



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**

**EFEITO DO RECOZIMENTO TÉRMICO E DA TAXA DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA E PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO, COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO, UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS.**

**Otávio Villar da Silva Neto**

**Ilha Solteira - SP**





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**EFEITO DO RECOZIMENTO TÉRMICO E DA  
TAXA DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA  
E PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
AUSTENÍTICO, COM ALTO TEOR DE  
NITROGÊNIO, UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE  
IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

*Ilha Solteira*

BCplS - FEIS - UNESP







UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# **EFEITO DO RECOZIMENTO TÉRMICO E DA TAXA DE DEFORMAÇÃO NA MICROESTRUTURA E PRECIPITAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO, COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO, UTILIZADO NA FABRICAÇÃO DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

***Otavio Villar da Silva Neto***

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Mecânica**

**Orientador: PROF. DR. RUÍS CAMARGO TOKIMATSU**

Ilha Solteira, Abril de 2001

BCpIS - FEIS - UNESP



**“Efeito do Recozimento Térmico e da Taxa de Deformação na Microestrutura e Precipitação de um Aço Inoxidável Austenítico com Alto Teor de Nitrogênio Utilizado na Fabricação de Implantes Ortopédicos”**

**OTÁVIO VILLAR DA SILVA NETO**

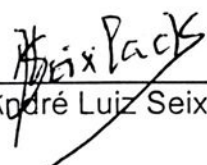
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE

**MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM MATERIAIS E PROCESSOS DE  
FABRICAÇÃO E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

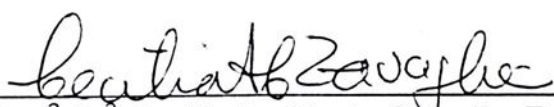
1210001209

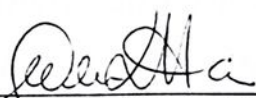


  
Prof. Dr. André Luiz Seixlack – Coordenador

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. Rui Camargo Tokimatsu – Orientador

  
Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

  
Prof. Dr. Vicente Afonso Ventrella

Proz. 040/2001-VPD 087/01

|                                          |                 |               |            |
|------------------------------------------|-----------------|---------------|------------|
| UNESP "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"          | DATA DE CHEGADA | DATA DE SAÍDA | TE. 1209   |
| SERVICOTEC. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO | 10.8.01         | 30.8.01       |            |
|                                          | Out/01          |               |            |
|                                          |                 |               | Assinatura |
|                                          |                 |               | Assinatura |
|                                          |                 |               | R. \$10,00 |

Ilha Solteira – SP, abril de 2001

30500001 ENGENHARIA MECÂNICA





*Dedico esta dissertação aos meus pais*

*Aparecida Faria da Silva*

*Hamilton Villar da Silva*



## *Agradecimentos*

### *Institucionais*

*À CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.*

*Ao PPGEM/FEIS pelo apoio financeiro.*

*Ao DEMA/UFSCar pelos laboratórios equipamentos utilizados.*

### *Pessoais*

*Ao Professor Ruís Camargo Tokimatsu, amigo e orientador, pelo estímulo e confiança transmitidos durante todo período em que trabalhamos juntos.*

*Ao Professor Juno Gallego, pela imensa ajuda prestada nas análises e manuseio de microscopia eletrônica de transmissão.*

*Ao Professor Cláudio L. Carvalho, DFQ/FEIS/UNESP, por disponibilizar o laboratório e a máquina de corte para preparo das amostras de MET.*

*Ao Professor Itamar Ferreira pelas sugestões e incentivo.*

*Aos amigos que integraram o grupo envolvido neste trabalho: Ana Carolina, Carlos, Enrico, Fabiano, João Paulo e Vágner.*

*Aos técnicos do DEM/FEIS/UNESP: Darci, Grilo, Marino, Quati, Reginaldo e Ronaldo, por todos os trabalhos realizados, e pelo companheirismo que sempre cultivamos.*

*Aos exemplares e insubstituíveis funcionários Elias, Sandra e Vânia.*

*À todos os amigos que conviveram comigo durante a realização deste trabalho. Em especial à amável Adelaide e à boa e velha amiga Luci.*

*Ao amigo Alessandro, pelo incomensurável companheirismo.*

*Ao amigo Marquinhos, por emprestar-me o microcomputador, a casa, os pais...*

*Acima de tudo, à minha família: Hamilto, Aparecida, Celestiany e Hamilto Filho, pelo constante apoio e incentivo.*





## Sumário

|                                                                                                          |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| DEDICATÓRIA                                                                                              | v    |
| AGRADECIMENTOS                                                                                           | vi   |
| SUMÁRIO                                                                                                  | vii  |
| LISTA DE TABELAS                                                                                         | x    |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES                                                                                     | xi   |
| LISTA DE SÍMBOLOS                                                                                        | xvii |
| RESUMO                                                                                                   | xix  |
| ABSTRACT                                                                                                 | xxi  |
| 1. INTRODUÇÃO                                                                                            | 1    |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA                                                                                 | 3    |
| 2.1 BIOMATERIAIS                                                                                         | 3    |
| 2.1.1 O CAMPO DOS BIOMATERIAIS                                                                           | 6    |
| 2.1.2 FALHAS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS                                                                    | 10   |
| 2.1.3 SELEÇÃO DE MATERIAIS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS                                                    | 15   |
| 2.1.4 PRINCIPAIS MATERIAIS USADOS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS                                               | 18   |
| 2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS                                                                        | 19   |
| 2.2.1 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA                                                                   | 23   |
| 2.2.2 SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS DO SISTEMA Fe-Cr-Ni                                                        | 24   |
| 2.2.3 FASES PRESENTES NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS                                                  | 27   |
| 2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO                                            | 38   |
| 2.3.1 INFLUÊNCIA DO CICLO TÉRMICO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO          | 42   |
| 2.3.2 INFLUÊNCIA DO TRABALHO TERMOMECÂNICO NOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS COM ALTO TEOR DE NITROGÊNIO | 47   |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS                                                                                   | 51   |
| 3.1 MATERIAIS                                                                                            | 52   |



|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| 3.1.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO AÇO ISO 5832-9 | 52        |
| 3.1.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA          | 53        |
| 3.1.3 MATERIAL SOLUBILIZADO                  | 53        |
| 3.1.4 MATERIAL RECOZIDO                      | 54        |
| 3.1.5 MATERIAL ESTIRADO A FRIO               | 55        |
| <b>3.2 METODOLOGIA</b>                       | <b>56</b> |
| 3.2.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 56        |
| 3.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA                 | 57        |
| 3.2.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA MET        | 58        |
| 3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X                    | 59        |
| <b>4. RESULTADOS</b>                         | <b>59</b> |
| <b>4.1 MATERIAL SOLUBILIZADO</b>             | <b>59</b> |
| 4.1.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 59        |
| 4.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  | 61        |
| <b>4.2 MATERIAL RECOZIDO A 600°C (24H)</b>   | <b>64</b> |
| 4.2.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 64        |
| 4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  | 65        |
| <b>4.3 MATERIAL RECOZIDO A 700°C (24H)</b>   | <b>68</b> |
| 4.3.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 68        |
| 4.3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  | 69        |
| <b>4.4 MATERIAL RECOZIDO A 800°C (24H)</b>   | <b>73</b> |
| 4.4.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 73        |
| <b>4.5 MATERIAL RECOZIDO A 900°C (24H)</b>   | <b>74</b> |
| 4.5.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 74        |
| 4.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  | 76        |
| <b>4.6 MATERIAL ESTIRADO A 10%</b>           | <b>82</b> |
| 4.6.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 82        |
| <b>4.7 MATERIAL ESTIRADO A 20%</b>           | <b>83</b> |
| 4.7.1 MICROSCOPIA ÓTICA                      | 83        |
| 4.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO  | 84        |



|                                                 |           |
|-------------------------------------------------|-----------|
| <b>5. DISCUSSÃO</b>                             | <b>87</b> |
| <b>5.1 METODOLOGIA EMPREGADA</b>                | <b>87</b> |
| <b>5.2 MICROESTRUTURA</b>                       | <b>88</b> |
| <b>5.3 PRECIPITAÇÃO DE NITRETOS</b>             | <b>90</b> |
| <b>5.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS</b> | <b>91</b> |
| <b>6. CONCLUSÕES</b>                            | <b>95</b> |
| <b>6.1 PRINCIPAIS CONCLUSÕES</b>                | <b>95</b> |
| <b>6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> | <b>96</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>            | <b>97</b> |





## *Lista de Tabelas*

---

|                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1 – Parâmetro de rede da fase sigma (Machado, 1999).                                                                                                              | 31 |
| Tabela 2.2 - Composição química dos aços ISO 5832-9 (1992) e ASTM F138 (1986).                                                                                             | 39 |
| Tabela 3.1 - Composição química do aço ISO 5832-9.                                                                                                                         | 53 |
| Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas e características microestruturais do aço ISO 5832-9 - fornecidas pelo fabricante no certificado de qualidade do material (Guimarães). | 53 |
| Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas do aço ISO 5832-9 no estado recozido (Guimarães).                                                                                      | 54 |
| Tabela 3.4 – Quantidade de inclusões (% área) no aço ISO 5832-9 (Guimarães).                                                                                               | 54 |
| Tabela 3.5 – Tamanho de grão do aço ISO 5832-9, medidos a partir da condição solubilizada (Guimarães).                                                                     | 54 |
| Tabela 3.6 – Dureza Vickers (HV) do aço ISO 5832-9 estirado.                                                                                                               | 55 |
| Tabela 3.7 – Quantidade de inclusões (% área) no aço ISO 5832-9 (Guimarães).                                                                                               | 55 |
| Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no polimento de lâminas finas para MET.                                                                                                 | 59 |



## Lista de Ilustrações

- Figura 2.1 - Aplicações de biomateriais (Humphreys, 2000). \_\_\_\_\_ 8
- Figura 2.2 - Falhas em implantes cirúrgicos. \_\_\_\_\_ 11
- Figura 2.3 - Diagrama de fadiga típico para metais, mostrando número de ciclos para falha para uma determinada tensão cíclica aplicada. Metal A exibe um limite de fadiga (tensões abaixo do limite não causam falhas), e metal B não apresenta limite de fadiga (Daniels). \_\_\_\_\_ 15
- Figura 2.4 – Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades específicas (segundo a norma AISI) (Padilha & Guedes, 1994). \_\_\_\_\_ 23
- Figura 2.5 – Sistema Fe-Cr-Ni, para %Fe constante (Kobayashi, 1995). \_\_\_\_\_ 26
- Figura 2.6 – Produto solubilidade  $|M| \cdot |C|$  versus a temperatura para alguns carbonetos (Padilha & Guedes, 1994). \_\_\_\_\_ 29
- Figura 2.7 – Linhas de iso-energia de defeito de empilhamento, do sistema Fe-Cr-Ni (Padilha & Guedes, 1994). \_\_\_\_\_ 34
- Figura 2.8 – Influência de elementos de liga na solubilidade no N nas ligas Fe-18%Cr-8%Ni a 1600°C e pressão de 0,1 MPa (Padilha & Guedes, 1994). \_\_\_\_\_ 36
- Figura 2.9 – Campos das fases austenita, ferrita e Cr<sub>2</sub>N em função de teores de Ni e N para a composição base Fe-18%Cr (Padilha & Guedes, 1994). \_\_\_\_\_ 36

Figura 2.10 – Curva de solubilidade do nitrogênio num sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999).\_\_37

Figura 2.11 – Fração volumétrica de austenita em função da temperatura e porcentagem de nitrogênio, no sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999). \_\_\_\_\_40

Figura 4.1 – Fotomicrografia ótica, microestrutura totalmente austenítica com presença de inclusões. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 solubilizado. \_\_\_\_\_60

Figura 4.2 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões na matriz austenítica. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 solubilizado. \_\_\_\_\_60

Figura 4.3 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, ao centro precipitado grosseiro de morfologia alongada; (b) difratograma da partícula identificada em (a), caracterizada como fase Z, nitreto de nióbio. Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado. \_\_\_\_61

Figura 4.4 – Espectrograma de energia dispersiva, da fase Z, rica em Nb, precipitada no material solubilizado. \_\_\_\_\_62

Figura 4.5 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, presença de precipitados de diferentes morfologia; (b) difratograma de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , identificado no centro de (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado. \_\_\_\_\_62

Figura 4.6 – Espectrograma de energia dispersiva, ausência de Nb, confirmando a presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , Figura [4.5] precipitado no material solubilizado. \_\_\_\_\_63

Figura 4.7 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, mostrando grande quantidade de discordâncias, provenientes da laminação. Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado. \_\_\_\_\_63



Figura 4.8 – Fotomicrografia ótica, microestrutura característica das amostras do aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h - Ácido nítrico 60%, 1,5V. \_\_\_\_\_ 64

Figura 4.9 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões na matriz austenítica. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 600 °C/24 h. \_\_\_\_\_ 65

Figura 4.10 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo escuro, nitreto de nióbio de morfologia arredondada; (b) difratograma do nitreto identificado em (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h. \_\_\_\_\_ 65

Figura 4.11 – Espectrograma de energia dispersiva, do nitreto de nióbio presente no aço recozido 600°C/24h. \_\_\_\_\_ 66

Figura 4.12 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro, presença de fase Z, Nb-N, e precipitados finos alinhados; (b) difratograma da fase Z, centro de (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h. \_\_\_\_\_ 67

Figura 4.13 – Espectrograma de energia dispersiva, do nitreto de nióbio, fase Z, presente no aço recozido 600°C/24h. \_\_\_\_\_ 67

Figura 4.14 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro, em (a) nota-se presença de muitos precipitados de diferente morfologias, em (b) pares de discordância - Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h. \_\_\_\_\_ 68

Figura 4.15 – Fotomicrografias ótica. (a) estrutura com grãos de tamanho homogêneo e pouca presença de inclusões; (b) região com grãos grosseiros e finos na microestrutura austenítica, maior presença de inclusões. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h. \_\_\_\_\_ 69

Figura 4.16 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) precipitados grosseiros de diferentes morfologias, em destaque discordâncias em contorno de grão, alinhadas em franjas; (b) ao centro, discordâncias isoladas, à direita, discordância em grão com 5 franjas. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h. \_\_\_\_\_ 70

Figura 4.17 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) nitretos grosseiros em contorno de grão. (b) discordâncias em grão com franja de espessura. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h. \_\_\_\_\_ 70

Figura 4.18 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro; (b) difratograma da fase de baixo contraste presente no centro de (a), identificada como fase  $\chi$ . Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h. \_\_\_\_\_ 71

Figura 4.19 – Fotomicrografias eletrônicas de transmissão. (a) campo escuro; (b) campo claro; (c) difratograma da fase identificada. Não foi possível caracterizar a partícula somente pelo difratograma, porém, sabe-se que é uma fase intermetálica: fase de Laves  $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$  ou fase  $\chi$  (Fe-Cr-Mo). Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h. \_\_\_\_\_ 72

Figura 4.20 – Fotomicrografias ótica, grande porcentagem de inclusões na microestrutura. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h. \_\_\_\_\_ 73

Figura 4.21 – Fotomicrografia ótica, agrupamentos de precipitados em contornos de grão. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h. \_\_\_\_\_ 73

Figura 4.22 – Fotomicrografia ótica, microestrutura característica do aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h - Ácido nítrico 60%, 1,5V. \_\_\_\_\_ 74

Figura 4.23 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões em contornos triplos. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_ 75

Figura 4.24 – Fotomicrografia ótica, inclusões agrupadas em contornos de grão. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_75

Figura 4.25 – Fotomicrografia ótica, presença de precipitados nos contornos e no interior dos grãos austeníticos. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_76

Figura 4.26 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro; (b) difratograma da fase intermetálica  $\chi$  (Fe-Cr-Mo); (c) difratograma do nitreto de nióbio. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_77

Figura 4.27 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) presença de precipitados em contorno de grão e discordâncias em franja de espessura (111); (b) grande quantidade de precipitados de diferentes morfologia e natureza. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_78

Figura 4.28 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro; (b) em campo escuro; (c) difratograma da fase Z. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_79

Figura 4.29 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro, nitretos grosseiros precipitados no interior de uma macla mecânica. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_80

Figura 4.30 – Fotomicrografias eletrônicas de transmissão. (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) difratograma das 3 partículas ao centro de (a) e (b), caracterizadas como  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h. \_\_\_\_\_81

Figura 4.31 – Fotomicrografias ótica, seção transversal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado 10%. \_\_\_\_\_82





Figura 4.32 – Fotomicrografia ótica, seção longitudinal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado 10%. \_\_\_\_\_82

Figura 4.33 – Fotomicrografias ótica, seção transversal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado 20%. \_\_\_\_\_83

Figura 4.34 – Fotomicrografias ótica, seção longitudinal. (a) material solubilizado; (b) estirado 20%. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9. \_\_\_\_\_83

Figura 4.35 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão. (a) campo claro (b) campo escuro; (c) difratograma do precipitado identificado – fase intermetálica, de Laves do tipo  $\text{Fe}_2(\text{MoNb})$  ou  $\chi$  - Aço ISO 5832-9 estirado 20%. \_\_\_\_\_84

Figura 4.36 - Fotomicrografias eletrônicas de transmissão, campo claro. (a) e (b) emaranhado de discordância ao centro. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 estirado 20%. \_\_\_\_\_85

Figura 4.37 - Fotomicrografias eletrônicas de transmissão, campo claro. (a) alinhamento de discordâncias; (b) precipitados de diversos tamanhos dispersos na matriz, juntamente com grande quantidade de discordância. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 estirado 20%. \_\_\_\_\_86

## Lista de Símbolos

### MAÍUSCULAS

|                |                                                                                |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| $C_o$          | Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]                                             |
| CCC            | Estrutura do tipo cúbica de corpo centrado                                     |
| CFC            | Estrutura do tipo cúbica de face centrada                                      |
| $Cr_{eq}$      | Cromo equivalente                                                              |
| $Ni_{eq}$      | Níquel equivalente                                                             |
| $\overline{N}$ | Nitrogênio dissolvido na matriz                                                |
| T              | Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]                                             |
| V              | Voltagem [V]                                                                   |
| L              | Distância efetiva da amostra ao filme [ $\text{mm } \text{\AA} / \text{\AA}$ ] |

### MINÚSCULAS

|       |                                                                             |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|
| a     | Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]                                          |
| $a_o$ | Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]                                          |
| b     | Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]                                          |
| c     | Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]                                          |
| d     | Distância interplanar [ $\text{\AA}$ ]                                      |
| pH    | Logarítimo decimal do inverso da atividade dos íons hidrogênio numa solução |
| (hkl) | Índices de Miller                                                           |
| r     | Distância do feixe transmitido ao feixe difratado [mm]                      |



**LETRAS GREGAS**

|                          |                                                |
|--------------------------|------------------------------------------------|
| $\gamma$                 | Austenita                                      |
| $\gamma_{\text{H}}$      | Austenita com presença de hidrogênio (hidreto) |
| $\delta$                 | Ferrita delta                                  |
| $\alpha$                 | Ferrita alfa                                   |
| $\alpha'$                | martensita                                     |
| $\varepsilon$            | Martensita induzida por deformação             |
| $\varepsilon_{\text{H}}$ | Martensita com presença de hidrogênio          |
| $\eta$                   | Fase de Laves                                  |
| $\chi$                   | Fase qui                                       |
| $\sigma$                 | Fase sigma                                     |
| $\varepsilon$            | Taxa de deformação [%]                         |
| $\lambda$                | Comprimento de onda [ $\text{\AA}$ ]           |





## Resumo

Os materiais utilizados em implantes cirúrgicos requerem não somente características de biocompatibilidade, mas também importantes propriedades mecânicas, físicas e químicas. Tais características são necessárias devido ao meio extremamente hostil, no qual estes materiais trabalham; sob elevados carregamentos cíclicos e envoltos por fluidos altamente corrosivos. Os aços inoxidáveis austeníticos, utilizados na fabricação de próteses ortopédicas, modificam suas propriedades de forma significativa, ao adicionar nitrogênio em sua composição química. A presença do nitrogênio ajuda a estabilizar a austenita e retarda a precipitação de carbonetos, por reduzir o coeficiente de difusão do carbono, atribuindo, desta forma, melhores características anti-corrosivas e de resistência. Portanto, altos teores de nitrogênio são adicionados aos aços inoxidáveis austeníticos com a finalidade de atribuir maior resistência mecânica e à corrosão. Por outro lado, elevadas porcentagens de nitrogênio podem ocasionar a formação de precipitados, devido à sua baixa solubilidade em algumas fases. A quantidade, tamanho, distribuição e forma destas fases influenciam fortemente as propriedades do material. O principal problema está relacionado à formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , principalmente do tipo  $Cr_{23}C_6$ , nos contornos de grão, reduzindo localmente a resistência à corrosão e favorecendo a corrosão intergranular.

Neste trabalho foi estudada a cinética de precipitação do aço inoxidável austenítico ISO 5832-9. As boas propriedades atribuídas a este aço, utilizado na fabricação de implante ortopédico, são decorrentes do alto teor de nitrogênio (59,31Fe-22,60Cr-11,00Ni-0,29N) nele presente. O material estudado foi submetido a dois tratamentos distintos, térmico e mecânico, com objetivo de verificar a influência do ciclo térmico e da taxa de deformação na precipitação de fases nestes aços. O tratamento térmico realizado foi o recozimento nas temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C, em todos os casos as amostras foram mantidas no forno por 24 horas. Para obter diferentes taxas de deformação, foram confeccionadas amostras estiradas, resultando nas condições de 10 e 20% de deformação.

As amostras recozidas nas temperaturas de 600 e 700°C apresentaram menor quantidade de precipitados que as condições de 800 e 900°C. Em todos os casos foram identificadas partículas muito grosseiras, sendo predominante a precipitação de nitreto de nióbio. Na temperatura de recozimento de 700°C foi verificada a presença de fase  $\chi$ , do tipo

*Fe-Cr-Mo, sua presença pôde ser evidenciada pela utilização de difratograma de raio-X e por auxílio de análise por energia dispersiva de raio X (EDX). A presença de nitreto de cromo do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  foi confirmada na condição de como recebido, solubilizado após laminação. Na condição de solubilizado também foram verificadas discordâncias, provenientes do processo de laminação. Uma grande quantidade de discordâncias juntamente com precipitado, principalmente nitretos foi verificada nas amostras estiradas, mas também não foram verificados precipitados finos nesta condição. Para a ocorrência de precipitação fina seria necessário uma maior taxa de energia, adicional à deformação plástica. O tratamento térmico de envelhecimento após a deformação imposta ao material, seria uma boa tentativa para a obtenção de precipitados finos.*





## Abstract

The materials used in surgical implant request not only biocompatibility characteristics, but also important mechanical, physics and chemistries properties. Such characteristics are necessary due to extremely hostile condition, in which these materials work; under high cyclic loads and wrapped up for fluids highly corrosive. The austenitic stainless steels, used in the production of orthopaedic prosthesis, modify its properties in a significant way, when adding nitrogen in its chemical composition. The presence of nitrogen helps to stabilize the austenite and it delays the carbide precipitation, for reducing the carbon diffusion coefficient, attributing, these way, anti-corrosive characteristic best and of resistance. Therefore, high contents of nitrogen are added to austenitic stainless steels with the purpose of attributing larger mechanical resistance and corrosion. On the other hand, high percentages of nitrogen can cause the precipitate formation, due to its low solubility in some phases. The amount, size, distribution and shape of these phases they influence the properties of the material strongly. The main problem is related to formation of  $M_{23}C_6$  carbides, mainly of the type  $Cr_{23}C_6$ , in the grain contours, reducing the resistance locally to the corrosion and favoring the corrosion intergranular. In this work it was studied the kinetics of precipitation of the ISO 5832-9 austenitic stainless steels. The good properties attributed to this steel, used as orthopaedic implants, are originated of high content of nitrogen (59,31Fe-22,60Cr-11,00Ni-0,29N) in him present. The studied material was submitted to two different, thermal and mechanical treatments, with aim of verifying the thermal cycle and deformation rate in the precipitation of phases influence. The accomplished thermal treatment was the annealing in 600, 700, 800 and 900°C, in all the cases the samples were maintained in oven by 24 hours. To obtain different deformation rates, stretched samples were made, resulting in conditions of 10 and 20% of deformation. The annealed samples in 600 and 700°C presented smaller precipitate amount that the conditions of 800 and 900°C. In all the cases they were identified very rude particles, being predominant the precipitation of niobium nitride. It was verified phase  $\chi$  (Fe-Cr-Mo) presence in 700°C annealing temperature, its presence could be evidenced by the X-ray diffraction and for energy dispersive X-ray (EDX). The presence of chromium nitride of type  $Cr_2N$  was confirmed in condition as received, solubilized after hot rolling. In the solubilized condition dislocations were also verified, coming from rolling process. A great amount of dislocations together with



*precipitate, mainly nitrides was verified in the stretched samples, but too thin precipitates were not also verified in this condition. To occur thin precipitates it would be necessary a larger rate of energy, additional to the plastic deformation. The thermal treatment of aging after deformation imposed to material, would be a good attempt for the thin precipitates obtaining.*

# Introdução

Dentre as diferentes ligas metálicas utilizadas como biomateriais, os aços inoxidáveis austeníticos são os mais empregados, apresentando uma vasta gama de aplicação. Estes aços vêm sendo utilizado desde a segunda metade da década de 20 e ainda permanece em plena expansão, devido às suas propriedades favoráveis e custo relativamente baixo. Como implantes ortopédicos para substituição de articulações e fixação de fraturas, estes aços vêm sendo usados a mais de meio século. No entanto, os primeiros aços inoxidáveis austeníticos apresentavam-se insatisfatórios do ponto de vista de resistência à corrosão intergranular, proveniente da precipitação preferencial de carbonetos de cromo nos contornos de grão e conseqüente sensibilização das regiões adjacentes a este grãos. Entretanto, aços inoxidáveis, particularmente o aço inoxidável AISI 316L, normatizado para aplicações biomédicas como ASTM F138, têm conservado um importante lugar e ainda são amplamente utilizados por terem mostrado boa biocompatibilidade, propriedades físicas superiores e podem ser modelado dentro de uma variedade de formas e tamanhos para fios metálicos, parafusos, placas e implantes. Além disso, aços inoxidáveis são muito mais baratos que ligas de titânio ou de cobalto-cromo. Lamentavelmente, uma de suas principais limitações para seu uso clínico é a tendência à sofrer corrosão quando implantado. A liberação de íons metálicos de Cr e Ni, dentro de fluídos e tecidos humano deve ser respeitado como provável fonte de problemas causados a longo tempo devido aos seus conhecidos efeitos de toxicidade e carcinogênico, (Bordji et al., 1996).

