-6Al4V com profundidade da linha com 359 microns



Fonte: Dados do autor.

Na imagem do EDX para as amostras com substrato de aço inoxidável AISI316L recoberto com quatro camadas de liga Ti-6Al-4V (Fig.20), verifica-se que as proporções entre os elementos da liga estão próximas da esperada. Mesmo ainda existindo elementos do substrato na superfície (Fe, Cr, Ni), sua redução comparada com a observada nas amostras de uma e duas camadas é ampla. Esse fenômeno também é esperado já que com o acréscimo de mais camadas, a tendência é uma menor mistura do substrato AISI316L com a liga Ti-6Al-4V.

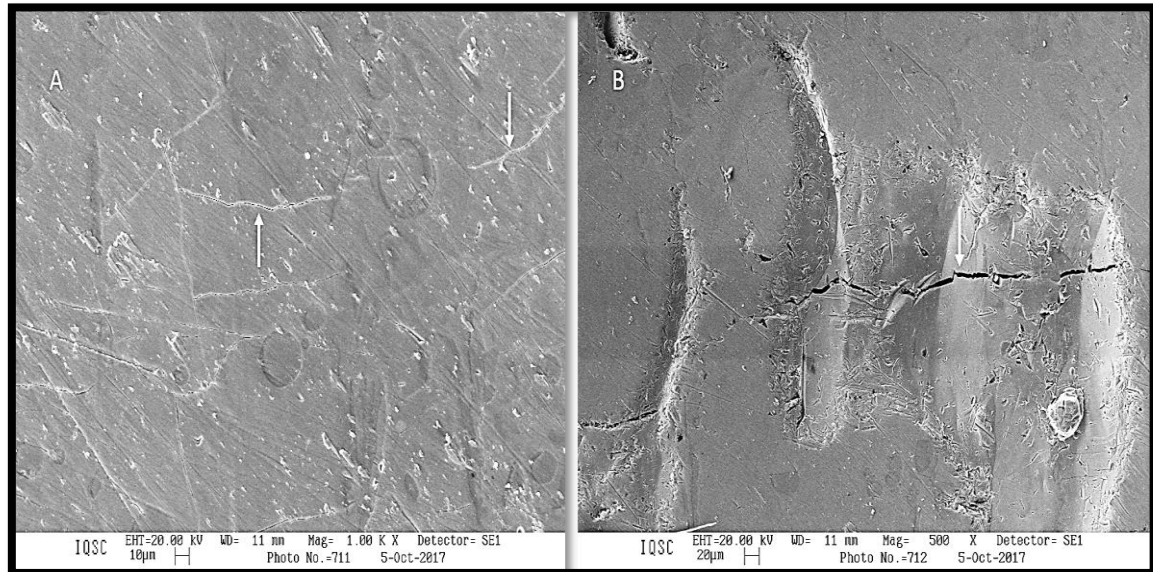
Figura 20- EDX da amostra com quatro camadas de liga Ti-6Al-4V demonstrando decréscimo na porcentagem de elementos provenientes do substrato de aço inoxidável AISI316L na superfície analisada



Fonte: Dados do autor.

Além da presença de pó não sinterizado, foram observadas trincas na MEV feita nas pastilhas com 6 camadas (Fig. 21), esse evento apoia a ideia de melhorias no método de confecção do material estudado. As pastilhas com mais de seis camadas não foram estudadas devido ao descolamento das camadas de Ti-6Al-4V durante o processo de sinterização. Os parâmetros energéticos no processo DMLS para cobertura do substrato de aço pela liga Ti-6Al-4V devem analisados e otimizados buscando sanar essas dificuldades.

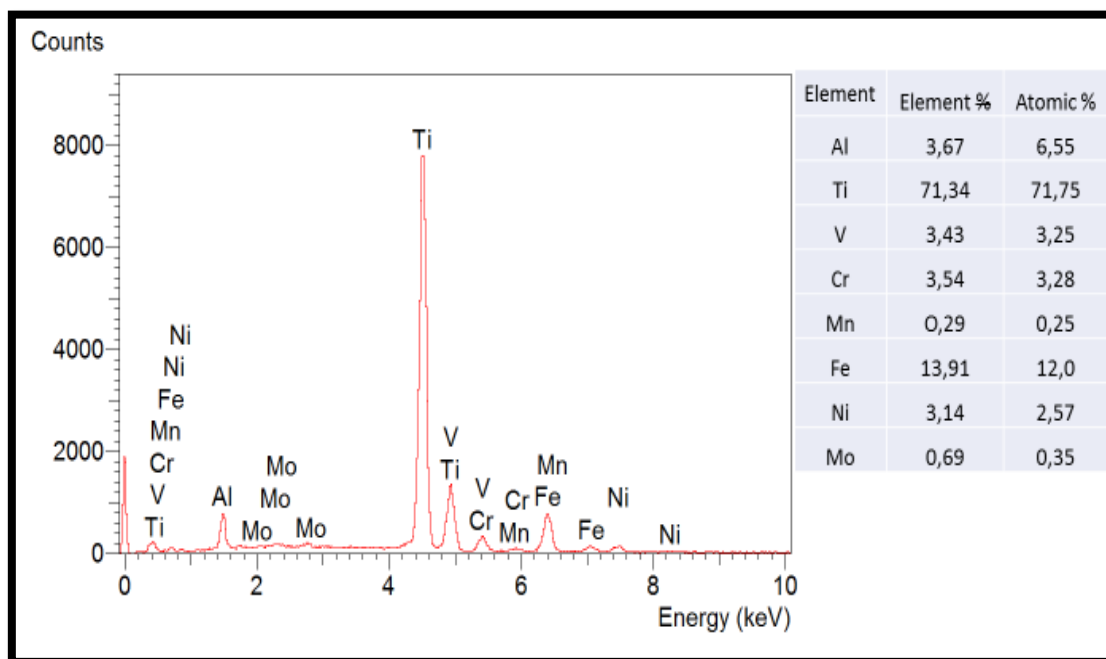
Figura 21- Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra de substrato recoberto com 6 camadas de liga Ti-6Al-4V com presença de trincas: (A) amplitude 1000x; (B) amplitude 500x.



Fonte: Dados do autor.

Na imagem do EDX para as amostras com substrato de aço inoxidável AISI316L recoberto com seis camadas de liga Ti-6Al-4V (Fig.22) observa-se uma pequeno aumento dos elementos da liga titânio e diminuição de elementos provenientes do substrato de aço inoxidável. Esse acontecimento segue o padrão observado com duas e quatro camadas mas com menor vigor.

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.



Fonte: Dados do autor.

## 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.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Análise da corrosão eletroquímica do substrato AISI316L revestido por camadas de liga Ti-6Al-4V em outras soluções que simulam o meio fisiológico;
- Investigação de parâmetros otimizados para a deposição de camadas de liga Ti-6Al-4V em substrato de aço inoxidável AISI316L;

## 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  $\alpha$ -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. I.]. **Proceedings...** [S. I.], 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. I.], 1997. p. 1–2.