Atualmente, vem sendo estudo uma nova classe de aços inoxidáveis com elevado teor de nitrogênio, normatizados segundo a norma ISO 5832, como uma alternativa para substituição do 316L. Algumas vantagens desse novo aço, já foram apontadas por alguns pesquisadores, em especial sua maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão por pite e sob fadiga. O baixo custo desta nova liga, quando comparada a ligas de Ti ou Co, é mais um importante fator que favorece sua utilização como biomaterial, contribuindo assim para a popularização de próteses e dispositivos médicos nos sistemas de saúde. No entanto, a importação deste aço contribui para o encarecimento final das próteses produzidas com este

material. As Industrias Villares S/A, único fabricante deste material no Brasil, juntamente com a Baumer Ortopedia S/A, busca reduzir o preço deste material para que se tenha uma conseqüente redução do custo final das próteses produzidas em nosso país.

É de extrema importância correlacionar as variações microestruturais ocorridas nestes aços com seu comportamento mecânico, bem como com suas propriedades de resistência à corrosão. Tais variações microestruturais são impostas através de diferentes meios corrosivos e tratamentos térmicos e/ou mecânicos, os quais podem ocasionar perdas significativas das principais propriedades destes materiais.

Alguns dos efeitos indesejáveis que podem ocorrer nesta classe de aços são: formação de precipitados decorrentes da não solubilização total de nitrogênio na solução sólida  $\gamma$ , devido aos elevados teores deste elemento, ou, também, pode-se citar a possível ocorrência de formação de fases como a ferrita  $\delta$ , carbonetos, fases intermetálicas (sigma, qui e Laves), nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos, durante o processo de forjamento.

A caracterização microestrutural, por intermédio de microscopia ótica e eletrônica, do aço ISO 5832-9, realizada neste trabalho tem o escopo de identificar a influência exercida pela temperatura de recozimento e pela taxa de deformação sobre a cinética de precipitação e microestrutura de um aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio. Para tanto, o material estudado foi submetido ao tratamento de recozimento a diferentes temperaturas (600, 700, 800 e 900°C, por 24 horas), seguidos de resfriamento em água à temperatura ambiente, e estirados, em ensaio monotônico, a 10 e 20%.





# Revisão Bibliográfica

Para que se tenha um entendimento dos efeitos benéficos e prejudiciais do nitrogênio dentro das propriedades e microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos, a metalurgia física e a precipitação de fases destes aços são abordadas nesse capítulo. Também, aqui, alguns conceitos referentes a biomateriais serão abordados, por ser este assunto parte da motivação para a realização deste trabalho.

## 2.1 Biomateriais

Todo assunto relacionado à vida humana, bem como à sua manutenção, é de fundamental importância no mundo científico, uma vez que os desenvolvimentos conseguidos nessa área trás conforto e às vezes podem representar a única esperança de vida para pessoas que dependam de determinados avanços. O aumento da população humana acarretou, paralelamente, com aumento da mecanização em casa, no trabalho e no transporte num crescimento substancial de traumatismos e acidentes graves, os quais requerem substituição parcial ou até mesmo total de algumas partes do corpo humano. Com o aumento abrupto dos acidentes automobilísticos, o traumatismo está atingindo proporções quase epidêmicas (Aston, 1981). Para que se possa ter cada vez mais sucesso em tais substituições, são necessários desenvolvimentos de novos biomateriais e técnicas cirúrgica avançadas.

Avanços significativos na medicina e técnicas cirúrgicas têm resultado da interação entre engenheiros e médicos, que levou ao surgimento da bio-engenharia. Atualmente, a substituição de ossos ou partes deles por materiais metálicos, cerâmicos, poliméricos ou conjugados é relativamente comum. Tecidos macios podem também ser restaurados ou substituídos por implantes de mesma textura e cor utilizando-se materiais poliméricos. Sistemas

eletrônicos de monitoração de pacientes e o desenvolvimento de órgãos artificiais, são também exemplos das notáveis contribuições da bio-engenharia (Baialuna et al., 1984).

Os materiais utilizados em implantes, próteses ou dispositivos médicos são denominados biomateriais. De uma maneira geral, um biomaterial é definido como todo material não vivo usado em dispositivo médico (ou biomédico), com o objetivo de interagir com o sistema biológico (Willians, 1987). Para que estes materiais possam ser empregados como tal, devem ter uma adequada composição de tal forma que não apresentem nenhum tipo de toxicidade ao corpo, durante todo período em trabalho – tempo em que se encontrar implantado. Na verdade espera-se que o material utilizado em implantes apresente uma boa biocompatibilidade, ou seja, quando em contato com o sistema biológico, o material deve ter um desempenho satisfatório, numa dada aplicação (Willians, 1987).

Os implantes cirúrgicos para fixação interna são utilizados principalmente em tratamentos de fratura para reconstrução óssea, sendo submetidos ao fluido corporal humano e a solicitações mecânicas, que favorecem a ocorrência de falhas. Até a década de 60 havia grande incidência de falhas devido a causas metalúrgicas como: defeitos de fabricação e especificação inadequada de materiais. A partir de 1974, quando foram introduzidos requisitos de qualidade nos E.U.A. e na Europa, passou-se a evitar grande número de falhas que ocorriam por defeitos metalúrgicos. No entanto, ainda ocorrem diversas falhas devido a utilização errônea do implante ou por carga precoce levando à fadiga ou fratura frágil. Por isso, tem sido desenvolvidas em diversos países, pesquisas visando obter materiais com maior resistência mecânica e à corrosão que sejam compatíveis com o corpo humano, ou seja, não apresentam toxicidade ou problemas de rejeição (Abud et al., 1986).

Os implantes ortopédicos podem ser divididos em duas categorias: implantes temporários de fixação de fraturas e implantes permanentes de substituição de partes do esqueleto humano. Da primeira espera-se resistência mecânica suficiente para substituir temporariamente o papel desempenhado pelo osso em determinado segmento do aparelho locomotor, aliados a composições que não promovam reações indesejáveis no organismo. Como exemplo de implante temporário pode-se citar as placas de fixação para ossos fraturados, pinos e parafusos. À segunda categoria, no caso de substituição de articulações, imprime-se um desafio adicional: suportar contínuos movimentos e transmitir carga, que é o caso de próteses de joelho, quadril e cotovelo (Chohfi et al., 1997; Fraker & Ruff, 1977). Sendo assim, os materiais metálicos empregados na fabricação de implantes ortopédicos devem reunir alguns requisitos essenciais: biocompatibilidade, resistência à corrosão no ambiente hospedeiro,



biofuncionalidade, propriedades mecânicas adequadas a sua funcionalidade e um preço compatível com a realidade brasileira (Ramires et al., 1996). Os metais, entre os diversos materiais que mostram-se adequados para fabricação de implantes ortopédicos, apresentam a melhor relação entre propriedades mecânicas, tais como a resistência à tração e à fadiga, e biocompatibilidade. Sendo, assim, os materiais preferidos para aplicações em implantes ortopédicos submetidos a carregamentos mecânicos (Chohfi et al., 1997).

Ligas de titânio e de cobalto-cromo, devido à boa biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas e tribológica, têm sido estudadas extensivamente e usadas, principalmente na confecção de próteses permanentes, desde as décadas passadas no campo de implantes dentários e ortopédicos. As ligas de cobalto-cromo foram mais reservadas por terem fortes suspeitas de toxicidade e efeito carcinogenico causados por íons de cromo e cobalto. Ainda, o alto custo e a baixa usinabilidade destas ligas constituem uma desvantagem importante a ser considerada no projeto de um dispositivo ortopédico, (Cigada et al., 1989). Entretanto, aços inoxidáveis, particularmente o aço inoxidável AISI 316L normatizado para aplicações biomédicas, têm conservado um importante lugar e ainda são amplamente utilizados por terem mostrado boa biocompatibilidade, propriedades físicas superiores e podem ser modelado dentro de uma variedade de formas e tamanhos para fios metálicos, parafusos, placas e implantes. Além disso, aços inoxidáveis são muito mais baratos que ligas de titânio ou de cobalto-cromo.

Os aços inoxidáveis são utilizados desde o início do século com propósitos cirúrgicos. Próximo das primeiras produções industriais, em 1912, já se encontravam aplicações em cirurgias ortopédicas, em 1926, usando aço tipo AISI 302. O tipo utilizado atualmente, AISI 316, começou a ser empregado comercialmente somente nos anos finais da II Guerra Mundial, (Lopez, 1993). O aço inoxidável austenítico mais utilizado atualmente como prótese ortopédica é o AISI 316L, no entanto, este aço é recomendado, preferencialmente, para uso em próteses temporárias, porém, uma pequena porcentagem de implantes permanentes são fabricados com este material. Apesar de largamente utilizado, o aço inoxidável AISI 316L é suscetível à corrosão localizada quando em contato com fluido corpóreo, sendo este o motivo pelo qual seu uso é indicado para aplicações temporárias (até 12 meses) (Taira & Lautenschlager, 1992; Milton, 1997). Cook et al. (1987) encontraram indícios de corrosão localizada em interfaces em 89% das placas e 88% dos parafusos em 250 dispositivos de aço inoxidável para fixação de fraturas em ossos, removidos entre 1977 e 1985.

Um metal em contato com um tecido vivo tende à corrosão. A interação do corpo estranho com o tecido implica numa reação de redução na superfície de contato, hidrólises de





óxidos e hidretos, como produto da corrosão, e na formação de complexos metalo-orgânicos no eletrólito (Steinemann, 1996). Este aspecto é extremamente desfavorável tanto para o material do implante quanto para o tecido adjacente a ele.

A corrosão de implantes é um fenômeno interessante pois afeta tanto a biocompatibilidade como a integridade estrutural das próteses (Jacobs et al., 1998). O fenômeno que envolve o termo biocompatibilidade está relacionado com a interação entre um implante e o meio fisiológico que o envolve. Esse meio caracteriza-se por ser extremamente hostil e ainda sensível, não tolerando corpos estranhos irritantes. Como resultado dessa interação tem-se a degradação do material ou, no contexto de metais, a corrosão. O efeito adverso desses produtos pode levar à rejeição do implante (Gotman, 1997). Sabe-se, por exemplo, que alguns efeitos tais como dor e irritação derivados de implante de aço inoxidável deve-se à liberação de íons de níquel (Merrit em Lopez, 1993).

No início da década de 90, na Europa, começou a ser estudada uma nova classe de aços inoxidáveis com elevado teor de nitrogênio, os quais passaram a ser normatizados segundo a norma ISO 5832, como uma alternativa para substituição do 316L. Algumas vantagens desse novo aço, já foram apontadas por alguns pesquisadores, em especial sua maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão por pite e sob fadiga.

Durante o processo de fabricação ou no processamento do material, pode ocorrer a formação de fases frágeis e conseqüente queda das propriedades do material. Nos aços ISO 5832-9, ocorre a formação de nitretos de nióbio em quantidade considerável. Acredita-se que esse nitreto têm pouca influência sobre a resistência mecânica e resistência à corrosão do material. Contudo, existem indícios de fragilização pela formação de fase  $\chi$  durante o envelhecimento em temperaturas na faixa de 700 a 900 °C (Örnham et al., 1996). Pouco se sabe sobre os efeitos desta fase sobre o desempenho do material implantado.

### 2.1.1 O Campo dos Biomateriais

Segundo Hench (1997), um dos maiores desafios da Ciência dos Materiais é desenvolver novas gerações de biomateriais para recuperação de partes do corpo humano. Mais de quarenta partes do corpo são reimplantadas por próteses, como pode-se verificar na Figura [2.1]. Os implantes que são feitos de tecidos do paciente, são chamados de implantes autógenos ou autoenxertos. São exemplos destes tipos de implantes, cirurgias cardiovasculares de safena ou



implantes ortopédicos do osso da crista ilíaca. Os materiais autógenos representam uma alternativa limitada para os cirurgiões. Os tecidos de outra pessoa, doador, denominado homoiimplante, tem sido usado, mas podem tornarem-se fontes de transmissão de doenças viróticas. Homoiimplante de osso seco congelado usado em implantes ortopédicos, retina, coração e de fígado são muito comuns atualmente. Contudo, o suprimento dos homoiimplantes e a necessidade de drogas de imunossupressão – diminuição de resposta imunológica, variável, mediante recursos artificiais - continuam sendo fatores limitantes de seu uso. Tecidos de outras espécies, como as válvulas cardíacas provenientes de suínos também são utilizadas, e são chamados como materiais para heteroiimplantes. Existem algumas limitações para o uso de heteroiimplantes, como o fato do hospedeiro ser imune à sensibilidade o que deve ser suprido por drogas ou tratamentos químicos de heteroiimplantes.

Durante os últimos 30 anos cirurgiões têm dependido mais e mais do uso de materiais feitos pelo homem, chamados materiais aloplásticos, ou alopróteses para implantes. Alopróteses oferecem algumas vantagens para o paciente, eles produzem resposta não imune, são naturalmente avaliados em um largo campo de tamanho e formas que são selecionadas para um paciente individual, são facilmente esterilizados, não resultando efeitos éticos como os heteroiimplantes, e apresentam um custo razoável. Alguns diferentes tipos de materiais, chamados biomateriais, têm sido otimizados para uso em implantes. A composição e a forma dos biomateriais dependem de seu comportamento com o funcionamento no corpo. Implantes que sofrem carregamento cíclico são usualmente fabricados de materiais rígidos, sem poros, porém revestidos ou com estrutura composta que também auxilia na melhora das propriedades mecânicas e propriedades de interface química. Implantes que servem somente para ocupar espaço ou aumentar a existência de tecido são utilizados na forma de pós, partículas ou materiais porosos.

De acordo com a interação com o organismo existem três tipos de biomateriais:

- ◆ Inertes (ou biotoleráveis) – ocorre mínima interação com o tecido envoltório. Ligas metálicas biocompatíveis são exemplos destes materiais;
- ◆ Bioativos – existe uma forte reação entre o material implantado e o tecido envoltório. Hidroxiapatita e biovidros são materiais bioativos;
- ◆ Biodegradáveis (ou biodigeríveis) – no começo suas propriedades mecânicas são boas, com o tempo se degradam e são substituídos gradativamente pelo tecido original. Não é necessário outra cirurgia para retirada do implante. São exemplos poli (ácido láctico) e B-fosfato tricalcio.





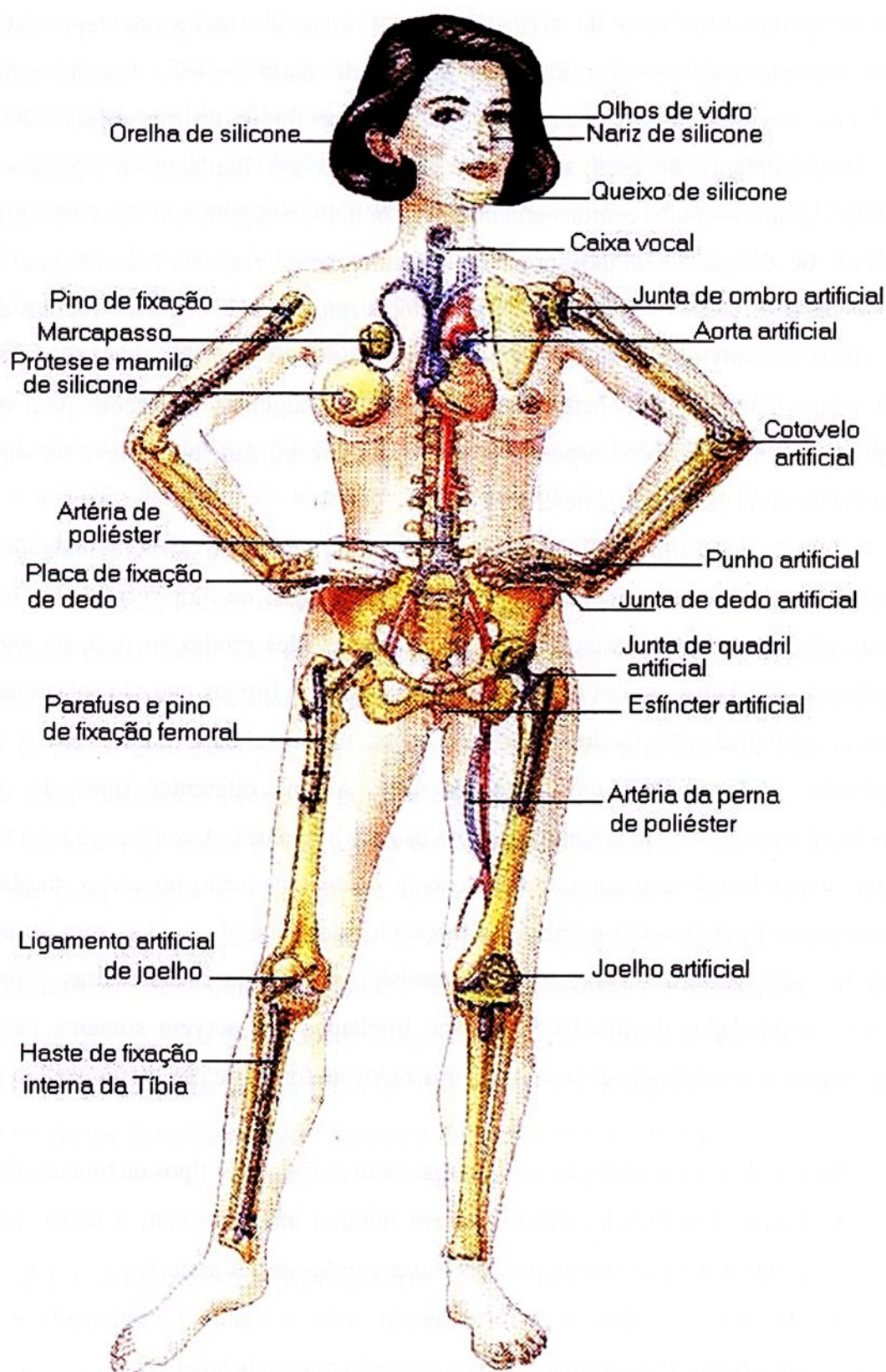


Figura 2.1 - Aplicações de biomateriais (Humphreys, 2000).



O princípio usado para o desenvolvimento de biomateriais é o de que os materiais devem ser o mais inerte quimicamente possível. Fluidos corporais são soluções salinas altamente corrosivas.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  são exemplos de íons presentes no fluido corporal que entram em contato com a prótese. Isto é importante para verificar que o pH do fluido corporal é altamente variável, de ácido a básico, dependendo do tempo após a cirurgia e da atividade metabólica das células adjacentes ao implante. Os primeiros materiais utilizados como próteses ortopédicas foram metais otimizados para resistirem à deformação e à corrosão. Implantes metálicos para aplicações ortopédicas têm sido um sucesso com centenas de milhares de implantes realizados anualmente (Hench, 1997). A aplicação inicial foi como dispositivos removíveis, como estabilizadores de fraturas. Os tecidos alteram a resistência à corrosão. Próximo aos metais bioinertes é formada uma tênue cápsula fibrosa não aderente em volta do implante. A fina cápsula fibrosa acelular isola o implante de seu tecido hospedeiro.

Aplicação de metais como reparo de juntas permanentes começaram nos anos 60 com o Professor Charnley's, usando em sua própria cura polimetilmetacrilato (PMMA), cimento (ou cimento) de osso, o qual proporcionava estabilidade mecânica fixado por uma prótese metálica no osso danificado fraturado. Este tipo de tala de implantes para ossos é chamada de fixação morfológica ou fixação por cimento se for utilizado cimento PMMA. Altos níveis de sucesso clínico (85% de sobrevivência em mais de 10 anos) de "colagem" de implantes ortopédicos metálicos têm direcionado para o rápido crescimento no uso de implantes, especialmente para próteses de quadril e joelho. Todavia, o crescimento no número de implantes tem sido acompanhado pelo aumento na expectativa de vida do paciente e um decréscimo na idade média de pacientes que recebem implantes. Isto significa que uma certa proporção de pacientes irá sobreviver em relação à expectativa de tempo de vida destas próteses. Quando o implante falha é necessário realizar uma cirurgia de reparo. O paciente que está de 10 a 20 anos com prótese apresenta maior probabilidade de operação e complicações pós cirúrgicas.

Cirurgias para revisões têm uma probabilidade de falha ainda maior que a implantação primária. Desta forma, existe condições em nossa sociedade para um crescimento autocatalítico – aumento da velocidade de uma reação química pela presença e atuação de uma substância que não se altera no processo - em implantes danificados e revisões cirúrgicas durante os próximos 20 anos. Uma nova geração de materiais para implantes e projetos de próteses são necessários para que dobre o tempo de vida em relação dos atuais dispositivos. Para que os implantes tenham tempo de vida com 85% de sobrevivência são necessários de 20 a 40 anos. Este é o atual desafio no projeto biomolecular de materiais protéticos. A grandeza deste desafio



consiste em determinar biologicamente os implantes ativos que serão estimulados ao concerto e regeneração dos tecidos antes de substituí-lo, como é feito atualmente.

### 2.1.2 Falhas em Implantes Ortopédicos

Um dispositivo de fixação de fratura deve suportar e transmitir, em conjunto com o osso, as cargas resultantes das articulações e forças musculares. Dentro do corpo humano, um implante experimenta um estado complexo de tensões; o carregamento é uma combinação de esforços estáticos e dinâmicos num meio bioquimicamente severo. Por exemplo, em movimento a carga sobre a cabeça de fêmur é aproximadamente de duas vezes e meio à três vezes o peso do corpo, cargas maiores podem ocorrer. As faixas de frequência de solicitação são de 1 a 2 milhões de passos/ano, para pessoas ativas o número de solicitações pode ser de 2 a 3 vezes este total.

Atualmente, grande parte das falhas em implantes ocorrem devido à fatores biomecânicos, bioquímicos ou clínicos que conduzem à fadiga ou à corrosão, ou à interação desses dois mecanismos, conforme ilustra a Figura [2.2].

Segundo Abud et al. (1986), algumas causas são:

- ♦ Fixação cirúrgica inadequada;
- ♦ Ações corrosivas dos fluidos do corpo;
- ♦ Carga precoce devido a movimentos do paciente;
- ♦ Sobre carga devido a problemas de recuperação óssea;
- ♦ Escolha incorreta da forma do implante;
- ♦ Defeitos superficiais.





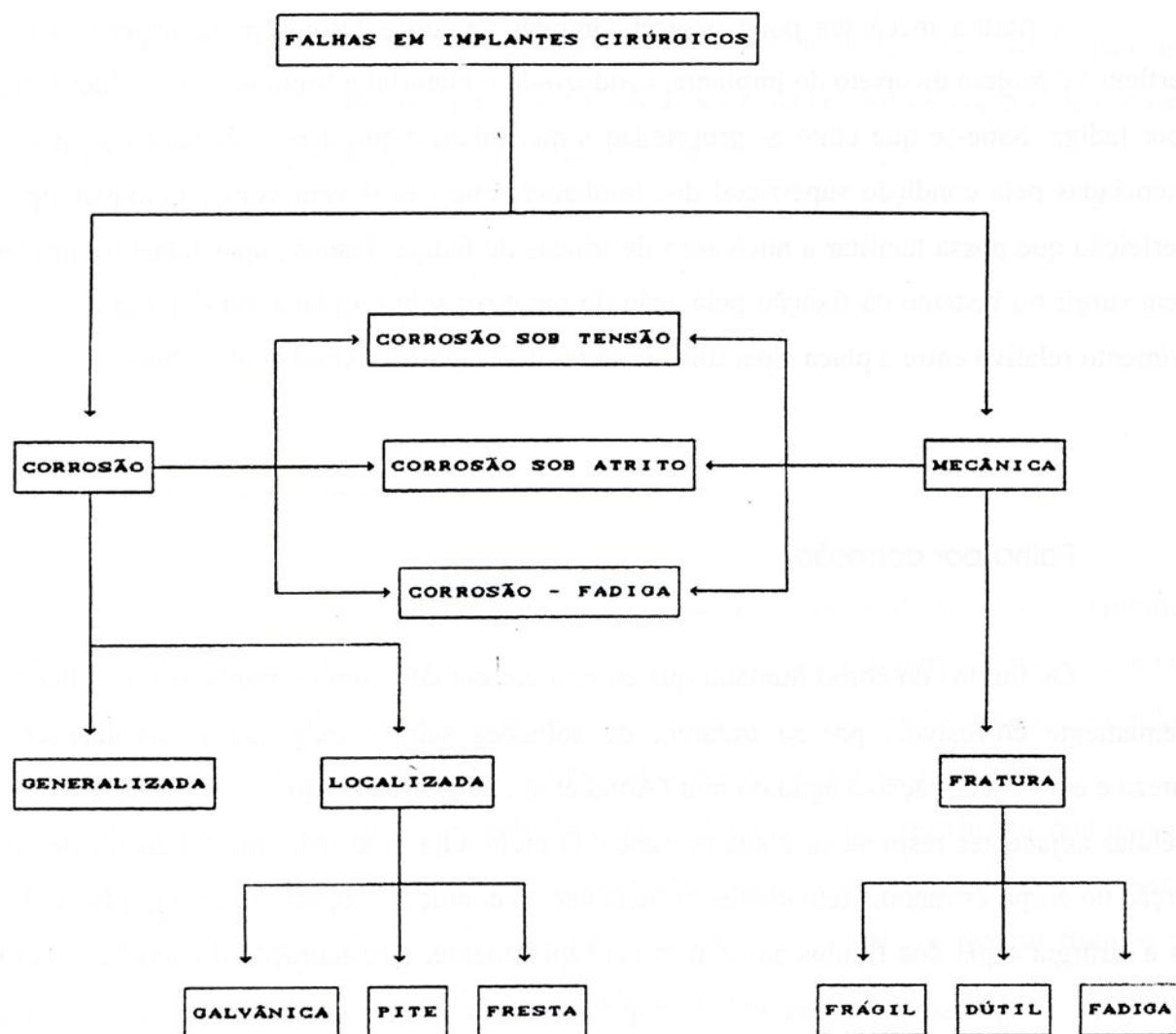


Figura 2.2 - Falhas em implantes cirúrgicos (Abud et al., 1986).

### Falhas mecânicas

No caso de implantes introduzidos para recuperação de fraturas a carga que atua na região afetada deve ser distribuída entre o osso e o implante (para evitar osteoporose por desuso). Mesmo assim é necessário limitar o peso sobre o membro afetado até que o processo de recuperação da fratura esteja bem avançado e o osso possa suportar a maior parte do peso. Se a



perna for solicitada prematuramente e por falta de apoio ósseo o peso atuar predominantemente sobre o implante provavelmente ocorrerá a fratura deste.

A fratura mecânica pode ocorrer também devido à fatores metalúrgicos, defeitos superficiais e projeto incorreto do implante, conduzindo o material a fraturas do tipo dúctil, frágil ou por fadiga. Sabe-se que tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão são influenciadas pela condição superficial dos implantes, que não devem conter qualquer tipo de imperfeição que possa facilitar a nucleação de trincas de fadiga. Danos superficiais no implante podem surgir no instante da fixação pela ação do parafuso sobre a placa, ou durante o uso pelo movimento relativo entre a placa e parafuso (marcas de desgaste) (Abud et al., 1986).

### Falha por corrosão

Os fluidos do corpo humano que entram em contato com os implantes metálicos são extremamente corrosivos, por se tratarem de soluções salinas oxigenadas semelhantes em natureza e em concentração à água do mar (Abud et al., 1986). Tão logo um implante é colocado as células adjacentes respondem à sua presença. O meio adjacente sofre modificações devido à inserção do corpo estranho. Hematomas influenciam as condições superficiais do implante. Logo após a cirurgia o pH dos fluidos adjacentes cai rapidamente, a restauração da condição normal leva alguns dias; caso haja uma má drenagem da área. Como consequência, pode haver a ocorrência de infecção, o que representa uma solicitação maior do implante (Pimenta, 1989).

Os tipos de corrosão que ocorrem em um implante cirúrgico são:

- ◆ corrosão galvânica;
- ◆ corrosão por pite;
- ◆ corrosão por fresta.

O acabamento superficial da prótese exerce grande influência sobre a resistência à corrosão. Mas o estado de uma superfície que proporciona maior resistência à corrosão galvânica, em aços inoxidáveis austeníticos, não é necessariamente o mesmo que aumenta a resistência à corrosão por pites (Beddoes & Bucci, 1999).

## Falhas mecânicas e por corrosão

Há uma ação sinérgica dos esforços mecânicos e do meio corrosivo, ocasionando fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas dos esforços e da corrosão. Como resultado da interação destes dois mecanismos temos:

- ◆ corrosão sob fadiga;
- ◆ corrosão sob atrito;
- ◆ corrosão sob tensão.

### *Corrosão sob tensão*

Corrosão sob tensão é a deterioração de materiais na qual se tem a ação combinada de tensões residuais aplicadas em meio corrosivo. Uma característica importante da corrosão sob tensão é que quase não se observa perda de massa do material. O material permanece com bom aspecto até que ocorra a fratura, que pode ser intergranular ou intragranular.

Convém observar que a ocorrência desse fenômeno não é restrito ao domínio dos materiais metálicos: o polietileno, assim como outros termoplásticos, estão sujeito aos mesmos problemas na presença de determinados solventes orgânicos, e os náilons podem fraturar sob tensão em presença de fenóis ou ácido fórmico (Gentil, 1987).

### *Corrosão sob atrito (fretting corrosion)*

Corrosão sob atrito envolve desgaste mecânico e por corrosão, onde partículas são removidas da superfície na forma de óxidos, que são abrasivos e aumentam a velocidade do desgaste. Os danos causados por este tipo de corrosão são caracterizados por descoramento da superfície do metal, com formação de produtos pulverulentos de corrosão e, em alguns casos, pites (pequenas cavidades). Estes pites podem servir de núcleos para a ocorrência de fraturas de fadiga (Gentil, 1987).

O processo de corrosão é acelerado pelo aumento da área superficial disponível para ataque químico. Este aumento pode ser alcançado pelo atrito gerando debris de desgaste que aceleram muito o processo. Um determinado metal pode ser tolerado enquanto fizer parte do



implante, mas causa rejeição quando na forma de debris. Além disso, corrosão sob atrito tem uma importância relevante, pois envolve a liberação de íons a partir da região danificada para os tecidos adjacentes ao implante e para a corrente sanguínea (Abud et al., 1986).

### *Corrosão sob fadiga*

A corrosão sob fadiga ocorre quando o implante é sujeito à tensões cíclicas em um meio corrosivo. Como as trincas por fadiga sempre têm início na superfície dos componentes, as condições superficiais são muito importantes. Uma boa resistência a fadiga é um parâmetro importante para implantes aplicados nas pernas e quadris (Abud et al., 1986).

O titânio e os materiais ferrosos, quando ensaiados em meio não agressivo apresentam um limite de fadiga; tal que a tensão específica máxima de tração pode ser aplicada alternadamente e indefinidamente sem causar ruptura (Metal A, Figura 2.3). Entretanto, caso um componente esteja sujeito a esforços cíclicos em um meio capaz de atacar quimicamente ou eletro-quimicamente o material exposto, verificam-se condições para a implantação da corrosão sob fadiga. Os metais que fundamentalmente estão sujeitos a este tipo de ataque são aqueles que têm uma camada protetora. As fraturas mecânicas sucessivas, durante a propagação da trinca de fadiga, rompem continuamente as camadas protetoras, expondo o material ativo à ação do ambiente corrosivo. O processo se caracteriza pelo desaparecimento do limite de fadiga, havendo mesmo para baixas tensões um número de ciclos que conduz à fratura (Metal B, Figura 2.3). Para materiais que não possuem um limite de fadiga definido adota-se o conceito de resistência à fadiga, que é a carga máxima que um componente pode ser submetido para um número de ciclos preestabelecidos (Gentil, 1996; Souza, 1984).



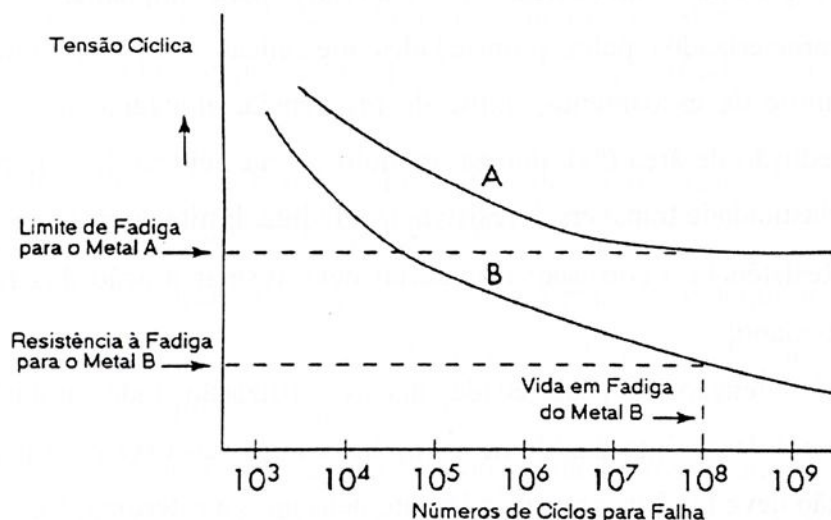


Figura 2.3 - Diagrama de fadiga típico para metais, mostrando número de ciclos para falha para uma determinada tensão cíclica aplicada. Metal A exibe um limite de fadiga (tensões abaixo do limite não causam falhas), e metal B não apresenta limite de fadiga (Daniels).

### 2.1.3 Seleção de materiais para implantes ortopédicos

Um dos aspectos importantes na seleção de materiais para implantes é a sua compatibilidade com o corpo humano. De uma forma geral os materiais devem possuir boas propriedades mecânicas, além de serem inertes, ou protegidos por uma camada passivadora.

As localizações possíveis e funções do implante no corpo humano podem ser tão variadas que a seleção de material só terá sucesso se for feita para uma solicitação específica, por exemplo, gelatinas e silicone são usados para suplementar tecidos macios; materiais elásticos para reposição de músculos, pele, cartilagens, órgãos internos; materiais “rígidos” são utilizados em ortopedia.

Os materiais para implantes devem ser selecionados cuidadosamente para atender as particularidades impostas pela aplicação. Os requisitos para aceitação clínica de materiais para implantes evoluíram com o passar do anos.

Para uma seleção adequada dos materiais, em caráter mais geral, recomenda-se a análise dos seguintes aspectos:

- ♦ **Biocompatibilidade:** a presença de um implante não deve causar efeitos nocivos locais ou no sistema biológico, isto é, o material deve ser não alérgico e não cancerígeno;

- ◆ Propriedades mecânicas: os materiais para implantes são normalmente caracterizados pelas propriedades mecânicas mais importantes que são, o limite de escoamento, limite de resistência, alongamento até a fratura (%), redução de área (%), dureza, módulo de elasticidade longitudinal, módulo de elasticidade transversal, resistência à fadiga, limite de resistência à torção;
- ◆ Resistência a corrosão: o material deve resistir a ação dos fluidos do corpo humano;
- ◆ Manutenção das propriedades após esterilização: todo implante, obviamente, antes de ser introduzido no corpo humano precisa ser esterilizado. O material não deve ter suas propriedades alteradas após a esterilização;
- ◆ Processos de fabricação: alguns implantes com formas muito complexas restringem bastante os meios para a sua obtenção, ficando muitos processos excluídos pela dificuldades de processamento;
- ◆ Custos: o custo deve ser o menor possível para que um maior número de pessoas tenham acesso aos implantes;
- ◆ Certificações: quando o material é especificados torna-se necessário definir fornecedores credenciados ou laboratórios que poderão efetuar os testes do material e emitir o certificado de aprovação. As normas estrangeiras exigem este certificado acompanhado de um relatório contendo os resultados dos ensaios. Existem casos de falhas de implantes, feitos no Brasil, decorrentes de falta de qualificação do material utilizado;
- ◆ compatibilidade biomecânica;

### *Compatibilidade biomecânica ou biofuncionalidade*

Alguns pesquisadores na área de biomateriais, concentram suas pesquisas em desenvolvimento de novos materiais bioativos para solucionar o problema de fixação de próteses, ignorando os efeitos biomecânicos assim como proteção a corrosão ou micromecanismos. A integração da biomecânica e biomateriais deve ajudar na sinergia entre aspectos de projeto e seleção de materiais para implantes ortopédicos (Sloten et al., 1998).

Placas metálicas têm sido usada por muitos anos com bons resultados clínicos na fixação interna de fraturas. Proponentes do sistema AO/ASIF defendem máxima rigidez do



sistema placa/osso no método de fixação direta da união óssea; o processo é chamado união óssea primária. As desvantagens potenciais de placas de fixação rígidas são duas (Gillett et al., 1985):

- ◆ lenta consolidação óssea (dificuldade de calcificação);
- ◆ enfraquecimento do local fraturado.

A união óssea primária é um método extremamente lento para restauração da resistência óssea em comparação ao original. Visto que, a formação de calos ósseos externos é inibido pela ausência de estímulo no local da fratura.

Outro problema associado com a fixação rígida ocorre durante o estágio posterior a calcificação, devido à atrofia óssea e osteoporose. Embora estas ocorrências sejam atribuídas, em certa medida, pelo comprometimento vascular do osso; a maior parte dos pesquisadores acreditam que isto está associado com alterações na distribuição de tensões. Como as placas metálicas são mais rígidas que o osso, a maior parte das tensões é transmitida para o dispositivo de fixação. Vários pesquisadores têm demonstrado que a utilização de placas metálicas produzem uma redução média de tensões e deformações no osso, que oscilam entre 28 a 45%. Visto que, aumentos de deformação no osso estimulam a formação de tecido ósseo, e uma diminuição de solicitação do osso acarreta a absorção interna do osso.

O resultado da alteração de tensões é o aumento de formação óssea nos locais de transferência de tensões na extremidade da placa, e a ocorrência de osteoporose na região pouco solicitada. Assim, dificuldades suplementares surgem com a remoção da placa, visto que a refratura é provável, a menos que, o osso seja poupado pela redução dos níveis de carga.

Uma das maiores dificuldades na otimização das propriedades mecânicas do material de uma placa de fixação de fraturas são os requisitos exigidos durante as duas fases da calcificação. Inicialmente o implante deve ter suficiente rigidez para permitir a união óssea sem angulação. Todavia, algum estímulo mecânico no local da fratura é desejado para permitir a formação de calos ósseos externos. Calos externos é o caminho mais rápido para completar a união óssea e restaurar a resistência original de ossos fraturados. Durante o segundo estágio da calcificação da fratura, o implante deve comportar-se de forma não muito rígida para estimular mecanicamente o osso, permitindo remodelação óssea e evitando, assim a ocorrência de osteoporose (Gillett et al., 1985).



#### 2.1.4 Principais materiais usados em implantes ortopédicos

Ainda que grande parte das falhas estejam associadas a defeitos de projeto, fabricação, material e/ou técnicas cirúrgicas; é clara a tendência em se melhorar as propriedades mecânicas das ligas para implantes. Melhoramentos nas propriedades mecânicas têm sido produzidas basicamente através de: alterações na composição química, deformação a frio, tratamentos térmicos e aperfeiçoamentos nos processos de fabricação (Ducheyne et al., 1987).

Problemas de corrosão prematura nos aços inoxidáveis estimulou o desenvolvimento de componentes ortopédicos confeccionados a partir de ligas a base de cobalto, titânio e ligas de titânio.

Os metais mais comumente usados são os aços inoxidáveis e as ligas a base de cobalto, tendo estas um módulo de elasticidade 10 vezes maior que o osso. O objetivo das pesquisas com implantes mais flexíveis visa permitir uma maior deformação do implante, e assim aumentar a carga no osso. Metais menos rígidos, conjugados laminados reforçados com fibra, termoplásticos reforçados com fibras longas e termoplásticos reforçados com fibra descontínuas, têm sido investigados como materiais alternativos. Os principais materiais utilizados em implantes ortopédicos podem ser convenientemente dispostos nos seguintes agrupamentos:

- ◆ aços inoxidáveis;
- ◆ ligas à base de cobalto (fundidas e forjadas);
- ◆ titânio e ligas de titânio;
- ◆ materiais conjugados.

Os aços inoxidáveis austeníticos são os únicos aços inoxidáveis que apresentam sucesso comprovado, quando utilizados como biomateriais, como será visto no próximo item.

## 2.2 Aços Inoxidáveis Austeníticos

A classificação dos aços inoxidáveis pode ser feita com base na microestrutura que apresentam à temperatura ambiente, desta maneira tem-se:

- ♦ aços inoxidáveis martensíticos;
- ♦ aços inoxidáveis ferríticos;
- ♦ aços inoxidáveis austeníticos;
- ♦ aços inoxidáveis dúplex.

Os dois primeiros tipos são essencialmente ligas ferro-cromo, ao passo que, os dois outros são ligas ferro-cromo-níquel. Nos aços inoxidáveis dúplex, a presença de molibdênio, elemento ferritizante, associado a elevados teores de Cr (baixo Ni) faz com que sua estrutura apresente duas fases; ferrítica e austenítica. A introdução do níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão do aço, além de propiciar uma restauração muito mais rápida da película inerte protetora, que por ventura tenha sido danificada. Sendo assim, somente os aços inoxidáveis austeníticos atendem os requisitos necessários para um implante cirúrgico.

Os aços inoxidáveis apresentam uma excelente resistência à corrosão, porém diferentemente de outros metais como o ouro ou a platina, este comportamento não é consequência da imunidade frente a diversos meios e sim o resultado da formação de um filme fino protetor, chamado filme passivo, ou camada passivadora. Ainda que pareça paradoxal, os aços inoxidáveis são resistentes à corrosão devido ao fato de serem muito reativos. A facilidade com que ocorrem as reações entre um aço inoxidável e seu meio de atuação e a velocidade com este filme protetor é formado, explicam a resistência dos aços inoxidáveis em diversos meios agressivos.

Os aços inoxidáveis são utilizados desde o início do século com propósitos cirúrgicos. Próximo das primeiras produções industriais, em 1912, já se encontravam aplicações em cirurgias ortopédicas, em 1926, usando aço tipo AISI 302. O tipo mais utilizado atualmente, AISI 316, começou a ser empregado comercialmente somente nos anos finais da II Guerra Mundial, (Lopez, 1993). Desde então, eles têm sido extensivamente usados em implantes ortopédicos para fixação de fraturas e substituição de articulações (Smethurst, 1981). A ampla utilização dos aços inoxidáveis austeníticos para a fabricação de implantes ortopédicos deve-se a uma combinação favorável de propriedades tais como: resistência à corrosão, boa resistência mecânica, trabalhabilidade, boa tolerância fisiológica, comportamento paramagnético e baixo custo (Padilha & Guedes, 1994). Todavia, os primeiros aços inoxidáveis austeníticos possuíam





uma resistência à corrosão muito a quem das necessidades, o que comprometia muito o seu emprego. Não obstante, com um melhor entendimento da microestrutura e do mecanismo de corrosão que opera nesse tipo de aço foi possível desenvolvê-los substancialmente. Inicialmente, os tipos 302, 304 e 316 foram testados, mas mostraram resistência à corrosão insatisfatória (Pimenta, 1989).

Os primeiros aços inoxidáveis austeníticos eram relativamente ricos em carbono, portanto suscetíveis ao fenômeno da sensitização ou empobrecimento, principalmente em cromo, das regiões adjacentes aos contornos de grão, onde se precipitam carbonetos de cromo (Lopez, 1993; Nyström et al., 1997). A sensitização envolve efeitos químico e microestrutural na interface dos grãos (Murr et al., 1997). Para minimizar o problema duas medidas foram adotadas (Ratner, 1996; Örnham et al., 1996):

- ♦ adição de elementos tais como nióbio, tântalo, titânio ou vanádio, com maior afinidade pelo carbono que o cromo;
- ♦ redução do teor do carbono.

A adição de elementos estabilizadores, ou seja, elementos que possuem maior afinidade pelo carbono que o cromo, como o nióbio, titânio, vanádio ou tântalo tem como objetivo a formação de carbonetos mais estáveis que os carbonetos do cromo. Esses elementos modificam a forma e distribuição dos carbonetos, afetando assim as propriedades mecânicas do material. Outra possível consequência dos elementos estabilizadores quando adicionados em excesso é a formação de fases como a de Laves ( $\eta$ ), fase  $\chi$ , ferrita  $\delta$  e fase  $\sigma$  (Padilha & Guedes, 1994).

A outra medida para minimizar a corrosão intergranular provocada pela precipitação de carbonetos de cromo próximos aos contornos de grão foi a redução do teor de carbono, que deu origem aos aços do tipo L, *Low Carbon*, produzidos pelo processo de fusão à vácuo com baixíssimos níveis de inclusões (Padilha & Guedes, 1994). Modernas técnicas metalúrgicas propiciaram a produção de aços com baixo teor de carbono combinado com adições muito bem controladas de nitrogênio, que por sua vez, promove o aumento de resistência mecânica e à corrosão localizada do material. Com isso, os aços inoxidáveis desenvolvidos durante a década passada apresentavam uma performance satisfatória no corpo humano. É o caso do AISI 316L, produzido pelo processo de fusão a vácuo, com baixíssimos níveis de inclusões.

A confiabilidade dos aços inoxidáveis têm sido substancialmente melhoradas pela adoção de estrito controle de composição química e microestrutura (Abud et al., 1986). Tem-se tomado especial cuidado com as inclusões não metálicas, principalmente o sulfeto de manganês,



por isso o teor de enxofre foi reduzido à 0,003% máx. O aço inoxidável austenítico mais utilizado atualmente, como anteriormente mencionado, em prótese ortopédica é o AISI 316L, no entanto, este aço é preferencialmente recomendado para uso em próteses temporárias, porém, uma pequena porcentagem de implantes permanentes são fabricados com este material. Apesar de largamente utilizado, o aço inoxidável AISI 316L é suscetível à corrosão localizada quando em contato com fluido corpóreo, sendo este o motivo pelo qual seu uso é indicado para aplicações temporárias (até 12 meses) (Taira & Lautenschlager, 1992). Cook et al. (1987) encontraram indícios de corrosão localizada em interfaces em 89% das placas e 88% dos parafusos em 250 dispositivos de aço inoxidável para fixação de fraturas em ossos, removidos entre 1977 e 1985.

Uma outra desvantagem do aço inoxidável 316L, é que ele não tem a capacidade de repassivar-se instantaneamente, principalmente no meio do fluido corporal humano. Estas ligas também apresentam baixa resistência à fadiga em condições de corrosão em frestas, isto pode ser perigoso em pacientes pesados e de muita atividade física. Falhas por fadiga de um grande número de implantes de quadril tem levado alguns pesquisadores a questionar a adequação da resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável 316L. A tendência é restringir o seu uso, destinando-o a implantes temporários.

A corrosão de implantes é um fenômeno interessante pois afeta tanto a biocompatibilidade como a integridade estrutural das próteses (Jacobs et al., 1998). O fenômeno que envolve o termo biocompatibilidade está relacionado com a interação entre um implante e o meio fisiológico que o envolve. Esse meio caracteriza-se por ser extremamente hostil e ainda sensível, não tolerando corpos estranhos irritantes. Como resultado dessa interação tem-se a degradação do material ou, no contexto de metais, a corrosão. O efeito adverso desses produtos pode levar à rejeição do implante (Gotman, 1997). Sabe-se, por exemplo, que alguns efeitos tais como dor e irritação derivados de implante de aço inoxidável deve-se à liberação de íons de níquel (Meritt<sup>22</sup> apud Lopez, 1993).

Um programa de análise de implantes recuperados, desenvolvido por um hospital de cirurgias especiais nos Estados Unidos, existente desde 1977, revelou pelo menos 31 casos de falha em um total de 800 próteses totais de quadril de aço inoxidável AISI 316L, ou seja, pelo menos 3,9% dos casos (Rimnac et al., 1991). Em todas as falhas de implantes ortopédicos, o paciente afetado sofre com o trauma da cirurgia de reparo além de fortes dores associadas ao processo de rejeição do implante. A remoção do implante danificado implicará não somente em



um grande sofrimento, como também um alto custo para o paciente. Desta forma é extremamente interessante manter mais baixo possível a incidência destas falhas.

Sabe-se também que a degradação dos materiais de implantes se deve geralmente à combinação dos efeitos eletroquímicos da corrosão e efeitos mecânicos. As próteses das extremidades inferiores do corpo humano, como por exemplo a prótese total de quadril, estão sujeitas a esforços mecânicos cíclicos da ordem de duas, três ou até mais vezes o peso do indivíduo. A resistência à fadiga do componente implantado é primordial quando se considera que uma prótese pode estar sujeita a até três milhões de ciclos por ano, dependendo de sua função. A combinação desses efeitos mecânicos e eletroquímicos da corrosão podem resultar em falha total da prótese (Lopez, 1993).

A fadiga-corrosão em implantes ortopédicos vem sendo reportada por vários pesquisadores como sendo o principal mecanismo de falha de implantes ortopédicos (Sivakumar & Rajeswari, 1993; 1995; Sivakumar et al., 1994; 1995; Rimnac et al., 1991) e, embora não ocorram em números tão elevados, essas falhas ocorrem em números suficientes para causar preocupações (Cahoon & Holte, 1981). Diante destes fatos, a necessidade de se desenvolver novos materiais com boas propriedades mecânicas, conformabilidade e usinabilidade, mas com melhor resistência à corrosão localizada a um custo similar ao do aço inoxidável AISI 316L, tornou-se eminente.

Estudos mostraram que o aço inoxidável dúplex (ferrítico-austenítico) SAE 2507 (25Cr-7Ni-4Mo-0,28N) mostrou-se aceitável, do ponto de vista de biomateriais, apresentando boa resistência à corrosão, aceitação do tecido e alta resistência mecânica (Cigada et al., 1989). Entretanto, o ferromagnetismo da ferrita constitui uma grande desvantagem para os aços inoxidáveis dúplex (Cigada et al., 1989; Örnham et al., 1996).

Devido a estas limitações tem sido introduzido um “novo” aço inoxidável ao nitrogênio de elevado teor de cromo. Esses aços são chamados “nitrônicos” são do tipo austenítico e possuem maior resistência mecânica e à corrosão do que os tipos padrão 300. Beneficiam-se substancialmente do trabalho a frio, devido a presença do nitrogênio, o que melhora ainda mais a sua resistência. A resistência à corrosão é comparável às melhores ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Ensaio de toxicidade e compatibilidade com tecidos, mostraram que os resultados são satisfatórios. No exterior estes aços vem sendo utilizados a mais de uma década, em prótese do quadril (Smethurst, 1981).



2.2.1 Influência dos Elementos de Liga

As diferentes composições dos aços inoxidáveis, como mostrado na Figura [2.4], foram desenvolvidas para obter materiais com aplicações previamente determinadas e que possam cumprir exigências específicas a eles requeridas.

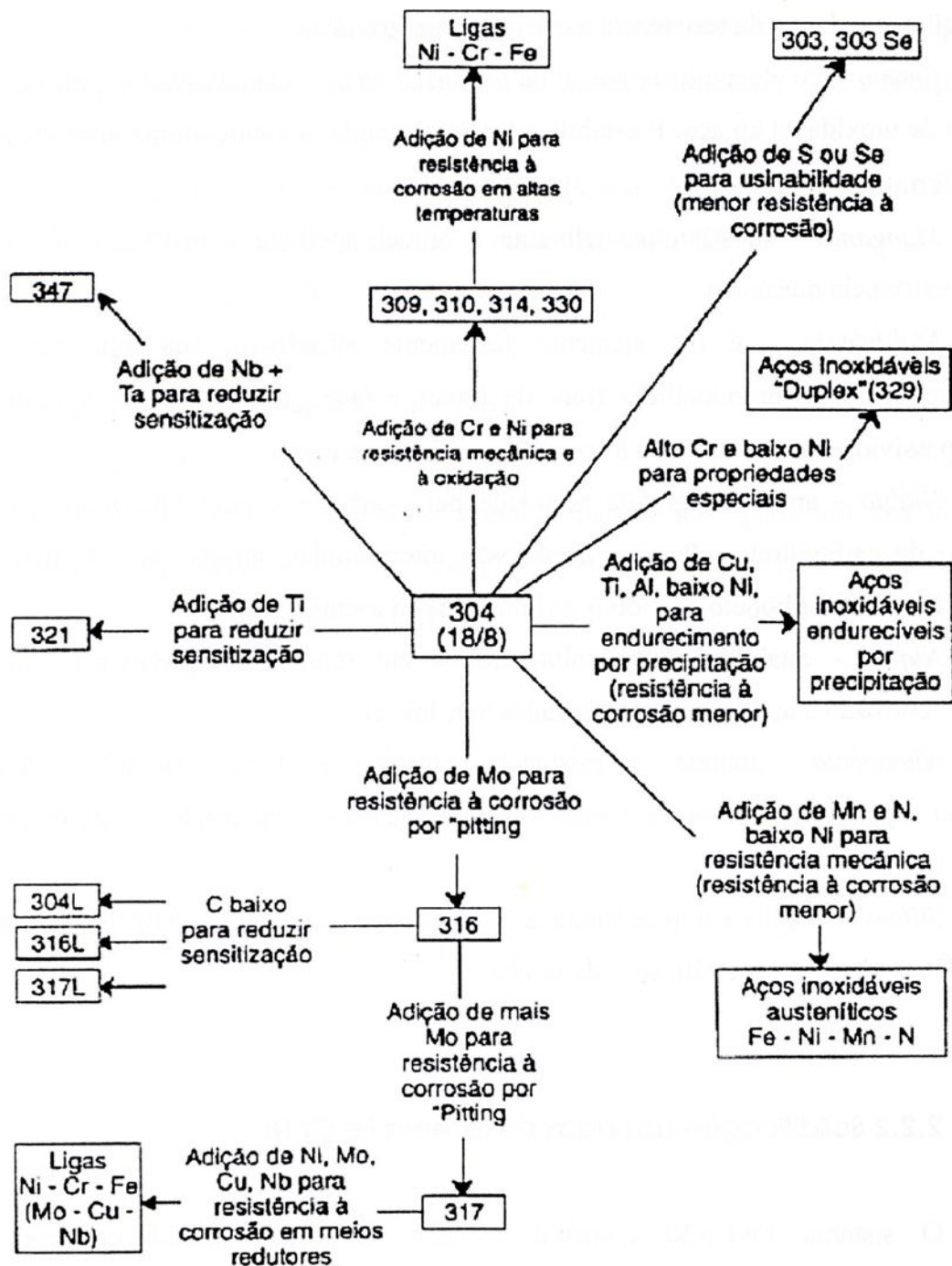


Figura 2.4 – Modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico 304, visando propriedades específicas (segundo a norma AISI) (Padilha & Guedes, 1994).

Os elementos de liga exercem grande influências nas diferentes propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos, tais como: na resistência mecânicas, na resistência à corrosão e na resistência à corrosão sob fadiga. Um breve resumo sobre a influência de alguns elementos de liga sobre os aços inoxidáveis austeníticos é dado a seguir.

*Carbono* - deve ser mantido em baixos teores para evitar sensitização do aço. A precipitação de carboneto de cromo nos contornos do grão, pode causar a redução local de cromo com conseqüente redução da resistência a corrosão intergranular.

*Cromo* - é o elemento essencial na formação da camada passivadora, ele que confere a qualidade de inoxidável ao aço. É estabilizador da austenita, a temperaturas inferiores a 820°C favorece a formação de fase  $\sigma$ .

*Manganês* - substitui parcialmente o níquel, melhora a resistência à corrosão e melhora a resistência mecânica.

*Molibdênio* - é um elemento fortemente alfacênico, sua adição provoca  $\sigma$  aparecimento de fases intermetálicas (fase de Laves e fase  $\chi$ ), estabiliza o carboneto  $M_6C$ , aumenta a passividade e a resistência à corrosão por frestas e pites.

*Nióbio* - apresenta grande afinidade pelo carbono e pelo nitrogênio, favorece a precipitação de carbonitreto. Previne a corrosão intergranular, porque este elemento fixa o carbono na forma de carboneto de nióbio, evitando assim a sensitização.

*Níquel* - estabiliza a austenita, efetivo em relação à repassivação, melhora a resistência à corrosão e melhora as propriedades mecânicas.

*Nitrogênio* - aumenta a resistência mecânica, melhora a resistência à corrosão intergranular e por pites, e aumenta a estabilidade da austenita sob condições de deformação a frio.

*Silício* - melhora a resistência à oxidação provocada por oxigênio, ar ou gases oxidantes. É um elemento estabilizador da ferrita.

### 2.2.2 Solidificação das Ligas do Sistema Fe-Cr-Ni

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços inoxidáveis com matriz predominantemente austenítica. Outras fases como ferrita  $\delta$ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensita induzida por deformação podem estar presentes na



microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, tamanho, distribuição e forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material (Raman & Padmanabhan, 1994; Padilha & Guedes, 1994).

A solidificação dos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni pode iniciar-se com a formação de ferrita e/ou austenita dependendo principalmente da sua composição química ou mais especificamente do balanceamento entre os elementos de liga que promovem a formação de ferrita e austenita. A adição de molibdênio ao sistema Fe-Cr-Ni contribui para a estabilização da ferrita, além de provocar o aparecimento de várias fases intermetálicas, sendo que duas delas ocorrem com frequência nos aços inoxidáveis: fase do Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ( $\eta$ ) e fase  $\chi$  ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{12}$ ) (Padilha & Guedes, 1994).

Existem quatro diferentes modos de solidificação das ligas Fe-Cr-Ni, os quais são determinados em função da composição química destas ligas, são eles:

- ♦  $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \gamma \rightarrow \gamma$
- ♦  $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \gamma \rightarrow \text{Liq} + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
- ♦  $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \delta \rightarrow \text{Liq} + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
- ♦  $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \delta \rightarrow \delta$

Com a utilização de diagramas pseudo-binários, nos quais um dos elementos é mantido constante, é possível verificar os campos de estabilidade de fases com a variação da temperatura, como exemplificado na Figura [2.5].

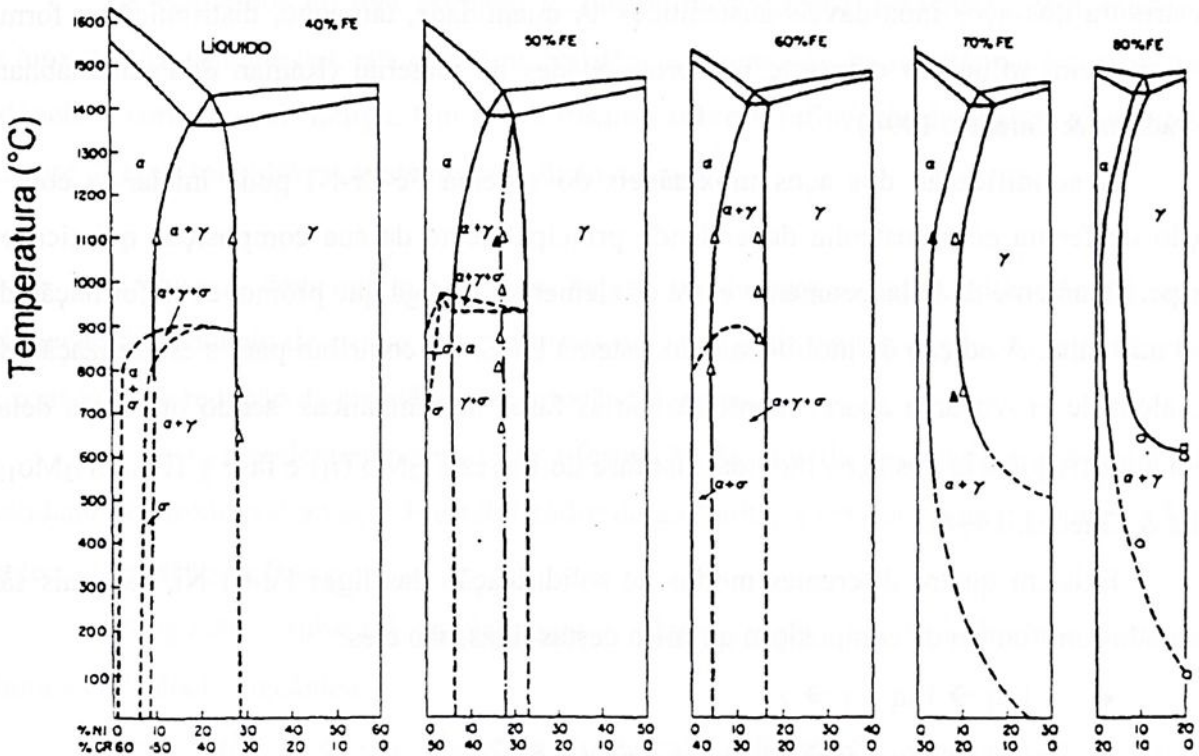


Figura 2.5 – Sistema Fe-Cr-Ni, para %Fe constante (Kobayashi, 1995).

Para avaliar os efeitos dos principais elementos que constituem os aços inoxidáveis sobre a microestrutura obtida após a solidificação foram desenvolvidas expressões que os agrupam conforme seus efeitos ferritizantes ou austenitizantes, denominados respectivamente, cromo equivalente e níquel equivalente, dados pelas expressões [2.1] e [2.2]:

$$Ni_{eq} = \%Ni + A(\%Mn) + B(\%C) + C(\%N) + D(\%Cu) + E(\%Co) \quad (2.1)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F(\%Si) + G(\%Mo) + H(\%Al) + I(\%Nb) + J(\%Ti) + K(\%W) + L(\%V) \quad (2.2)$$

nas quais A, B,...L são constantes (Padilha & Guedes, 1994).

As ligas com relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,5$  teriam a austenita como fase primária na solidificação. Dentro deste intervalo, as ligas com relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  mais elevadas poderiam apresentar além da austenita, a formação de ferrita ao final da solidificação. Isso deve ser evitado para os aços inoxidáveis utilizados na fabricação de implantes, pois a presença da ferrita pode representar um problema devido as suas características ferromagnéticas. Além do modo de solidificação a velocidade de solidificação e a velocidade de resfriamento no estado sólido,



atuam sobre a distribuição dos elementos de liga nos diversos microconstituintes do material (Padilha & Guedes, 1994).

Na solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni-C formam-se geralmente, carbonetos complexos de composição eutética, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbonetos. Esses carbonetos podem apresentar-se como ilhas isoladas em regiões interdendríticas, ou como filmes, delineando a estrutura dendrítica. Durante o resfriamento os carbonetos podem formar-se como precipitados, resultando em uma morfologia de lamelas alternadas de carbonetos e austenita. A nucleação destes precipitados ocorre principalmente nos contornos do grão da austenita e eleva a resistência à deformação em temperaturas elevadas, mas também acarreta redução da ductilidade e tenacidade do material. Contudo, o principal problema está relacionado com a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  ( $M=Cr, Fe, Mo$ ) nos contornos de grão, reduzindo localmente a resistência à corrosão e favorecendo a corrosão intergranular.

### 2.2.3 Fases Presentes nos Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são amplamente utilizados devido a uma combinação favorável de propriedades, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade e soldabilidade. No entanto, não somente a matriz austenítica determina as propriedades destes materiais. Numerosas fases, tais como ferrita  $\delta$ , carbonetos, fases intermetálicas, nitretos, sulfetos, boretos e martensitas induzidas por deformação, podem estar presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos. A quantidade, o tamanho, a distribuição e a forma destas fases têm influência marcante nas propriedades do material (Padilha & Guedes, 1994).

O fenômeno da precipitação ocorre pela decomposição de uma solução sólida supersaturada em soluto em uma solução sólida empobrecida em soluto, sem alterar a estrutura cristalina e composição química originais da solução supersaturada, e em um precipitado com composição química diferente da solução sólida. A estrutura cristalina do precipitado pode ser ou não a mesma da matriz, no entanto, a maioria dos precipitados têm estrutura cristalina diferente da matriz.

Os carbonetos e fases intermetálicas são formados nos aços inoxidáveis austeníticos quando em exposição na faixa de 500 a 900°C. Temperaturas abaixo de 1100°C são favoráveis à precipitação de nitretos e carbonetos, no estado sólido, pois a solubilidade do nitrogênio e do

carbono caem sensivelmente abaixo desta temperatura (Machado, 1999; Padilha & Guedes, 1994). No entanto, em temperaturas inferiores a 500°C a precipitação de nitretos e de carbonetos ocorre de maneira muito lenta.

Em temperaturas superiores a 1100°C pode ocorrer a formação de ferrita  $\delta$ . Em temperaturas de envelhecimento ou serviço, abaixo de 900°C, esta ferrita se decompõe em austenita e fases intermetálicas, ainda que não se tenha um bom entendimento a respeito da natureza desta decomposição, já foi mostrado experimentalmente que a presença prévia de ferrita  $\delta$  acelera sensivelmente a formação de fase  $\sigma$  durante o envelhecimento dos aços inoxidáveis austeníticos (Padilha & Guedes, 1994).

### *Precipitação de Carbonetos*

Teores crescentes de carbono provocam a saturação, em relação a esse elemento, da austenita e à medida que se tem quantidades superiores aos da solubilidade da austenita, então ocorre a migração de cromo, ou outros elementos formadores de carbonetos, da solução sólida, para regiões de maior energia, devido a precipitação de carbonetos formados por esses elementos.

Durante o resfriamento a ferrita decompõe-se em austenita e carbonetos, esta decomposição eutetóide ocorre devido à presença de elementos ferritizantes, como Cr, Fe e Mo, por exemplo. Estes elementos ferritizantes formam carbonetos instáveis do tipo  $M_{23}C_6$ , precipitados durante a sensitização que ocorre nos aços inoxidáveis austeníticos, como abordado anteriormente. A adição de elementos que apresentam maior afinidade com o C, como Ti, Nb e V, é uma medida adotada para se evitar a presença desse tipo de carboneto. No entanto, estes elementos estabilizadores dão origem a carbonetos mais estáveis. Os carbonetos que correm nos aços inoxidáveis austeníticos são do tipo  $M_{23}C_6$ , MC,  $M_6C$  e  $M_7C_3$ , sendo os dois primeiros mais freqüentes.

### **Carbonetos do Tipo MC**

Os carbonetos MC (M=Zr, Ti, Nb e V) são os mais estáveis dentre os carbonetos presentes nos aços inoxidáveis austeníticos, por outro lado, apresentam uma estabilidade inferior





a dos nitretos e sulfetos correspondentes, sendo assim, suas solubilidades na matriz maiores. Estes carbonetos possuem estrutura CFC. Nas temperaturas de solubilização de 1050 a 1250°C, os elementos estabilizadores e o C encontram-se dissolvidos na matriz, precipitando-se durante o envelhecimento ou em serviço a temperaturas mais baixas, Figura [2.6].

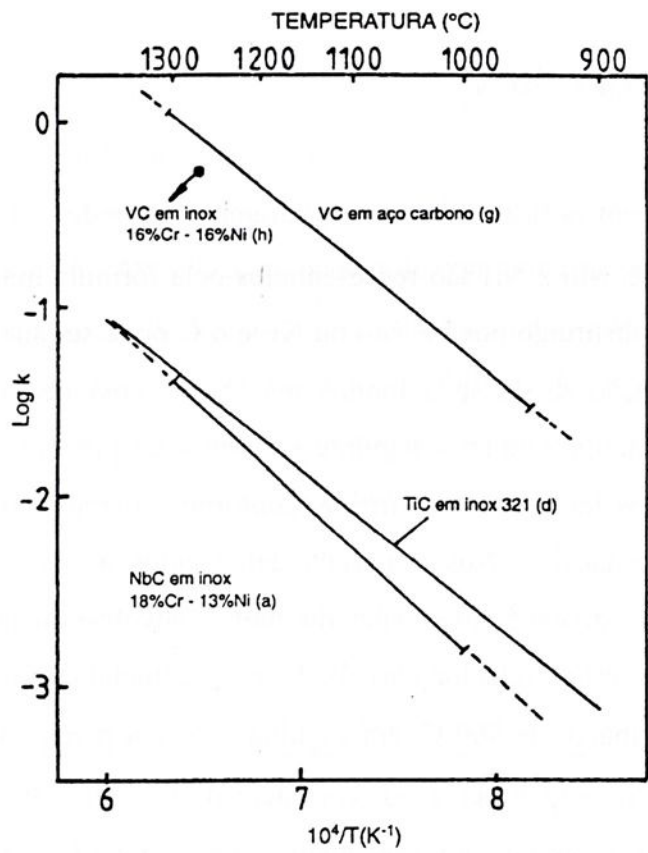


Figura 2.6 – Produto solubilidade  $|M| \cdot |C|$  versus a temperatura para alguns carbonetos (Padilha & Guedes, 1994).

Devido a maior estabilidade do CNb do que o CTi, nos aços inoxidáveis austeníticos, o Nb possui maior facilidade em formar fase de Laves ( $Fe_2Nb$ ) que o Ti ( $Fe_2Ti$ ).

**Carbonetos do Tipo  $M_6C$**

O carboneto  $M_6C$  são encontrados com maior frequência em aços ligados contendo W e Mo. Foi encontrado também em aços estabilizados com Nb, no aço AISI 317 e no aço AISI 316L, envelhecido a 650°C após 1500 horas. A estrutura deste carboneto é CFC, seu parâmetro de rede é  $a = 10,85 - 11,11 \text{ \AA}$  e por apresentar grande similaridade de parâmetros de rede com os

carbonetos  $M_{23}C_6$ , são de difícil identificação por difração de elétrons e por microscopia eletrônica de transmissão. Quando comparado ao tipo  $M_{23}C_6$  sua capacidade de dissolver N é superior, sendo assim, sua presença favorecida nos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio.

### Carbonetos do Tipo $M_{23}C_6$

Este carboneto tem estrutura CFC e seu parâmetro de rede é  $a = 10,57 - 10,68 \text{ \AA}$ . Os carbonetos  $M_{23}C_6$  ( $M = \text{Cr, Fe, Mo e Ni}$ ) são representados pela fórmula mais comum de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , no entanto, o Cr pode ser substituído por Fe, Mo ou Ni, e o C pode ser substituído parcialmente por B ou N. Sua precipitação se dá após longos tempos de envelhecimento. Nos materiais solubilizados e envelhecidos, apresentam a seguinte sequência de precipitação: inicialmente nos contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla, interior dos grãos e por fim em discordâncias. Nos materiais deformados à frio após solubilização, a precipitação no interior dos grãos é favorecida durante o envelhecimento. A precipitação e dissolução deste carboneto estão relacionadas às fases intermetálicas da seguinte forma: o carboneto  $M_{23}C_6$  precipita abaixo de  $900^\circ\text{C}$ , em seguida ocorre a precipitação das fases  $\chi$  e de Laves, quando a matriz tiver empobrecida por completo de C, então precipita-se a fase  $\sigma$ . A precipitação destas fases acarretam no empobrecimento da matriz em Cr e Mo, reduzindo, assim, a resistência à corrosão do material.

Os carbonetos do tipo  $M_7C_3$ , os quais possuem estrutura hexagonal, não são encontrados em aços inoxidáveis austeníticos com teores de C inferiores a 0,1%.

### *Precipitação de Fases Intermetálicas*

As fases de Laves,  $\chi$  e  $\sigma$  são as fases intermetálicas de ocorrência mais comum nos aços inoxidáveis austeníticos. Estas três fases acarretam na perda de ductilidade e empobrecimento de importantes elementos à matriz, Cr, Mo, Ti, V e Nb, conforme presença desses elementos em suas respectivas composições. Entre estas três fases intermetálicas, a fase de Laves é a única que pode proporcionar algum efeito benéfico ao material; causando



endurecimento por precipitação, quando encontra-se coerente com a matriz (Padilha & Guedes, 1994).

### Fase $\sigma$

Esta fase de estrutura tetragonal é um composto intermetálico, não magnético que tem efeitos nocivos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis (Kobayashi, 1995). Ocorre nos aços inoxidáveis que apresentam os seguintes sistemas binários: Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Nb e Fe-V. A nucleação incoerente com a matriz em locais de alta energia e a dependência da baixa difusividade dos elementos substitucionais para esta fase crescer, faz com que sua cinética de precipitação seja muito lenta (Padilha & Guedes, 1994). Sua precipitação pode ser diretamente de aplicada para todo material austenítico ou pode precipitar de outras direções ou vias de ferrita transicional, dependendo da composição da austenita (White & May, 1970).

Os parâmetros de rede da fase  $\sigma$  são apresentadas na Tabela [2.1].

Tabela 2.1 – Parâmetro de rede da fase sigma (Machado, 1999).

| Composição | $a$ [Å] | $c$ [Å] |
|------------|---------|---------|
| Fe-Cr      | 8,799   | 4,554   |
| Cr-Mn      | 8,855   | 4,587   |
| Fe-Cr-Mo   | 8,879   | 4,588   |

Por não dissolver elementos intersticiais, como C, B e N, sua precipitação se dá após o empobrecimento destes elementos na matriz. Comparada a ferrita, a fase sigma é rica em Cr e Mo que são ferritizantes e pobre em Ni que é austenitizante. Com o aumento do teor de Cr e Mo, o tempo de incubação e o tempo necessário para completar a reação de precipitação diminuem, enquanto a quantidade máxima precipitada aumenta. Maiores teores de Ni aceleram a precipitação de sigma, porém, a quantidade máxima precipitada é diminuída (Kobayashi, 1995).

Não somente a composição química influencia na formação da fase sigma; o tamanho de grão e a temperatura de solubilização são outros fatores que alteram a precipitação desta fase. Quanto menor o tamanho de grão maior a tendência à formação de  $\sigma$ . À temperatura

de solubilização são associados dois efeitos; temperaturas mais elevadas acarretam em maior tamanho de grão e conseqüente redução na tendência de formação de  $\sigma$ , o outro efeito está ligado a temperaturas muito elevadas, nas quais pode ocorrer formação de ferrita delta, facilitando assim a formação de sigma (Machado, 1999).

A precipitação inicia-se nos em locais de alta energia, como contornos de grão e pontos triplos, e com o tempo, crescem e formam grandes partículas angulares, sendo, por fim, agrupados em pontos triplos (White & May, 1970).

Sua cinética de precipitação é muito lenta. Assim, a precipitação da fase sigma se dá a temperaturas inferiores a 900 °C e passa a ser estabilizada após longos tempos de envelhecimento, acima de 900 horas (Padilha & Guesdes, 1994; White & May, 1970).

### Fase de Laves ( $\eta$ )

Forma-se nos aços inoxidáveis austeníticos com teores de Mo superiores a 2%, após longos tratamentos térmicos de envelhecimento (Machado, 1999). A estrutura atômica da fase de Laves hexagonal, com os seguintes parâmetro de rede:  $a = 4,73 \text{ \AA}$  e  $c = 7,72 - 7,85 \text{ \AA}$  (Padilha & Guesdes, 1994).

A fase de Laves mais comum nos aços inoxidáveis austeníticos é do tipo C14(MgZn<sub>2</sub>), apresentando as seguintes estequiometrias: Fe<sub>2</sub>Mo, Fe<sub>2</sub>Ti e Fe<sub>2</sub>Nb. Outros dois tipos de fase de Laves existentes são C15(Cu<sub>2</sub>Mg) e C136(MgNi<sub>2</sub>).

Se contrapondo ao endurecimento por precipitação, único efeito benéfico causado por esta fase ao material, ela causa queda da ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti, e Nb. Uma outra característica apresentada por sigma é a capacidade de dissolver C.

### Fase de $\chi$

A fase  $\chi$  é um composto intermetálico estável de estrutura cristalina cúbica (Shankar et al., 1999). Sua composição é dada por Fe<sub>36</sub>Cr<sub>12</sub>Mo<sub>10</sub>. A ocorrência desta fase está ligada a teores de Mo superiores a 3% no sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999). Sua presença também já foi verificada no sistema Fe-Cr-Ni-Ti, onde foi encontrada com composição Fe<sub>35</sub>Cr<sub>13</sub>Ni<sub>3</sub>Ti<sub>7</sub>.





Estudos realizados em inoxidáveis austeníticos com altos teores de nitrogênio, mostraram que o envelhecimento induz a precipitação da fase  $\chi$ , tendo sido verificada sua presença nas ligas estudadas (Örnham et al., 1996; Shankar et al., 1999). A presença do nitrogênio influencia a cinética de precipitação da fase  $\chi$  atrasando sua formação (Machado, 1999).

Sua composição é muito próxima da fase sigma, no entanto, difere-se desta por ser capaz de dissolver carbono, além poder ser coerente com a matriz (Padilha & Guesdes, 1994). Quando comparada à fase Z, apresenta maior quantidade de Mo em sua composição (Örnham et al., 1996).

### Fase de Z

Esta fase intermetálica é detectada com frequência nos aços inoxidáveis austeníticos que contêm Nb e N em sua composição química. Esta fase é um complexo nitreto de cromo nióbio (Nb-Cr-N), precipitado primário, que pode conter em sua composição elementos como o Fe, Mn, e o Mo (Jack & Jack, 1972; Örnham et al., 1996).

A estrutura cristalina da fase Z é tetragonal e seus parâmetros de rede são  $a = 3,037 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,391 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,434$  (Jack & Jack, 1972). Estudando aços inoxidáveis com elevados teores de nitrogênio, Örnham et al. (1996) verificaram a presença de fase Z de morfologia alongada, e parâmetros muito próximos aos descritos por Jack & Jack.

O arranjo atômico desta fase é uma distorção, tetragonal, da estrutura cúbica de corpo centrado, com dupla camada similar de átomos ao longo do eixo c resultando assim, na sequência de empilhamento AABBAABB...(NbNbCrCr...), com átomos de N ocupando 1/6 dos interstícios octaédricos, num caminho completamente ordenado (Jack & Jack, 1972). O número máximo de coordenação do nitrogênio é de 5 átomos de Nb, e o número mínimo de coordenação é de 1 átomo de Cr.



### Formação de Martensitas por Deformação

A energia residual proveniente da deformação à frio, nos aços inoxidáveis austeníticos, encontra-se em forma de defeitos cristalinos. Após deformação plástica a baixa temperatura podem ocorrer duas fases martensíticas, no sistema Fe-Cr-Ni. Enquanto a martensita  $\alpha'$  possui estrutura CCC e parâmetros de rede  $a = 2,872 \text{ \AA}$  é ferromagnética, a martensita  $\epsilon$  tem estrutura HCP, parâmetro de rede  $a = 2,532 \text{ \AA}$  e  $c = 4,114 \text{ \AA}$  e possui características paramagnéticas.

A tendência de formação e quantidade de  $\alpha'$  e  $\epsilon$  são fortemente dependentes de dois fatores, que são a composição química do aço e o estado de deformação nele aplicado. No que tange à composição química, o principal fator a se considerar é a energia de defeito de empilhamento, por ser esta uma das grandezas físicas mais importantes nos metais com estrutura CFC, que influencia diretamente quase todos os mecanismos de deformação e até mesmo de transformação microestrutural. O aumento da energia de defeito de empilhamento reduz a tendência de formação de fases martensíticas, por proporcionar, dentre outros fatores, maior estabilidade da austenita Figura [2.7].

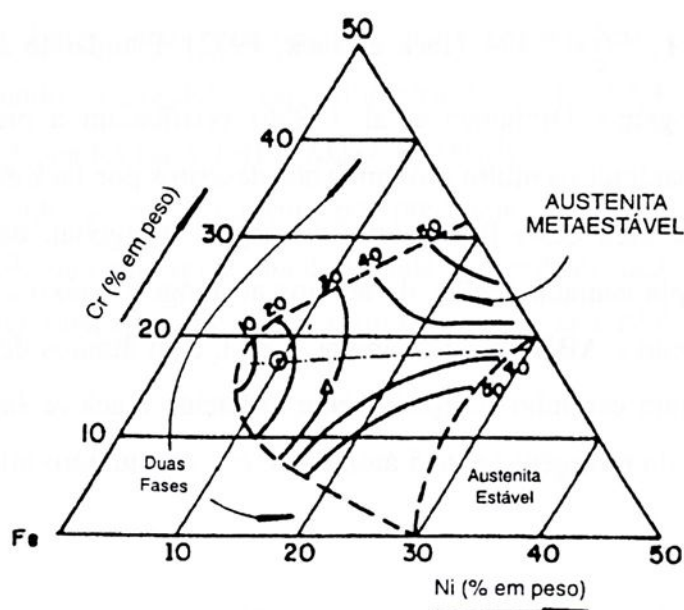


Figura 2.7 –Linhas de iso-energia de defeito de empilhamento, do sistema Fe-Cr-Ni (Padilha & Guedes, 1994).



Efeito que a deformação exerce na subestrutura de discordâncias, é ditado segundo a quantidade, temperatura, velocidade e modo de deformação. Quanto maior o grau de deformação, menor a diminuição da temperatura de deformação e maior a velocidade de deformação, maior será a quantidade de martensita presente no material. O estado de tensões aplicados assume diferentes efeitos em relação às martensitas  $\alpha'$  e  $\epsilon$ . Na transformação  $\gamma \rightarrow \alpha'$  ocorre expansão volumétrica de estrutura, sendo assim a transformação reduzida pela pressão hidrostática durante a deformação. Já na transformação  $\gamma \rightarrow \epsilon$  ocorre contração volumétrica da estrutura, o que ocasiona um favorecimento, devido a pressão hidrostática, desta transformação (Padilha & Guedes, 1994).

Apesar de provocar certo aumento na resistência mecânica, estas fases são indesejáveis nos aços inoxidáveis austeníticos, por interferirem de forma negativa na tenacidade e ductilidade destes materiais.

Em recente trabalho, Liu (2000), mostrou que em áreas com grandes deformações, onde contornos de baixo ângulo são dominantes, ocorre alterações microestruturais devido a mudança do mecanismo de deformação do escorregamento por discordâncias dominantes para deformação pela maclação e formação de martensita  $\epsilon$ . Estudando um aço inoxidável austenítico, Liu atribuiu o endurecimento por trabalho à formação de maclas e martensita  $\epsilon$ . Em seu material, ocorre formação de lascas segmentadas devido a maclação e a martensita, por formarem microtrincas na interseção das maclas. A presença de martensita  $\epsilon$ , bem como das maclas, é atribuída à energia na falha de empilhamento do material.

### *Precipitação de Nitretos*

Os nitretos são fases residuais que aparecem, nos aços inoxidáveis austeníticos, em pequenas quantidades devido a baixa solubilidade do nitrogênio na austenita.

A solubilidade do nitrogênio no ferro líquido está basicamente ligada à composição da liga, estrutura cristalina, temperatura e pressão (Machado, 1999). A reação que descreve a dissolução do nitrogênio nos aços é dada por:



onde  $\overline{N}$  é o nitrogênio dissolvido no aço.

Os elementos de liga influenciam na atividade do elemento base, que no caso dos aços inoxidáveis é o ferro. O cromo e o manganês são exemplos de elementos que aumentam a solubilidade do nitrogênio no ferro, enquanto o níquel provoca efeito contrário (Machado, 1999). Nas Figuras [2.8] e [2.9], verifica-se a influência de elementos de liga na solubilidade do N nos aços inoxidáveis austeníticos.

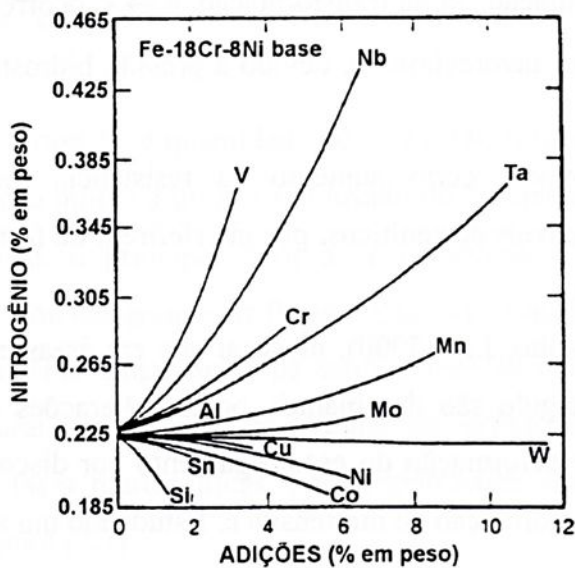


Figura 2.8 – Influência de elementos de liga na solubilidade no N nas ligas Fe-18%Cr-8%Ni a 1600°C e pressão de 0,1 MPa (Padilha &Guedes, 1994).

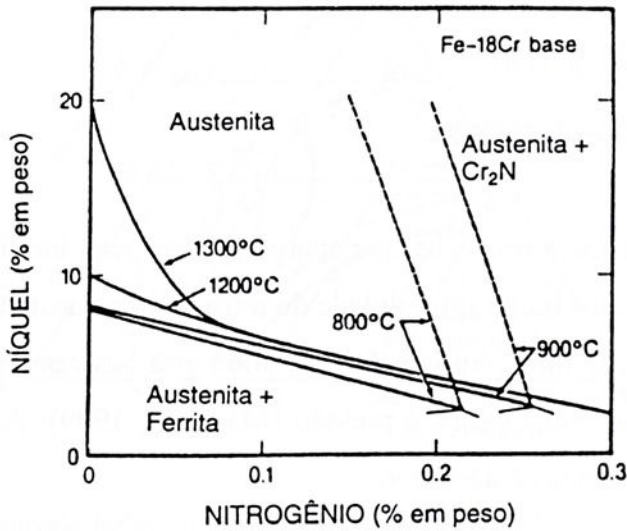


Figura 2.9 – Campos das fases austenita, ferrita e Cr<sub>2</sub>N em função de teores de Ni e N para a composição base Fe-18%Cr (Padilha &Guedes, 1994).



A estrutura cristalina cúbica de faces centradas do ferro, a 1 atm, dissolve 0,4%N em peso. O ferro com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado é capaz de dissolver apenas 0,05%N (Rawers et al., 1992b de Machado, 1999).

Devido a transformação da ferrita em austenita, o decréscimo da temperatura, faz com que ocorra um aumento na porcentagem em peso de N nas ligas do sistema Fe-Cr-Ni-N e Fe-Cr-Mn-N, (Speidel, 1989 de Machado, 1999). Segundo Liljas e Nilsson (1999), a solubilidade do N aumenta, com o decréscimo da temperatura, tanto na austenita quanto no aço líquido. Uma outra explicação, para o efeito da temperatura na solubilidade do nitrogênio, é que em temperaturas mais baixas ele continua sendo incorporado pelas ligas, sendo o excesso precipitado em forma de nitretos de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Com a precipitação a é diminuída a supersaturação de nitrogênio da matriz, podendo então, mais nitrogênio ser incorporado por ela (Machado, 1999). O efeito da temperatura, na solubilidade do nitrogênio, para um aço inoxidável austenítico é mostrado na Figura [2.10].

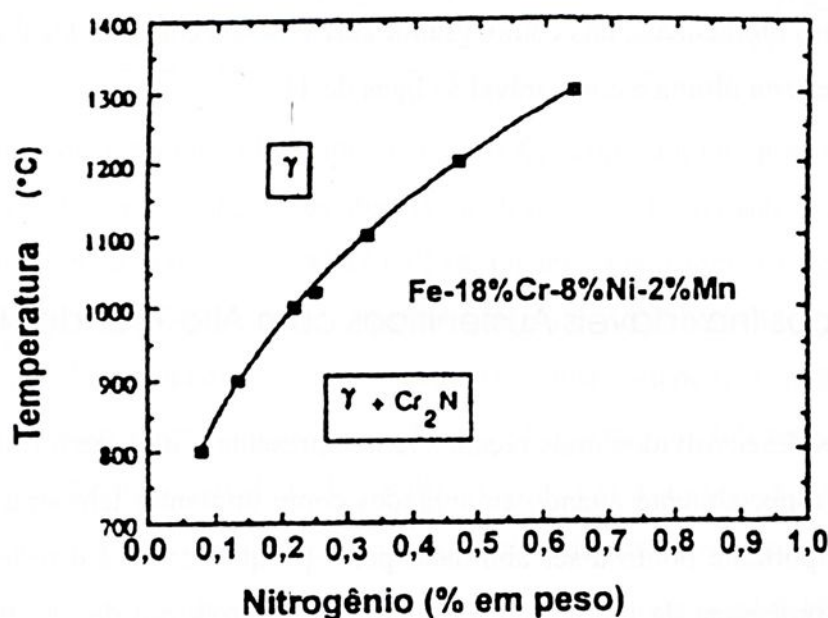


Figura 2.10 – Curva de solubilidade do nitrogênio num sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999).

A solubilidade do nitrogênio também é influenciada pela pressão, um dos métodos usados para manufatura de aços inoxidáveis austeníticos de alto teor de nitrogênio é o PESR (*Pressurised Electroslag Remelting Process*), que utiliza a influência que a pressão exerce sobre a solubilidade deste elemento para obtenção destas ligas (Stein & Menzel, 1995).

Os principais elementos formadores de nitretos são Zr, Ti e Nb, mas na ausência desses elementos ocorre a formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , fase de estrutura hexagonal com parâmetros de

rede  $a_o = 4,78 \text{ \AA}$  e  $C_o = 4,44 \text{ \AA}$ , formada em temperaturas inferiores a  $1000^\circ\text{C}$  nos aços que contêm teores de nitrogênio acima de 0,1%. Em aços com teores inferiores a 0,045%N, o N encontra-se totalmente dissolvido na austenita. Os nitretos do tipo MN (M=Zr, Ti, Nb e V), de estrutura CFC, são formados durante a solidificação devido sua grande estabilidade termodinâmica. A presença de nitretos MN está relacionada ao teor de N presente no aço, pois praticamente todo N presente combina-se para formar nitretos.

Os nitretos de cromo com estrutura hexagonal do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , podem precipitar na austenita tanto de maneira contínua como descontínua (Machado, 1999). Quando precipitado de maneira descontínua, o nitreto de cromo apresenta morfologia semelhante à da perlita dos aços ao carbono. Esse tipo de precipitação é favorecida em zonas supersaturadas de nitrogênio e é inibida pela precipitação contínua no interior dos grãos (Machado, 1999).

O próximo item irá abordar uma classe mais específica de aço inoxidável austenítico; com elevados teores de nitrogênio. Como anunciado anteriormente por outros autores, como Endo et al.(1998), este aços apresentam propriedades vantajosas para serem usados como material de implantes biomédicos, tais como: grande resistência à corrosão localizada e excelente citocompatibilidade, esta última é comparável às ligas de Ti.

## 2.3 Aços Inoxidáveis Austeníticos com Alto Teor de Nitrogênio

Os aços desenvolvidos mais recentemente apresentam uma performance satisfatória no corpo humano, especialmente quando empregados como implantes temporários para fixação de fraturas. Um importante ponto a ser abordado pelos pesquisadores é o desenvolvimento de novos materiais e processos de fabricação que permitam a produção de próteses permanentes com bom desempenho e custo mais acessível que as ligas de titânio e cromo-cobalto. Os aços inoxidáveis austeníticos estabilizados de alto nitrogênio apresentam um aumento da resistência à corrosão e resistência mecânica em relação aos aços inoxidáveis anteriores e constituem-se, atualmente, nos materiais de baixo custo mais promissores para a fabricação de implantes ortopédicos. Pesquisas recentes sobre a resistência à corrosão em solução fisiológica artificial do aços inoxidáveis com elevados teores de nitrogênio, quando comparado ao ASTM F138, sugere que esta nova classe de material seja promissor para aplicações no interior do corpo humano.



A influência positiva do nitrogênio na resistência do aço inoxidável austenítico convencional foi investigado por volta de 1920 por Adcock. Na década de 40, a influência do nitrogênio na resistência à corrosão foi discutida por Uhlig. Mas somente na década de 50 foi produzida a primeira liga comercial com adição de nitrogênio (Sundvall et al., 1999).

A *International Organization for Standardization*, em 1992, por intermédio da norma ISO 5832-9, fixou limites de composição (*vide* Tabela 2.2), bem como características e meios de ensaios dos aços inoxidáveis austeníticos para implantes, com alto teor do nitrogênio. Na Europa, em 1997, próteses ortopédicas fabricadas com esse aço começaram a ser comercializadas. No Brasil, o aço começou a ser produzido recentemente pelas Indústrias Villares S/A, e está sendo objeto de estudo de alguns grupos de pesquisa.

Tabela 2.2 - Composição química dos aços ISO 5832-9 (1992) e ASTM F138 (1986).

| Composição química, % em peso em balanço com o ferro - segundo as respectivas normas |          |           |        |         |         |     |          |          |           |          |          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------|--------|---------|---------|-----|----------|----------|-----------|----------|----------|
| aço                                                                                  | C        | Si        | Mn     | Ni      | Cr      | Mo  | Nb       | S        | P         | Cu       | N        |
| 5832                                                                                 | 0,08 máx | 0,75 máx  | 2-4,25 | 9-11    | 19,5-22 | 2-3 | 0,25-0,8 | 0,01 máx | 0,025 máx | 0,25 máx | 0,25-0,5 |
| F138                                                                                 | 0,02máx. | 0,75 máx. | 2 máx. | 13-15,5 | 17-19   | 2-3 | 0        | 0,01 máx | 0,01 máx  | 0,5 máx  | 0,1 máx. |

Em recente trabalho, Giordani et al. (2000), constataram que o aço ISO 5832-9 apresenta propriedades mecânicas, resistência à tração e tenacidade, consideravelmente superiores quando comparadas ao aço ASTM F138. Quanto a resistência à corrosão localizada, verificaram que o aço ISO 5832-9 é mais resistente que o aço ASTM F138.

A adição do nitrogênio nos aços inoxidáveis austeníticos traz melhorias expressivas na resistência à corrosão intergranular, corrosão por pite, corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga (Aidar et al., 1996; Sundvallet al., 1999). A resistência à corrosão por pite, nos aços inoxidáveis austeníticos, está relacionada com o efeito de enriquecimento das propriedades superficiais e a um bloqueio com respeito à dissolução anódica, propiciados pela adição de N ao aço (Llewellyn, 1993).

O nitrogênio em solução sólida melhora a resistência mecânica e a resistência à corrosão. Ocorre um aumento da estabilidade da austenita, assim como do endurecimento por refino de grãos (Nyström et al., 1997), Figura [2.11]. A tenacidade à fratura e a resistência à fragilização pelo hidrogênio também são acrescidas (Holm et al., 1987). Porém, deve-se ressaltar que o nitrogênio exerce influência sobre a precipitação das fases nas quais ele é pouco solúvel, tais como  $M_{23}C_6$ , fase  $\sigma$ , fase de Laves e fase  $\chi$  e favorece a precipitação de carbonetos do tipo

$M_6C$  (Stein & Menzel, 1995). A precipitação destas fases podem acarretar em perdas de algumas propriedades destes aços.

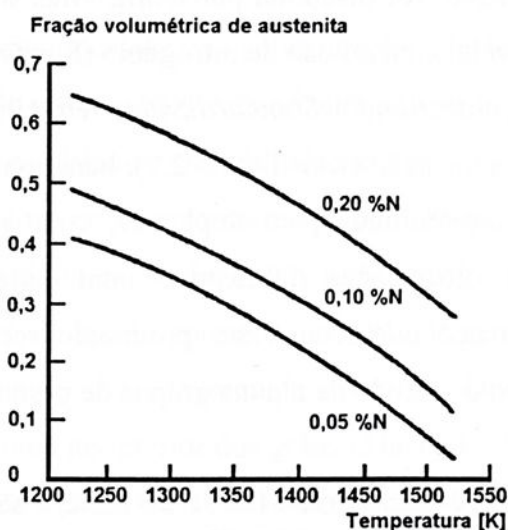


Figura 2.11 – Fração volumétrica de austenita em função da temperatura e porcentagem de nitrogênio, no sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999).

O aumento da resistência nos contornos de grão resultam numa grande faixa de endurecimento por trabalho da austenita. Deste modo, é possível combinar alta resistência e alongação em aços austeníticos com nitrogênio. Como mostrado por Liljas & Nilsson (1999), uma maior resistência por precipitação de nitretos ou fases ricas em N, são conseguidas neste tipo de aços, no entanto, variações indesejáveis das propriedades podem ocorrer devido a migração de N, da matriz, para formar tais precipitados.

Durante o processo de fabricação ou no processamento do material, pode ocorrer a formação de fases frágeis e conseqüente queda das propriedades do material. Nos aços ISO 5832-9, ocorre a formação de nitretos de nióbio em quantidade considerável. Acredita-se que esse nitreto têm pouca influência sobre a resistência mecânica e resistência à corrosão do material. Contudo, existem indícios de fragilização pela formação de fase  $\chi$  durante o envelhecimento em temperaturas na faixa de 700 a 900 °C (Örnham et al., 1996). Pouco se sabe sobre os efeitos desta fase sobre o desempenho do material implantado.

No caso dos aços estabilizados com baixo teor de carbono, o endurecimento pela precipitação de carbonetos secundários é pequeno e condicionado a altas temperaturas de solubilização e tempos extremamente longos de envelhecimento. Além disso, os nitretos do tipo  $MN$  ( $M=Zr, Ti, Nb$  e  $V$ ) que formam-se durante a solidificação, apresentam grande estabilidade.



Assim sendo, os processos de tratamento termomecânicos para esses materiais baseiam-se no refino de grão e endurecimento por trabalho mecânico com sensível aumento da resistência mecânica e diminuição moderada da ductilidade e tenacidade (Ikegami & Nemoto, 1996).

Teores de até 0,8% de nitrogênio proporciona um aumento considerável no limite de escoamento do aço inoxidável austenítico sem prejuízo da tenacidade à fratura do mesmo (Speidel & Pedrazzoli, 1992). Além disso, o nitrogênio em solução sólida aumenta a resistência à propagação de pequenas trincas e, conseqüentemente a vida em fadiga do aço inoxidável austenítico (Lindstedt et al., 1998). Além do efeito endurecedor por solução sólida, o nitrogênio estabiliza a austenita e retarda a precipitação de carbonetos pois reduz o coeficiente de difusão do carbono (Nyström et al., 1997; Örnham, 1996).

Em particular, uma categoria de materiais denominada super-austeníticos, que possuem elevado teor de nitrogênio (até 0,6% em peso) e elevado teor de Mn estão sendo utilizadas em aplicações médicas por não conter níquel em sua composição química. São chamadas de amigáveis ao corpo, *body-friendly*, pois não provocam alergia causada pelo níquel (Aidar et al., 1996).

A solubilidade do nitrogênio no ferro é aumentada por adições de Cr e Mn. Assim, um aço contendo 18% de Cr e 15% Mn admite até 0,6% de N em solução à pressão atmosférica. Não requer, portanto, técnicas especiais de fabricação.

A sensibilidade de aços austeníticos de elevado teor de nitrogênio à corrosão sob tensão, mostra que o carbono é o elemento causador de susceptibilidade à corrosão sob tensão. Os aços de elevado teor de nitrogênio contendo residuais elevados de carbono apresentaram suscetibilidade à corrosão sob tensão. O nitrogênio tem, assim, a função de fornecer resistência mecânica na ausência de carbono. O nitrogênio é um forte endurecedor da austenita por solução sólida e conjuntamente com o Mn abaixa intensamente a energia de falha de empilhamento da austenita, estabiliza esta fase com relação à formação de martensita induzida por deformação e aumenta por esta razão a taxa de encruamento.

Estudos realizados experimentalmente, recentemente Aidar et al. (1996), mostrou que aços de alto nitrogênio, contendo 18%Cr, 13 a 15%Mn e 0,36 a 0,39%N podem ser elaborados por práticas convencionais de fusão em forno de indução e adição de ferro-liga nitrogenado. Após solubilização a 1150 °C por 3 horas e têmpera em água apresentaram microestrutura totalmente austenítica. Suas propriedades mecânicas são superiores às especificadas na norma ISO 5832-1 para aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos.

Tanto o tratamento térmico quanto o processamento termomecânico (processo de deformação) exercem forte influência no desenvolvimento da sensitização ou grau de sensitização, bem como das trincas intergranular provocadas por corrosão sob tensão (Murr et al., 1997). Murr et al., também mostram, em seu trabalho, que o fenômeno de precipitação, nos aços inoxidáveis austeníticos, está ligado tanto às faixas de temperaturas empregadas durante o tratamentos térmicos, como a taxa de deformação a que o material é submetido durante processamento termomecânico.

### 2.3.1 Influência do Ciclo Térmico nos Aços Inoxidáveis Austeníticos com Alto Teor de Nitrogênio

Ainda existe um vasto caminho a ser trilhado para que se atinja um alto nível de conhecimento sobre a metalurgia dos aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de nitrogênio, no entanto, vários pesquisadores vêm estudando o comportamento destas ligas a cerca de dez anos. O principal objetivo apresentado nos trabalhos realizados sobre estes aços, é correlacionar suas variações microestruturais com seu comportamento mecânico e, também, com suas propriedades de resistência à corrosão. Tais variações microestruturais são impostas através de diferentes meios corrosivos e tratamentos térmicos e/ou mecânicos.

Para uma maior clareza na apresentação das referências pesquisadas, estas foram classificadas em dois grupos, os quais distinguem-se pelo tipo de tratamento empregado nos aços estudados: tratados termicamente e trabalhados termomecanicamente. A seguir serão apresentados os principais resultados referentes ao primeiro grupo.

Li et al. (1995) estudaram o desenvolvimento microestrutural do aço inoxidável austenítico após implantação de íon de nitrogênio por imersão à plasma, nas temperaturas de 450 e 520°C, utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão em seção transversal (XTEM), difração de área selecionada (SAD) e difração por microfeixe de elétrons (MED). À 450°C originou uma camada modificada, amorfa, de 3µm de espessura suportada por uma camada de austenita expandida de 1,5-2,0µm de espessura, a qual conteve uma alta densidade de discordâncias. À temperatura mais elevada, a espessura da camada amorfa foi de 0,4 - 0,5µm, contendo precipitados nanocristalinos, principalmente CrN e  $\alpha$ , também, contendo  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N(Cr,Fe)N<sub>1-x</sub> e (Cr,Mo)N<sub>x</sub>. Abaixo desta camada formou-se uma zona lamelar de CrN+ $\alpha$ -Fe de 7,5-8,0µm de espessura, sendo formada por precipitação celular.





A caracterização de um aço inoxidável austenítico rico em nitrogênio usado para dispositivos de osteosínteses foi realizada por Örnham et al. (1996). Com auxílio de microscopia ótica verificaram grande quantidade de precipitados primários, e as amostras tratadas termicamente por um longo período de tempo, apresentaram formação de precipitados intergranular. As análises qualitativas por EDX a partir de um microscópio eletrônico de varredura, indicaram grandes porcentagens de molibdênio nos precipitados intergranulares e de nióbio nos precipitados primários. Também, verificaram uma forte tendência dos precipitados intergranulares em formar um triplo contorno de grão. A cristalografia da estrutura dos precipitados foi estudada por intermédio de difratogramas de elétrons convencional e convergente (CBED):

- precipitados primários: forma alongada, identificado como fase-Z tetragonal tendo os seguintes parâmetros  $a=b\approx 0,30\text{nm}$  e  $c\approx 0,70\text{nm}$ . A análise quantitativa de EDX por réplica de extração de carbono mostrou a composição química da fase-Z; 61%Ni, 25%Cr, 7%Fe, 7%Mo. Utilizando difração de raio-X, MET, os difratogramas indicaram os seguintes parâmetros para este precipitados  $a=b\approx 0,3031\text{nm}$  e  $c\approx 0,7381\text{nm}$
- precipitados intergranulares: estrutura cúbica denominada fase- $\chi$ . Foram realizadas somente análises qualitativas pela técnica de folhas finas.

Com auxílio de MET, técnica de lâmina fina, Sundararaman et al. (1996) estudaram a formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em aços inoxidáveis austeníticos 316LN, envelhecidos termicamente. As análises por difração de elétrons mostraram que houve precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Verificaram que a presença de pares de discordâncias nas amostras envelhecidas, sugerem a formação de zonas ordenadas ricas em N na matriz. Nestas regiões os precipitados não puderam ser observados por MET convencional devido às suas pequenas dimensões. No decorrer do tempo de envelhecimento, verificaram a ocorrência da transição de intergranular para formação celular de  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Utilizando microscopia eletrônica de transmissão de seção transversal (XTEM), Li et al. (1996) caracterizaram um aço inoxidável austenítico implantado por imersão iônica à plasma. Utilizando, também, técnicas de difração de nanofeixe de elétrons (NBD) e difração de área selecionada (SAD) descobriram que uma fina camada amorfa de  $3\mu\text{m}$  de espessura pode ser obtida a partir da implantação de N em aços AISI 316 à temperaturas acima de  $450^\circ\text{C}$ . A amorfização é controlada por uma reação química no estado sólido e à baixa mobilidade dos



átomos implantados e substitucionais. Após implantados, estes aços apresentaram uma estrutura predominantemente composta por precipitados celulares  $\text{CrN}+\alpha$  obtidos à alta temperatura.

Källqvist & Andrén (1998) analisaram a microestrutura em um aço inoxidável austenítico estabilizado ao Nb após longo tempo de envelhecimento, utilizando sonda atômica em microscopia de campo iônico (APFIM), MET e MEV, sendo as duas últimas ferramentas utilizadas para verificarem a presença de precipitados de  $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$  e fase  $\sigma$ , enquanto a primeira foi utilizada para terem o detalhado conhecimento da composição química da matriz. Nos materiais envelhecidos a 600 e 700°C, quase todo Nb e C foram precipitados. Todas as amostras apresentaram partículas grosseiras de  $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$ . Partículas de fase  $\sigma$  são formadas em todas as temperaturas de envelhecimento, sendo a fração volumétrica aumentada com o aumento da temperatura. Observaram que o material envelhecido a 500 °C por 46675 horas continha íons moleculares NbN, sugerindo que agrupamentos de Nb-N ou precipitados muito menores estivessem presentes.

Estudando o efeito do hidrogênio na transformação de fase num aço inoxidável austenítico com alto nitrogênio, Vogt (1998) pode concluir que a solubilidade dos átomos na matriz depende da composição química da matriz, verificando que a solubilidade dos átomos de N é aumentada com o aumento de Mn. Investigando um aço inoxidável  $\text{Fe}_{19}\text{Cr}_{19}\text{Mn}_{0,9}\text{N}$ , verificou que os átomos de N ocupavam 25% dos interstícios da estrutura CFC se assumir que eles estão em solução sólida, o que está de acordo com espectroscópio de Mössbauer. Isto restringe a possibilidade dos átomos de H serem dissolvidos no reticulado e desta forma contribuírem para a rápida saturação do N ligado à austenita com H. A austenita é saturada rapidamente, transformando-se em uma fase muito estável, martensita  $\epsilon_{\text{H}}$ , e em seguida em hidreto  $\gamma_{\text{H}}$ .

O efeito do envelhecimento térmico nas propriedades de tração à temperatura ambiente do aço inoxidável tipo AISI 316L foi estudado por Shankar et al. (1999). Um pequeno tempo de envelhecimento resultou no aumento da tensão de escoamento como consequência da segregação do nitrogênio para as discordâncias. A formação de grupos de Cr-N em amostras envelhecidas por 10 horas está associada com um decréscimo na tensão de escoamento e aumento na ductilidade, como resultado associado ao amolecimento da matriz. A precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  intergranular coerente resultou num aumento do tensão de escoamento no envelhecimento por 24 horas. O esvaziamento substancial de reforço por solução sólida principalmente devido à abundante precipitação da fase  $\gamma$  acima de 100 horas, resultou num marcante decréscimo na tensão de escoamento. O esvaziamento do reforço por solução sólida aumentou a ductilidade no



envelhecimento a 10 horas, enquanto a precipitação celular e intragranular de  $\text{Cr}_2\text{N}$  diminuiu a ductilidade.

Ustinovshikov et al. (1999) estudaram a microestrutura e propriedades de aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de nitrogênio (0,9 a 1,3%N) solubilizados a diferentes temperaturas (1150, 1200 e 1250 °C), resfriadas em água. Utilizaram microscopia eletrônica de transmissão, difração de raio-X, para verificar as relações  $\gamma/\alpha$ . Observaram a presença de partícula de  $\text{CrN}$  não dissolvidas e placas de martensita  $\alpha$  em amostras resfriadas a 1150 °C. A liga contendo 15%Cr e 1,0%N teve somente 30% de austenita em sua estrutura após tempera a 1150 °C, mostrando, assim, que o aumento do teor de Cr inibe a capacidade do N formar a austenita. Todas as ligas resfriadas a 1200 °C resultaram em uma estrutura 100% austenítica, exceto na liga com 0,9%N (87%). A essa temperatura de resfriamento ocorreu grande redução de partícula de  $\text{CrN}$  e não foram observadas placas de martensita, porém nas ligas com 1,3%N foram verificados nitretos nos contornos de grão e a 0,9 e 1,0%N observaram presença de inclusões de martensita. Amostras com 1,1%N temperadas a 1250 °C e envelhecidas à temperatura ambiente não apresentaram uma estrutura homogênea. Uma melhor combinação de propriedades de resistência e ductilidade nas ligas contendo 1,2 a 1,3% N, foi verificada. As inclusões de martensita, que surgiram após o tratamento térmico, resultaram na queda das propriedades de resistência e ductilidade, em especial da ductilidade. A resistência à corrosão da estrutura austenítica de nitrogênio mostrou-se igual à dos aços inoxidáveis do tipo 18-10.

O efeito da porcentagem de nitrogênio na precipitação durante o ciclo de recozimento (500 horas a 450°C; 72 horas a 750°C) isotérmico do aço inoxidável austenítico de alto nitrogênio P/M (0,3 – 0,9%N) foi pesquisado por Romu & Hänninen (1999). Por intermédio de análises de EDS, utilizando MET, estudaram a presença de fases intermetálicas ( $\sigma$  e Laves) e de nitreto de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Porcentagens de nitrogênio maiores que 0,5% retardam a precipitação de fases intermetálicas a 450 °C. A precipitação de fases intermetálicas,  $\sigma$  e Laves, é favorecida a 750 °C nos aços com %N<0,5, porém, nestas condições, a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  é retardada. Já, nesta temperatura, os aços com mais de 0,5%N apresentam maior quantidade de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em adição com fases intermetálicas, sendo estas retardadas sob a atual condição. A precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  consome Cr, tornando, desta maneira, mais difícil a precipitação da fase  $\sigma$ . Nos aços com 0,9%N observou  $\text{Cr}_2\text{N}$  como precipitado adjacente à fase de Laves.

Jargelius-Pettersson (1999) investigou eletroquimicamente a influência do nitrogênio ligado ao aço inoxidável austenítico na corrosão por pites. O nitrogênio foi variado de 0,010% a 0,210%, e foram ensaiados aços sem a presença de Mo e com 4,5%Mo. A adição de N ao aço





com 4,5%Mo melhorou a corrosão por *pites*, o autor reportou como principal efeito do N seu efeito de repassivação. Os locais de iniciação de *pites* não são afetados pela presença de N ou Mo. A adição de N reduz a atividade de dissolução nas soluções de ácido clorídrico e é mais eficiente à faixas intermediárias de dissolução. Observou que não ocorreu a formação de filme de sal e as características de passivação eletroquímica são idênticas para aços de baixo e alto nitrogênio. O N decresce a densidade da corrente passiva, o efeito do N é mais facilmente atribuído ao acúmulo de N abaixo do filme passivo. Ambas superfícies acumularam N e amenizaram o pH pela formação de  $NH_4^+$  são provavelmente mecanismos operativos que podem explicar a influência do N nos vários aspectos de resistência à corrosão.

A influência da porcentagem de nitrogênio e hidrogênio nas propriedades mecânicas dos cristais simples do aço inoxidável austenítico foi investigada por Sucre et al. (2000). Estudaram o comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis, os quais apresentaram uma porcentagem de 0 e 0,4%N. O plano penetrado foi determinado pelo método das direções das linhas de escorregamento e pelo método de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) desviados de {110} por um ângulo menor que 10deg. A dureza dos materiais aumentaram com a adição de N e H, especialmente para pequenos carregamentos. A espessura da camada endurecida foi maior no aço com 0,4%N; 30μm contra 25μm na amostra sem N. Concluíram que ocorreu dilatação do reticulado devido à adição de N que facilita a difusão do H. As tensões residuais foram diminuídas nas ligas envelhecidas à temperatura ambiente. O N não exerceu influência sobre o comportamento eletroquímico dos aços.

Em recente dissertação de mestrado, Silva Júnior (2000) propôs um novo aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio para utilização em implantes cirúrgicos. Visando melhores propriedades mecânicas, resistência à corrosão, biocompatibilidade e redução de custos, o autor substituiu o níquel por nitrogênio (0,4%) e manganês (15%), sendo adicionado a uma das ligas 2,5% de molibdênio. Júnior, pôde verificar que as duas ligas estudadas apresentaram melhores propriedades mecânicas que as recomendadas pela norma ISO 5832, para implantes cirúrgicos. Após solubilização a 1050°C por 1 hora, a liga com Mo passou a ter 18% de ferrita em sua estrutura, enquanto a liga sem Mo apresentou uma estrutura 100% austenítica. Cabe ressaltar, que em seu trabalho Júnior não caracterizou os precipitados que surgiram na microestrutura dos materiais estudados, não podendo assim verificar a influência dos mesmos sobre o desempenho dos aços em questão.



### 2.3.2 Influência do Trabalho Termomecânico nos Aços Inoxidáveis Austeníticos com Alto Teor de Nitrogênio

Não somente os tratamentos térmicos provocam alterações microestruturais, e nas propriedades mecânicas, consequentemente, assim como o trabalho mecânico, a frio ou a quente, também causam tais alterações. Portanto, dando seguimento à revisão bibliográfica, será apresentado o grupo de artigos científicos onde foi realizado trabalho mecânico nas ligas estudadas.

Müllner et al. (1993) estudaram o efeito do nitrogênio (0,04% a 0,53%) nas discordâncias estruturais do aço inoxidável austenítico estirado a frio (0% a 56% de redução da seção transversal). Independente da presença de N, verificaram dois mecanismos básicos de controle da deformação plástica à baixa temperatura; deslizamento planar à baixa deformação ( $\epsilon < 5\%$ ) e maclação mecânica à alta deformação ( $\epsilon > 5\%$ ), em deformações intermediárias há colaboração dos dois mecanismos. O nitrogênio diminui a energia de falha na sequência de empilhamento e aumenta a fricção interna: o deslizamento torna-se planar, as estruturas finas, e as transições de um modo de deformação para o próximo são dadas à baixas deformações e altas tensões. Tais mudanças estruturais causam o endurecimento do aço. Um maior número de fontes de discordâncias foram ativadas, mais barreiras de discordâncias se formaram e a eficiência das barreiras foi realçada.

Dois aços inoxidáveis austeníticos com elevado teor de nitrogênio (0,38 e 0,42%N) para utilização em implantes cirúrgicos foram propostos e estudados Aidar et al. (1996). Os autores focam neste trabalho a importância de se utilizar ligas, para aplicações médicas, isentas de Ni em sua composição química, por não provocarem alergia por níquel. Nestas ligas, o Ni foi substituído por Mn. A ligas fundidas apresentaram pequenas porcentagens de ferrita delta, após forjamento e solubilização, a microestrutura da liga com menor teor de N não mais apresentou ferrita delta, contendo somente grãos de austenita, sendo isenta de precipitação intergranular e sensitização. Por outro lado, nestas condições, a liga com maior teor de N resultou em grãos de austenita com pequena quantidade de precipitados finos nos contornos de grão. No entanto, a liga com 0,38%N apresentou uma resistência à corrosão semelhante à do aço inoxidável 316L, aos mesmo tempo que a outra mais resistente a ataque em contornos de grão. Também, verificaram melhores propriedades mecânicas na liga com 0,42%N.

A formação de ferrita- $\delta$  nas trincas em cunha durante a laminação à quente do aço inoxidável austenítico foi investigada por Czerwinski et al. (1997). Utilizaram uma solução





composta de 8g NaOH e 80ml H<sub>2</sub>O para revelar a ferrita- $\delta$ , com um software analisador de imagem realizaram a análise quantitativa da porcentagem de ferrita e pela análise de difratograma de raio-X chegaram na composição da fase estudada. A ferrita analisada apresentou, de uma maneira geral, em forma de ilhas alongadas ao longo da direção de laminação. A alta concentração de discordâncias na vizinhança da interface austenita/ferrita suportam a não uniformidade na deformação de ambas fases, isto pode gerar cavidades na interface austenita/ferrita as quais podem direcionar para a formação de trincas. A presença de ferrita- $\delta$  também foi detectada por difração de raio-X, devido à pequena quantidade de ferrita e à textura cristalográfica da austenita, o cálculo da fração volumétrica da ferrita não é fiel ao modelo. Mas, o modelo de difração de raio-X foi usado somente de maneira qualitativa evidenciando a presença da fase ferrítica. À temperatura ambiente foram encontradas porcentagens acima de 9% de ferrita- $\delta$  na matriz austenítica, sendo a maior concentração desta fase nas vizinhanças das trincas. Segundo suas análises, sugeriram uma correlação entre a máxima porcentagem de ferrita- $\delta$  na microestrutura e o comprimento das trincas de fratura formadas durante a laminação à quente; quanto maior a fração volumétrica de ferrita, maior será o comprimento da trinca de fratura.

Variando a porcentagem de nitrogênio de 0,14% a 1,00% Ilola, Hänninen & Kauppi (1998) investigaram o efeito da laminação a frio e quente em dois aços inoxidáveis austeníticos (Cr-Ni e Cr-Mn) de alto N. Promoveram o recozimento dos aços estudados com a finalidade de verificar a formação de Cr<sub>2</sub>N durante o recozimento. Os ensaios de microscopia ótica e eletrônica de varredura por eles realizados, mostraram que as amostras laminadas à quente, e recozidas, as trincas de fratura tinham um aspecto de cunha ao longo dos contornos de grão da austenita e partículas de segunda fase. Suas análises de energia dispersiva de raio-X pontuais (EDX), indicaram a composição destas partículas de segunda fase: ferro, cromo, níquel e contendo óxidos nas trincas em cunha nos aços Cr-Ni. Nos aços Cr-Mn, as partículas de segunda fase também continham cobre e estanho (nos aços com 0,78 e 0,80%N), tendo sido encontrados este elementos tanto nos contornos de grão quanto dentro de grãos. As análises de EDX não identificaram precipitados Cr<sub>2</sub>N nos contornos de grão austeníticos. A fratura do aço com 1,00%N, laminado à frio a 7%, apresentou uma superfície de fratura com aspecto de pequenas covas dúteis e fratura frágil transgranular, sendo desta forma considerada uma fratura quase clivagem. Puderam concluir com este trabalho que a resistência dos aços estudados foi superior após laminação à quente. A resistência à deformação durante a laminação à quente aumentou com o decréscimo da temperatura de laminação e com o aumento do teor de N. A quantidade de



trincas em cunha, que ocorreram ao longo dos contornos de grão e partículas de segunda fase durante a laminação à quente, se deu principalmente devido às impureza e não à porcentagem de nitrogênio. Os aços laminados à frio tiveram suas deformações limitadas pelo fenômeno de “crocodilo”, e a superfície de fratura nestes aços foi do tipo quase clivagem.

O efeito do nitrogênio no comportamento do aço inoxidável austenítico trabalhado a frio, em forma de barra, foi estudado por Dailly & Hendry (1999). Demonstraram ser possível predefinir os parâmetros de nitretação e laminação de aços inoxidáveis com alto nitrogênio a partir de leis termodinâmicas e das leis de Law de difração, observando-se que o N está em solução sólida. A temperatura requerida é calculada a partir dos dados de solubilidade, da concentração da superfície e da pressão e dados de solubilidade do N, a profundidade da penetração é calculada das leis de difusão. As amostras foram nitretadas, não apresentando precipitados após tal tratamento. As barras que foram deformadas de 63% (em relação ao diâmetro), apresentaram bandas de escorregamento nos grãos, sendo maior próximo à superfície. As altas taxas de deformação não induziram a presença de precipitados. Os aços com 0,6%N quando analisados por microscopia eletrônica de transmissão, mostrou que o processo de deformação predominante é o escorregamento planar. À baixa deformação (23%), ocorrem escorregamento somente em certos planos de deslizamento, mas à deformação de 63% mais sistemas de escorregamento são operacionais ocorrendo a extensiva formação de discordâncias entre bandas de deslizamento.

O estudo da precipitação intergranular, proveniente de laminação, no comportamento de fratura do aço inoxidável austenítico AISI 316 foi realizado por Janovec et al. (1999). A microestrutura do aço, após tratamento térmico de envelhecimento, consistiu de grãos austeníticos e pequenas partícula intergranular de fase secundária (por volta de 40nm de diâmetro). As amostras envelhecidas a 923K por 1 hora, apresentou pequenas partículas intergranulares, acima de 120nm de diâmetro, nos contornos de grão e são áreas intergranulares praticamente livres de precipitados. À temperaturas de envelhecimento mais elevadas, 973 a 1223K, as amostras apresentaram partículas relativamente grandes, por volta de 300nm de diâmetro, nos contornos de grão e partículas finas no interior dos grãos. O modo de fratura dominante encontrado foi a ductilidade transgranular. Mostraram existir uma boa correlação entre a aparência da fratura intergranular e a ocorrência de partículas finas nos contornos de grão. Quando os contornos de grão são enfraquecidos por partículas grandes, surgem domínios de trincas intergranulares na fratura de amostras submetidas ao ensaio de tração à temperatura ambiente.

## Materiais e Métodos

O material utilizado como fonte de estudo deste trabalho foi o aço inoxidável austenítico ASTM F1586 (ISO 5832-9). Este aço foi produzido pelas Industrias Villares S/A e fornecido pela Baumer Ortopedia S/A – de Mogi Mirim(SP) - em forma de barras, laminadas à quente, de seção circular de  $15,87 \pm 0,2$  mm de diâmetro, no estado solubilizado.

As análises e caracterização microestrutural do material estudado, foram realizadas por intermédio de técnicas de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de transmissão (análise química por dispersão de energia, difratometria de raio X).

Este trabalho faz parte de um amplo projeto envolvendo dois grupos de trabalho, coordenados pelos professores Itamar Ferreira, do DEMA/FEM/UNICAMP, o qual conta com a presença dos alunos e doutorado Vágner Alves Guimarães e Enrico José Giordani, e Ruís Camargo Tokimatsu, do DEM/FEIS/UNESP, que é composto pelos alunos de mestrado Ana Carolina Franco e Otavio Villar da Silva Neto. Na UNICAMP foram realizadas análises químicas, caracterização semi-quantitativa de precipitados primários, ensaios de dureza Vickers, tração, tenacidade à fratura (CTOD), corrosão potenciodinâmica cíclica, corrosão por pite/fresta, corrosão intergranular, fadiga-corrosão, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura. O grupo coordenado pelo professor Ruís irá realizar, além das análises apresentadas neste trabalho, ensaios de tenacidade à fratura, utilizando uma máquina de ensaio Charpy Instrumentada, e ensaio para determinação de propriedades mecânicas: Charpy convencional, dureza e tração.

Alguns resultados obtidos pelos dois grupos serão compartilhados, com a finalidade de se realizar uma completa caracterização deste material.



### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Processo de obtenção do aço ISO 5832-9

A Industria Villares S/A produziu, até o momento da entrega do material à Baumer, duas corridas deste aço, utilizando um forno de indução sob vácuo, num processo conhecido como V.I.M (*Vacuum Induction Melting*). O forno usado possui lote de produção normal de 2 toneladas. Das duas corridas produzidas a primeira delas foi descartada devido a presença de ferrita retida, utilizando-se então a segunda corrida.

A porcentagem de nitrogênio desejada a neste material foi atingida pelo processo de refusão à vácuo sob escória eletrocondutora (ESR). Obtendo-se um lingote cilíndrico de 2 toneladas, com diâmetro de 15 polegadas e altura de 1,5 metros.

Segui-se então tratamento de solubilização do aço. A temperatura de solubilização foi determinada experimentalmente, onde testaram-se as temperaturas de 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C durante 30 minutos, 1, 2 e 5 horas. Constituindo-se assim, num total de 20 condições. A temperatura utilizada para solubilização do aço foi de 1030 °C, durante 1 hora.

A faixa de temperatura de trabalho para plasticidade a quente foi determinada pelo ensaio de torção a quente (*Gleebo*). Assim, realizou-se forjamento mecânico em matriz aberta (*Blank*), na faixa de temperatura de 1210 a 980 °C. Posteriormente, o material foi laminado entre 1210 e 1150°C.

O lingote obtido inicialmente, foi primeiramente desbastado, e com a operação de forjamento obteve-se uma seção quadrada de 116 mm. Então o aço foi laminado até o diâmetro de 16,87mm, 1mm maior que o diâmetro final desejado. Por fim, por intermédio de uma descascadeira, removeu-se as carepas e pequenas imperfeições superficiais, para a obtenção do diâmetro final de 15,87 +/- 0,2mm.

Após a obtenção final das barras fornecidas no estado solubilizado, realizou-se, na Villares, análise metalográfica; utilizando microscópio ótico para determinação de tamanho de grão e presença de ferrita. Foram realizados ainda ensaio de dureza, tração, teste de corrosão ISO 3651/2, além de análise química utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura. Verificando-se assim, as condições estabelecidas pela norma ISO 5832-9.



3.1.2 Análise da Composição Química

A Tabela [3.1] apresenta a composição química do aço inoxidável ISO 5832-9 (1992), no estado solubilizado, como fornecido pelo fabricante, realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), UFSCar/UNESP.

Tabela 3.1 - Composição química do aço ISO 5832-9.

| Composição química, % em peso em balanço com o ferro |        |      |      |      |      |      |      |        |       |      |        |
|------------------------------------------------------|--------|------|------|------|------|------|------|--------|-------|------|--------|
| aço                                                  | C      | Si   | Mn   | Ni   | Cr   | Mo   | Nb   | S      | P     | Cu   | N      |
| ISO 5832-9                                           | 0,0316 | 0,03 | 3,83 | 11,0 | 22,6 | 2,41 | 0,42 | 0,0026 | 0,023 | 0,05 | 0,2910 |

Comparando-se os dados das Tabelas [2.2] e [3.1], pode-se verificar que o aço utilizado neste trabalho, está com sua composição química em porcentagem de peso dentro dos limites estabelecidos por sua norma.

O aço ISO 5832-9 foi dividido em dois grupos de amostras, os quais foram diferenciados pelo tratamento a que o material foi submetido, como será vista na sequência.

3.1.3 Material Solubilizado

O aço utilizado foi recebido na condição de solubilizado, seguido de forjamento e laminação a quente. Algumas propriedades e características microestruturais do aço ISO 5832-9, na condição de solubilizado, são apresentadas nas Tabela [3.2] e [3.3].

Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas e características microestruturais do aço ISO 5832-9 - fornecidas pelo fabricante no certificado de qualidade do material (Guimarães, 2001).

| Limite de Escoamento | Limite de Resistência | Estricção | Dureza | Tamanho de Grão | Presença   |
|----------------------|-----------------------|-----------|--------|-----------------|------------|
| [N/mm²]              | [N/mm²]               | [%]       | [HB]   | (austenítico)   | de Ferrita |
| 462                  | 831                   | 65        | 229,00 | 5/7             | isento     |



3.1.4 Material Recozido

As amostras do aço inoxidável austenítico com alto teor de nitrogênio recozidas, foram cedidas pela Baumer Ortopedia S/A, já tratadas termicamente. O tratamento térmico de recozimento foi realizado nas seguintes temperaturas: 600, 700, 800 e 900°C. Todas as amostras foram mantidas em suas respectivas temperaturas de recozimento por 24 horas, em um forno mufla EDG, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente.

As temperaturas utilizadas nos tratamento térmico foram selecionadas com base nas referências bibliografias, das quais selecionou-se a faixa de temperaturas mais favorável à precipitação de fases frágeis.

A seguir são apresentados, nas Tabelas [3.3], [3.4] e [3.5], alguns valores de propriedades mecânicas e quantidade de inclusões, do aço ISO 5832-9 nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 3.3 – Propriedades mecânicas do aço ISO 5832-9 no estado recozido (Guimarães, 2001).

| Condição [24h] | Limite de Resistência à Tração [N/mm <sup>2</sup> ] | Limite de Escoamento [N/mm <sup>2</sup> ] | Dureza Vickers [HV] |
|----------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| Recozido 600°C | 867                                                 | 523                                       | 240                 |
| Recozido 700°C | 860                                                 | 486                                       | 250                 |
| Recozido 800°C | 893                                                 | 494                                       | 252                 |
| Recozido 900°C | 865                                                 | 473                                       | 253                 |

Tabela 3.4 – Quantidade de inclusões (% área) no aço ISO 5832-9 (Guimarães, 2001).

| Condição [24h] | Inclusões [% área] |
|----------------|--------------------|
| como recebido  | 0,835              |
| Recozido 600°C | 0,725              |
| Recozido 700°C | 0,731              |
| Recozido 800°C | 1,618              |
| Recozido 900°C | 1,253              |

Tabela 3.5 – Tamanho de grão do aço ISO 5832-9, medidos a partir da condição solubilizada (Guimarães, 2001).

| Condição [24h] | Tamanho ASTM | Diâmetro médio [µm] |
|----------------|--------------|---------------------|
| Recozido 600°C | 9            | 16,4                |
| Recozido 700°C | 8,5          | 20,1                |
| Recozido 800°C | 8,5          | 20,6                |
| Recozido 900°C | 8,5          | 20,3                |



3.1.5 Material Estirado a Frio

O aço ISO 5832-9 também foi trabalhado mecanicamente. Foram produzidas amostras estiradas nas seguintes proporções: 10 e 20% de redução da área na seção transversal, em relação às barras laminadas de 15,87 +/- 0,2mm. Estas amostras foram estiradas em uma máquina de ensaio de tração Heckert (1981), com capacidade de 100.000kgf e duplo acionamento, manual ou automático, nos laboratórios da FEIS/UNESP.

Para o estudo dos efeitos da deformação plástica a frio, as barras cilíndricas do material na condição de como recebido, foram serradas em pedaços de aproximadamente 500 mm, marcadas a tinta em trechos de 300 mm, para controle da grau de deformação da barra e deformadas por tração em temperatura ambiente, com 10 e 20% de alongamento. Foi realizado o acompanhamento da redução da seção transversal das barras, medidas ao longo de todo o seu comprimento com um paquímetro Mitutoyo com precisão de 0,05 mm, com a finalidade de garantir uma região que tenha sofrido deformação de maneira homogênea.

O controle do grau de deformação foi feito através de um sistema de relógios comparadores, apoiados na máquina de ensaio, o qual permitiu medir o deslocamento das garras da máquina em relação às suas colunas.

A escolha dos graus de deformação foi feita através de ensaios preliminares de tração, onde foi estimada a faixa de deformação homogênea. A deformação por tração foi escolhida por ser esta uma condição com boa homogeneidade e bastante severa para a simulação dos efeitos da deformação plástica efetivamente realizada na produção dos implantes.

A seguir são apresentados valores de dureza Vickers e quantidade de inclusões referentes às amostras estiradas.

Tabela 3.6 – Dureza Vickers (HV) do aço ISO 5832-9 estirado.

| Estiramento<br>[%] | Dureza Vickers<br>[HV] |
|--------------------|------------------------|
| 10                 | 310                    |
| 20                 | 337                    |

Tabela 3.7 – Quantidade de inclusões (% área) no aço ISO 5832-9 (Guimarães, 2001).

| Estiramento<br>[%] | Inclusões<br>[% área] |
|--------------------|-----------------------|
| 10                 | 0,745                 |
| 20                 | 0,763                 |





### 3.2.2 Microscopia Eletrônica

A presença de precipitados e fases intermetálicas, ocorrida no interior e nos contornos de grãos austeníticos, torna os aços inoxidáveis mais frágeis, sendo dessa forma necessário novas alternativas para eliminar ou reduzir a presença de tais precipitados, preservando assim a integridade estrutural do material utilizado. O conhecimento mais aprofundado sobre a precipitação destas fases, é de extrema importância para que se possa ter alternativas para o processamento destes materiais, livrando-os, ou pelo menos reduzindo a quantidade, destas fases indesejáveis. Para tanto, é indispensável a utilização de técnicas de microscopia eletrônica.

Foram obtidas imagens no MET em campo claro e campo escuro, na primeira, foi utilizada para análise de fases e defeitos cristalinos, a partir da formação de contraste pela seleção do feixe transmitido. As imagens em campo escuro permitiram observar partículas pequenas, devido a formação de contraste pela seleção do feixe difratado. Assim, em campo claro, as regiões escuras representam partículas que não interagem com os elétrons, em contrapartida, nas imagens em campo escuro as partículas que interagem com o feixe de elétrons serão representadas mais claras. Os padrões de difração obtidos a partir da difração de elétrons das partículas a serem analisadas, foram comparados com fichas obtidas do banco de dados do software PDF (*Powder Diffraction Database Manager*) como um critério de análise dos precipitados identificados.

Os cálculos referentes aos padrões de difração foram realizados respeitando as Leis de Bragg, onde a distância do feixe transmitido ao feixe difratado  $r$  no plano fotográfico é relacionado com a constante de câmera do microscópio. A constante de câmera é o produto do comprimento de onda  $\lambda$  pela distância efetiva das amostras ao filme  $L$  (Hestenbach & Botta Filho, 1994). Assim, a Lei de Bragg para difração de elétrons, em MET, é apresentada da seguinte forma

$$rd = \lambda L \quad (3.1)$$

onde  $d$  é a distância interplanar.

A distância interplanar é calculada a partir dos índices de Miller ( $h\ k\ l$ ), aplicando a expressão dada por



$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.2)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede.

A microanálise química, qualitativa, das fases presentes nos aços foi realizada pela técnica de energia dispersiva de raio x (EDS). Esta técnica foi realizada em um equipamento EDAX modelo CM-12, acoplado ao MET mencionado acima.

### 3.2.3 Preparação de Amostras para MET

As amostras utilizadas para as análises de MET, foram preparadas pela técnica de lâmina fina. Esta técnica seguiu as seguintes etapas de preparo das amostras:

- I. Usinou-se bastões de 3mm de diâmetro (no sentido longitudinal da barra laminada);
- II. Foram cortados discos (seção transversal) de 200 $\mu$ m de espessura, utilizando uma máquina de corte de precisão da marca *South Bay Technology inc.* (SBT), modelo 650 (*Low Speed/ Diamond Wheel Saw*), com disco de corte CBN de 0,3mm de espessura;
- III. Os discos foram lixados, com lixa 400, 600 e 1200, até atingirem a espessura de aproximadamente 100 $\mu$ m;
- IV. Os discos com espessura de 100 $\mu$ m, foram limpos em um equipamento de ultra-som, submersos em tiner, por aproximadamente 10 minutos;
- V. Em seguida, foram submetidos ao polimento eletrolítico por jato, utilizando um equipamento Tenupol-3 da marca *Struers*, nos laboratórios da UFSCar. Durante este polimento é aplicada uma voltagem na qual a corrente, devido a dissolução da amostra, produz uma superfície polida, removendo material até perfurar a mesma.

Os parâmetros utilizados durante o polimento eletrolítico estão descritos na Tabela [3.8].





Tabela 3.8 – Parâmetros utilizados no polimento de lâminas finas para MET.

| Parâmetros utilizados no Tenupol-3 |                                             |         |
|------------------------------------|---------------------------------------------|---------|
| T [°C]                             | Eletrólito                                  | V [V]   |
| -17 a -20                          | Ácido acético (95%) + ácido perclórico (5%) | 14 a 17 |

3.2.4 Difração de Raios X

A técnica de difração de raio X foi utilizada para caracterizar precipitados e fases intermetálicas provenientes dos tratamentos térmicos e mecânicos impostos ao material. Os modelos de difração foram obtidos em um MET, anteriormente citado. As análises foram realizadas em amostras de lâmina fina e procedimento de análise foi descrito no item (3.2.2).

# Resultados

O aço ISO 5832-9 foi analisado nas condições de solubilizado (material como fornecido), recozido a 600, 700, 800 e 900 °C por 24 horas e estirado a 10 e 20%. Os resultados de microscopia ótica e eletrônica de transmissão serão apresentados neste capítulo.

## 4.1 Material Solubilizado

### 4.1.1 Microscopia Ótica

O material foi fornecido pelo fabricante no estado solubilizado, 1030°C por 1h, sendo em seguida forjado a 1210°C até 980 °C e por fim laminado a 1210 °C até 115 °C, como descrito no Capítulo [3]. A solubilização garantiu uma estrutura 100% austenítica. Por outro lado, o forjamento a quente, bem como a laminação a quente, promoveram a precipitação de nitretos e formação de pares de discordâncias.

As Figuras [4.1] e [4.2] mostram a microestrutura do material no estado solubilizado, observa-se nestas micrografias a presença de inclusões, cerca de 0,835% em área (Guimarães, 2001).



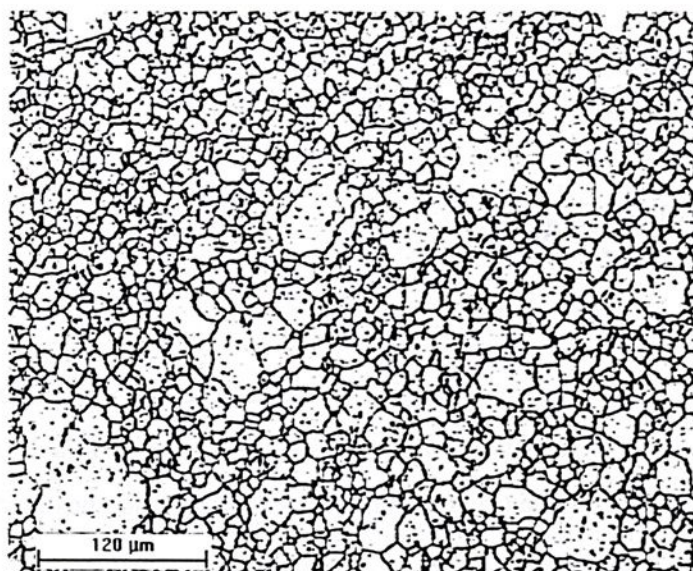


Figura 4.1 – Fotomicrografia ótica, microestrutura totalmente austenítica com presença de inclusões. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 solubilizado.

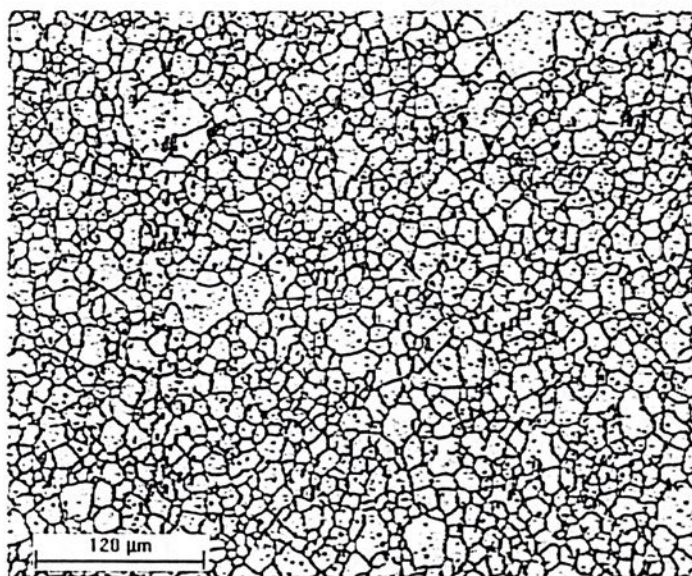


Figura 4.2 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões na matriz austenítica. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 solubilizado.

A caracterização dos precipitados presentes no material solubilizado será apresentada no próximo item.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O material solubilizado apresentou considerável presença de precipitados em sua microestrutura. Os precipitados caracterizados por difratogramas, e pela análise qualitativa de EDS, são nitretos de cromo e nitretos de nióbio. Nesta condição também foi verificada a presença da fase Z.

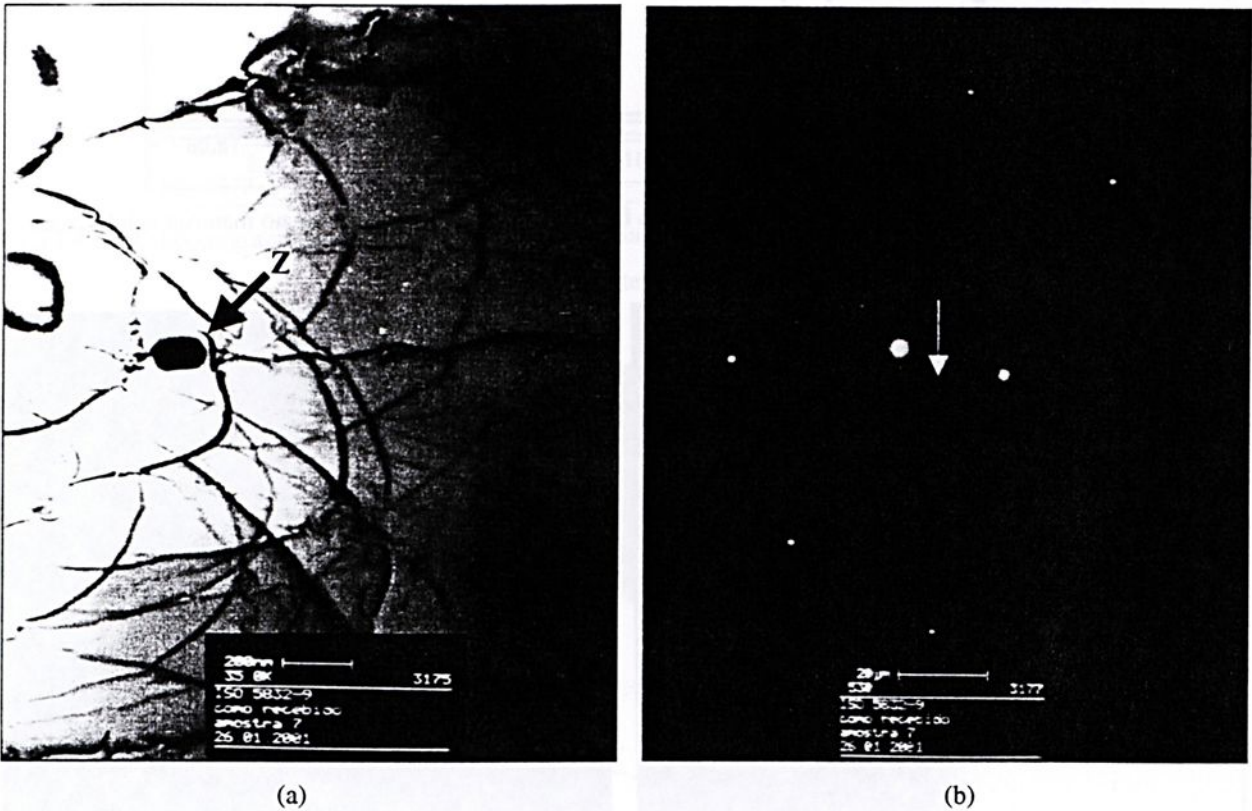


Figura 4.3 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, ao centro precipitado grosseiro de morfologia alongada; (b) difratograma da partícula identificada em (a), caracterizada como fase Z, nitreto de nióbio.  
Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado.

A Figura [4.4] mostra o espectrograma de raio X do precipitado com morfologia alongada destacado na Figura [4.3-a], no qual verifica-se a forte presença de Nb. O Fe e o Cr presentes no espectro são provenientes da matriz austenítica, enquanto a ausência do N é justificada pelo seu baixo peso atômico.



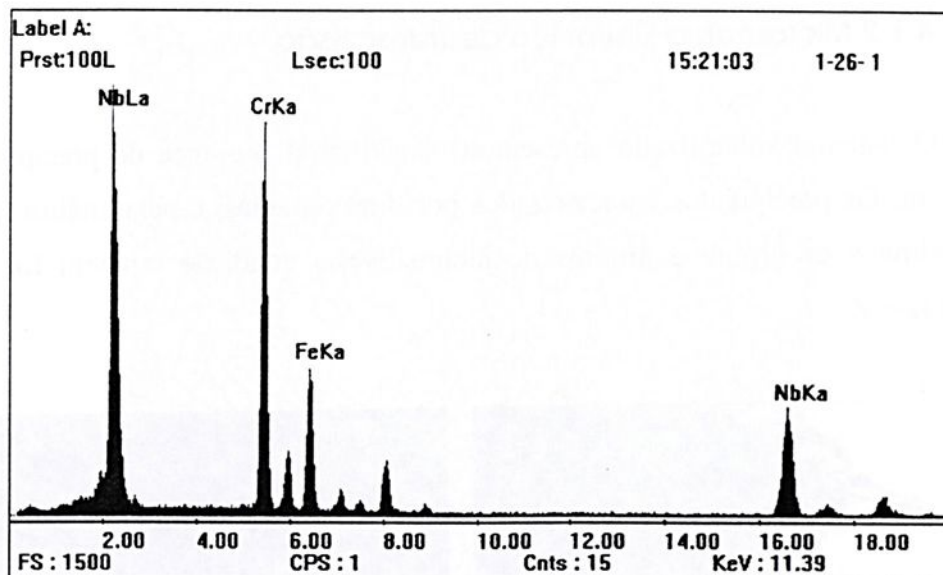


Figura 4.4 – Espectrograma de energia dispersiva, da fase Z, rica em Nb, precipitada no material solubilizado.

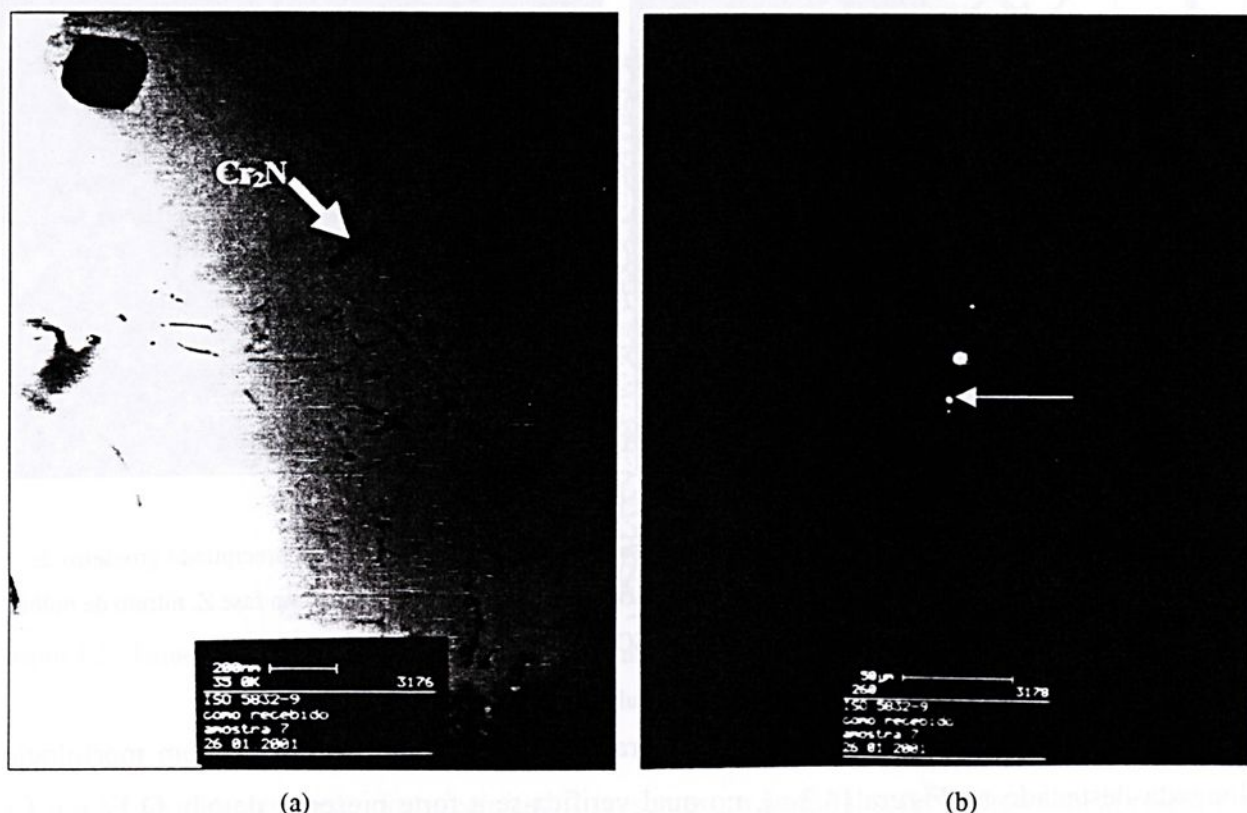


Figura 4.5 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, presença de precipitados de diferentes morfologia; (b) difratograma de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , identificado no centro de (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado.

A Figura [4.6] mostra o espectrograma do precipitado de morfologia alongada e fina, analisada na Figura [4.5], sem a presença de Nb. No entanto observa-se que o Cr continua presente, ainda que parte deste elemento, bem como o Fe, sejam provenientes da matriz  $\text{Fe}_y$ .

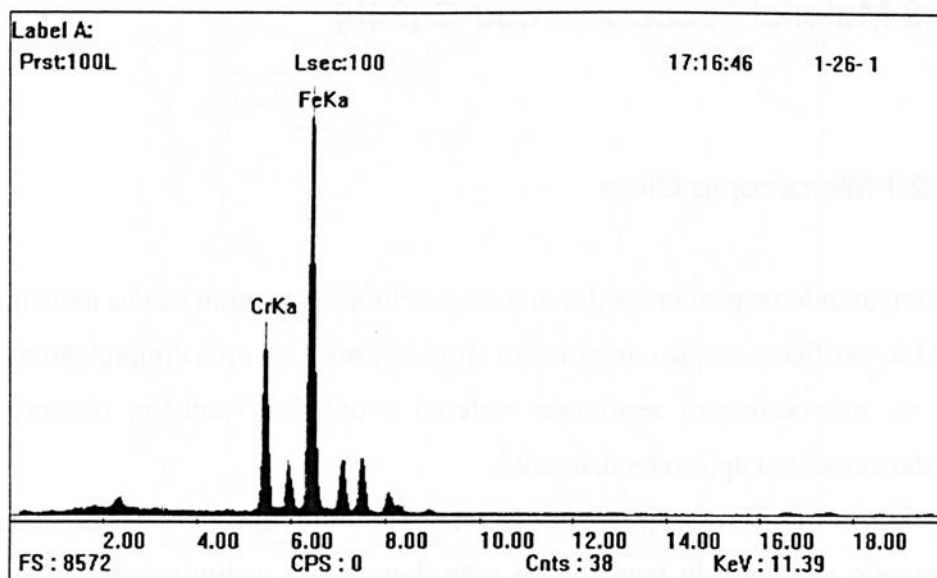


Figura 4.6 – Espectrograma de energia dispersiva, ausência de Nb, confirmando a presença de  $\text{Cr}_2\text{N}$  na Figura [4.5] precipitado no material solubilizado.



Figura 4.7 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro, mostrando grande quantidade de discordâncias, provenientes da laminação. Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 solubilizado.

Devido ao forjamento e à laminação, as amostras solubilizadas apresentaram, além de nitretos, uma considerável quantidade de discordâncias em sua estrutura. A Figura [4.7] mostra discordâncias distribuídas pela matriz dentro da matriz.



## 4.2 Material Recozido a 600°C (24h)

### 4.2.1 Microscopia Ótica

Comparando os resultados das amostras solubilizadas com os das amostras recozidas a 600°C por 24 h, verificou-se que o tratamento térmico provocou uma diminuição na quantidade de inclusões na microestrutura resultante material estudado. Também, observou-se que o tamanho de grão aumentou após o recozimento.

As Figuras [4.8] e [4.9], mostram a microestrutura resultante das amostras recozidas a 600°C. Nota-se o aumento do tamanho de grão, bem como a diminuição da quantidade de inclusões.

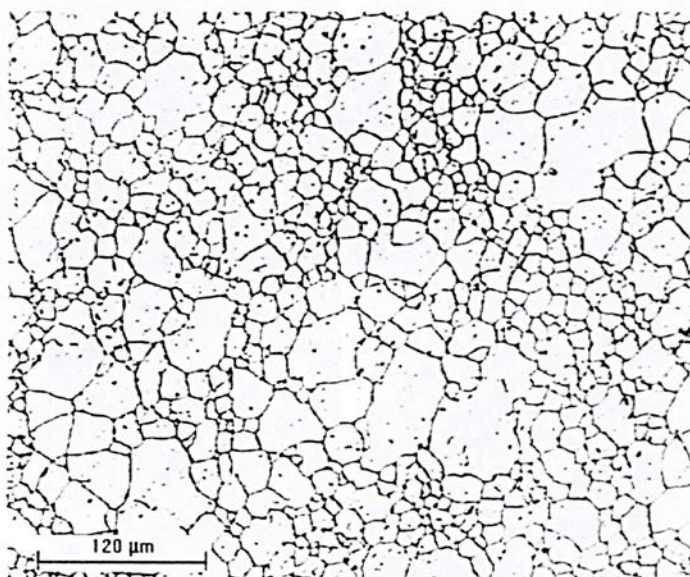


Figura 4.8 – Fotomicrografia ótica, microestrutura característica das amostras do aço ISO 5832-9 recozido 600 °C/24h - Ácido nítrico 60%, 1,5V.

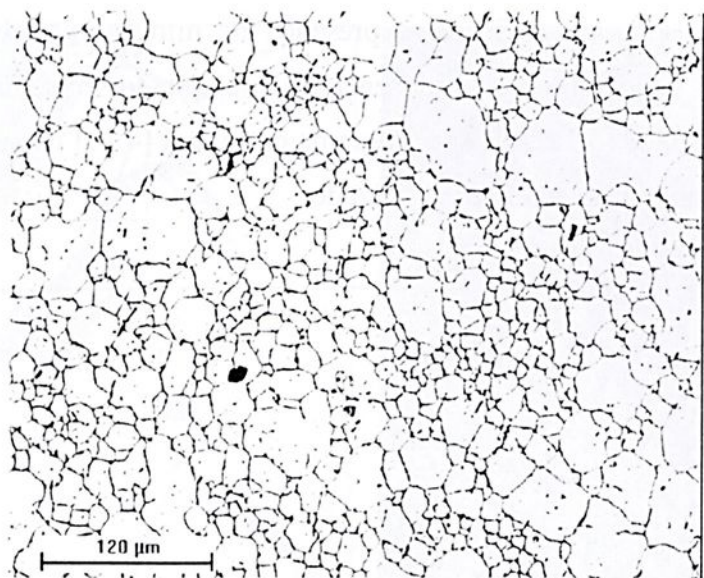
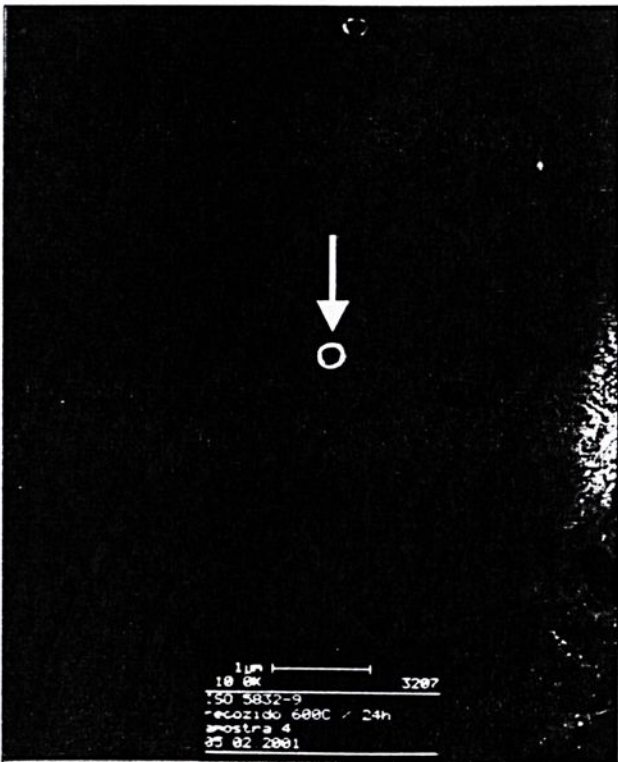
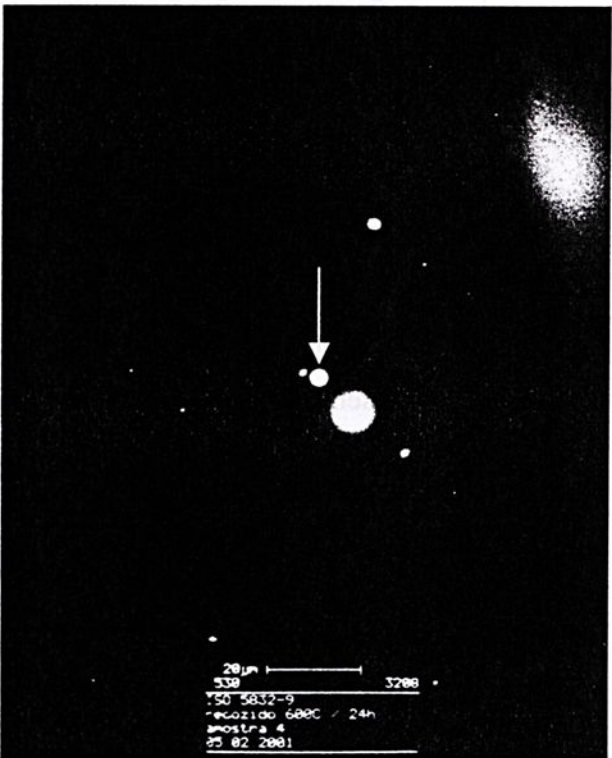


Figura 4.9 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões na matriz austenítica. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 600 °C/24 h.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão



(a)



(b)

Figura 4.10 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo escuro, nitreto de nióbio de morfologia arredondada; (b) difratograma do nitreto identificado em (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h.



Na Figura [4.10-a] verifica-se a presença de nitreto de nióbio, com morfologia esferoidal, na mesma figura observa-se presença de precipitados alongados, os quais foram caracterizados pelas Figuras [4.12]. O espectrograma da Figura [4.11] mostra a grande presença de Nb na composição do nitreto acima caracterizado.

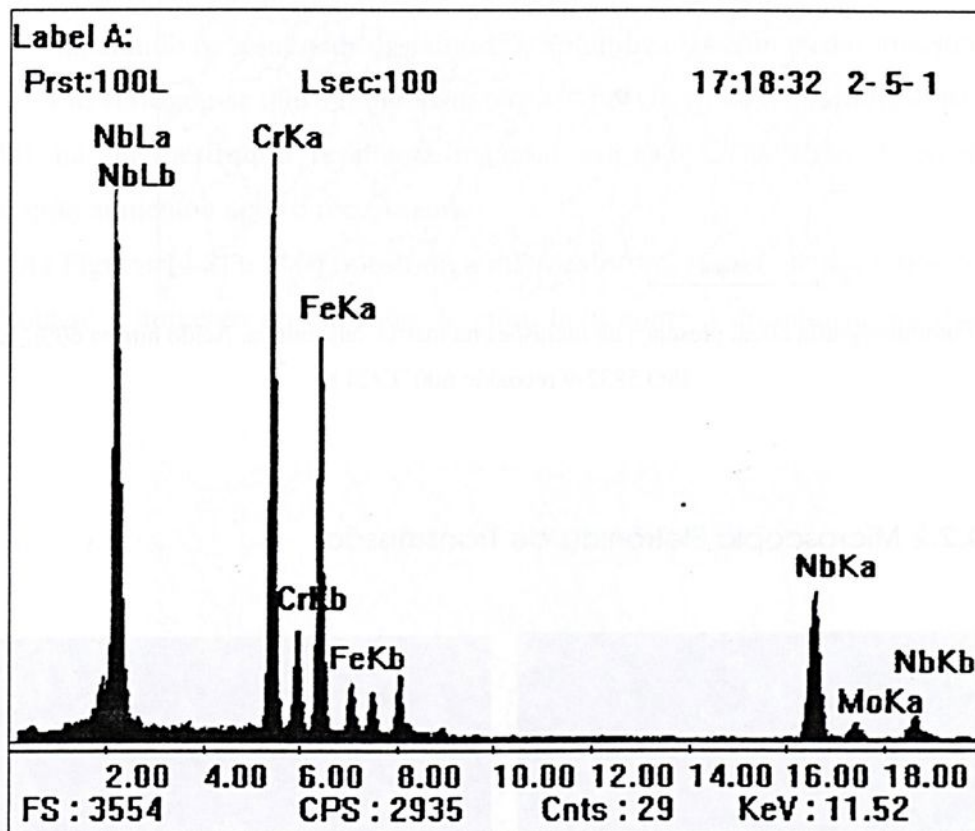


Figura 4.11 – Espectrograma de energia dispersiva, do nitreto de nióbio presente no aço recozido 600°/24h.

Diferentes morfologias de nitretos de nióbio são encontradas neste material, a Figura [4.12] mostra a presença de Nb-N na forma esferoidal e alongada, também na parte superior da Figura [4.12-a] verifica-se precipitados finos alinhados. O difratograma presente na Figura [4.12-b], juntamente com o difratograma da Figura [4.13], confirmam a presença de nitreto de nióbio na forma alongada, podendo ser também caracterizado como fase Z.

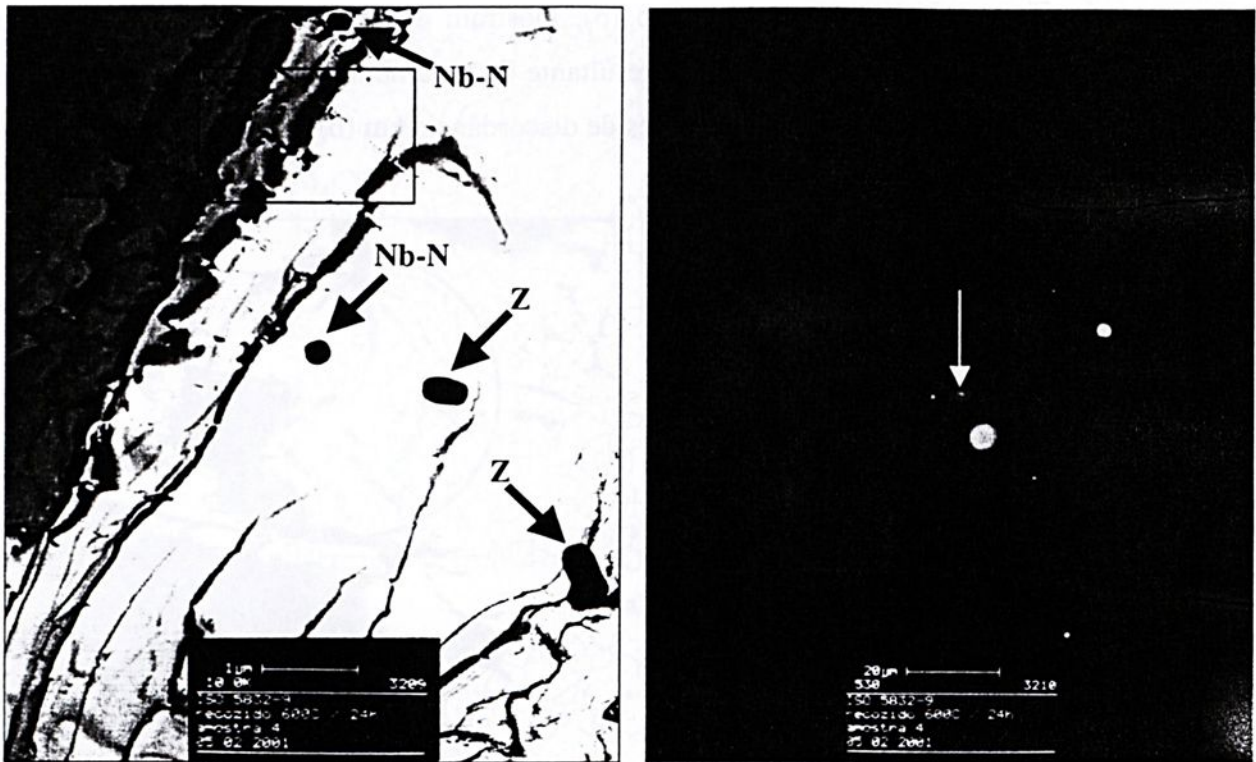


Figura 4.12 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro, presença de fase Z, Nb-N, e precipitados finos alinhados; (b) difratograma da fase Z, centro de (a). Lâmina fina – Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h.

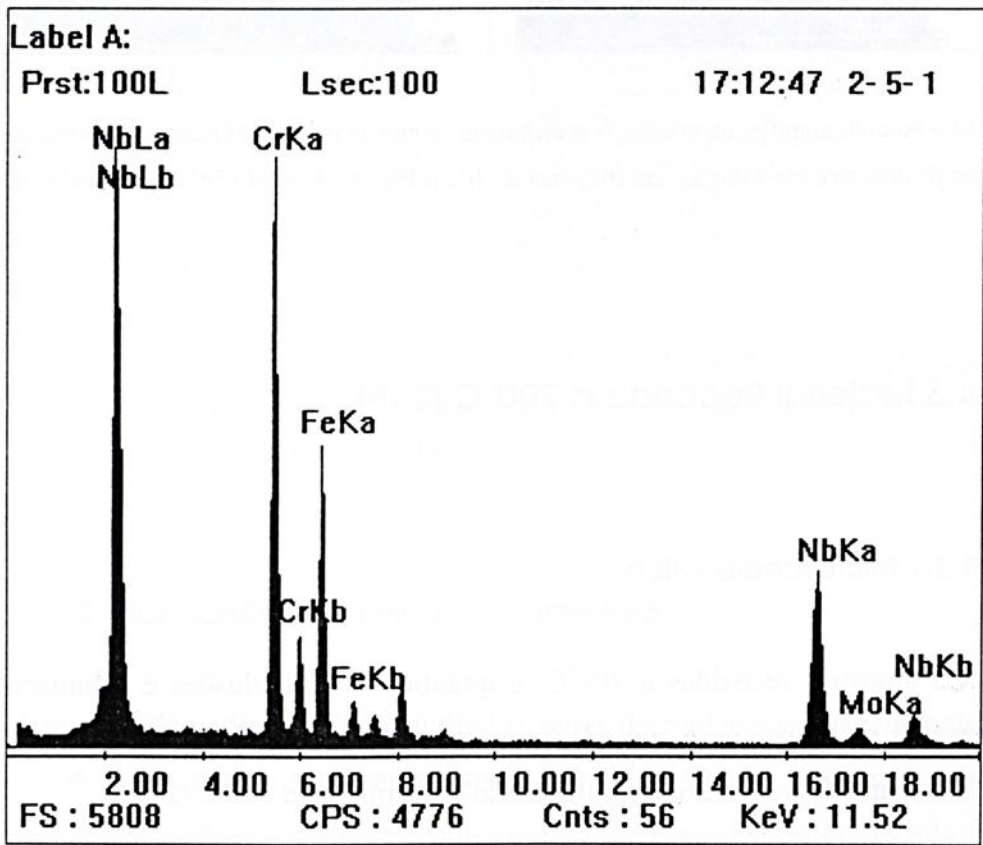


Figura 4.13 – Espectrograma de energia dispersiva, do nitreto de nióbio, fase Z, presente no aço recozido 600°C/24h.



As Figuras [4.14], tanto (a) como (b), mostram a presença de precipitados com diferentes morfologias, presentes na estrutura resultante do tratamento térmico à temperatura de 600 °C. Observa-se também a formação de pares de discordância em (b).

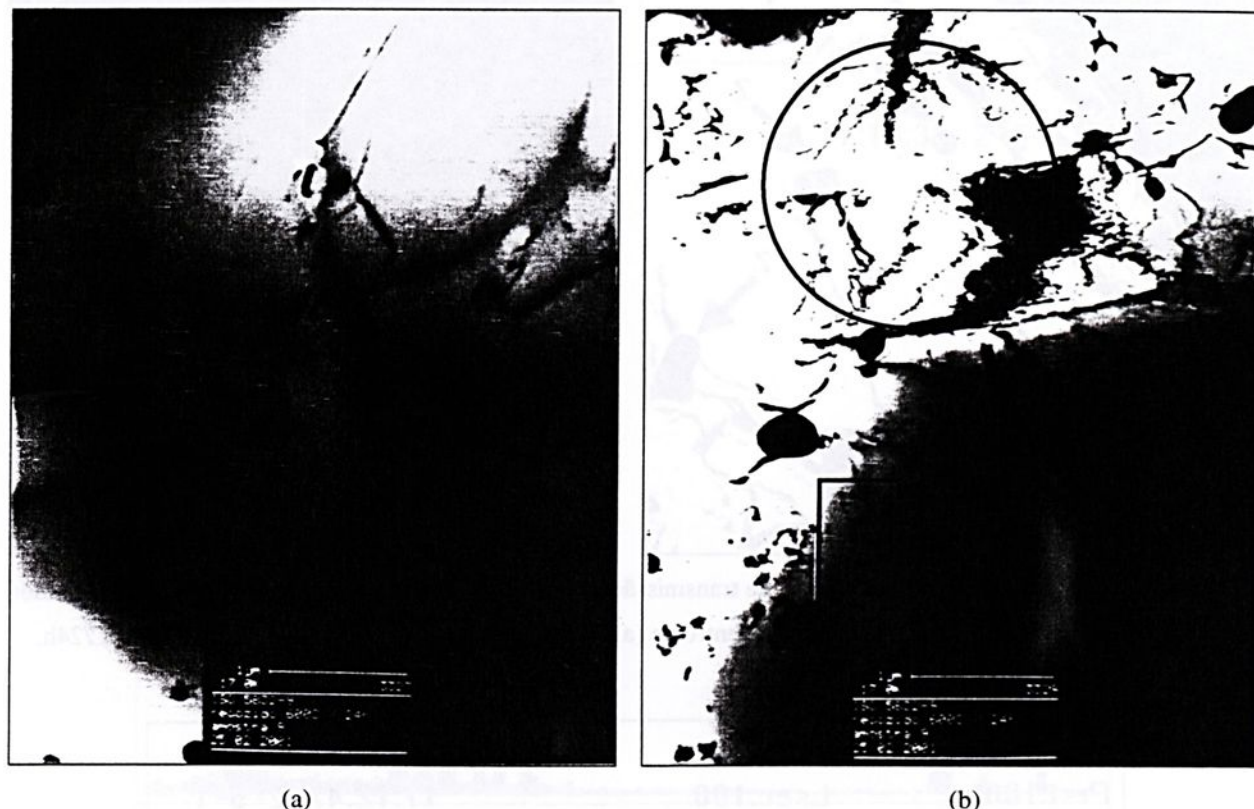
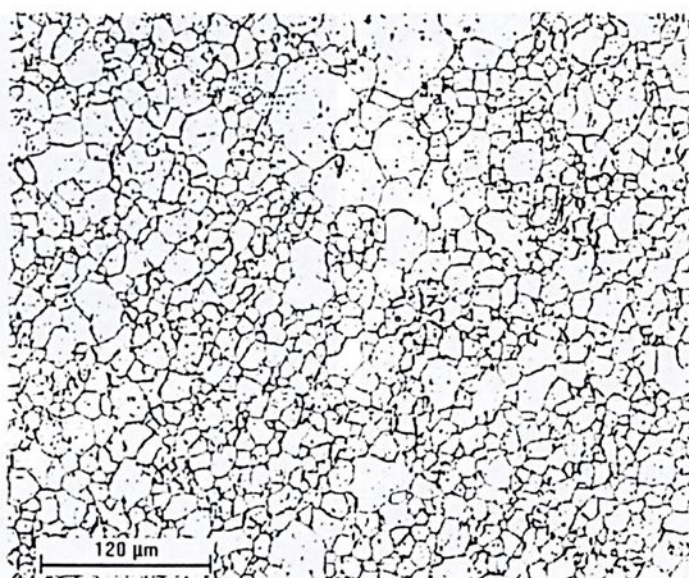


Figura 4.14 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro, em (a) nota-se presença de muitos precipitados de diferente morfologias, em (b) pares de discordância - Aço ISO 5832-9 recozido 600°C/24h.

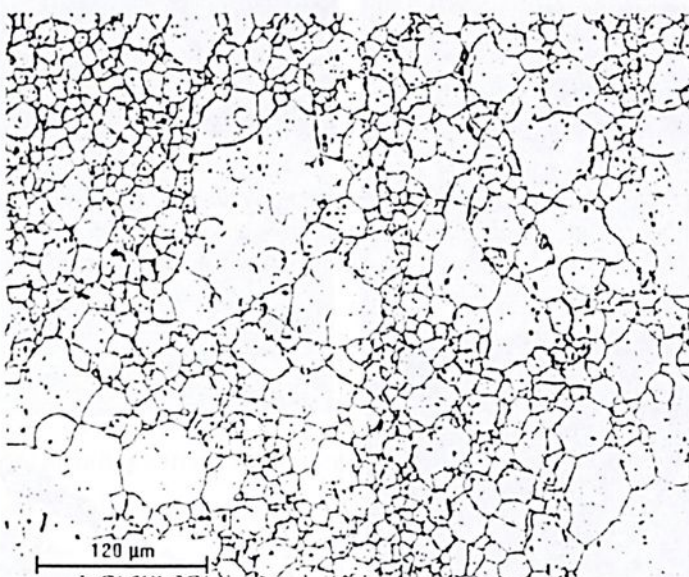
## 4.3 Material Recozido a 700°C (24h)

### 4.3.1 Microscopia Ótica

Nas amostras recozidas a 700°C, a quantidade de inclusões e o tamanho de grão sofreram variações muito pequenas em relação às recozidas a 600 °C. As Figuras [4.15] (a) e (b) mostram a microestrutura característica resultante do recozimento a 700°C/24h.



(a)



(b)

Figura 4.15 – Fotomicrografias ótica. (a) estrutura com grãos de tamanho homogêneo e pouca presença de inclusões; (b) região com grãos grosseiros e finos na microestrutura austenítica, maior presença de inclusões. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h.

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Uma grande variedade de precipitados, pares discordância e discordância em franjas em contornos de grão, foram verificados nas amostras de lâmina fina para esta condição. Precipitados grosseiros e discordâncias podem ser observadas nas Figura [4.16] e [4.17].



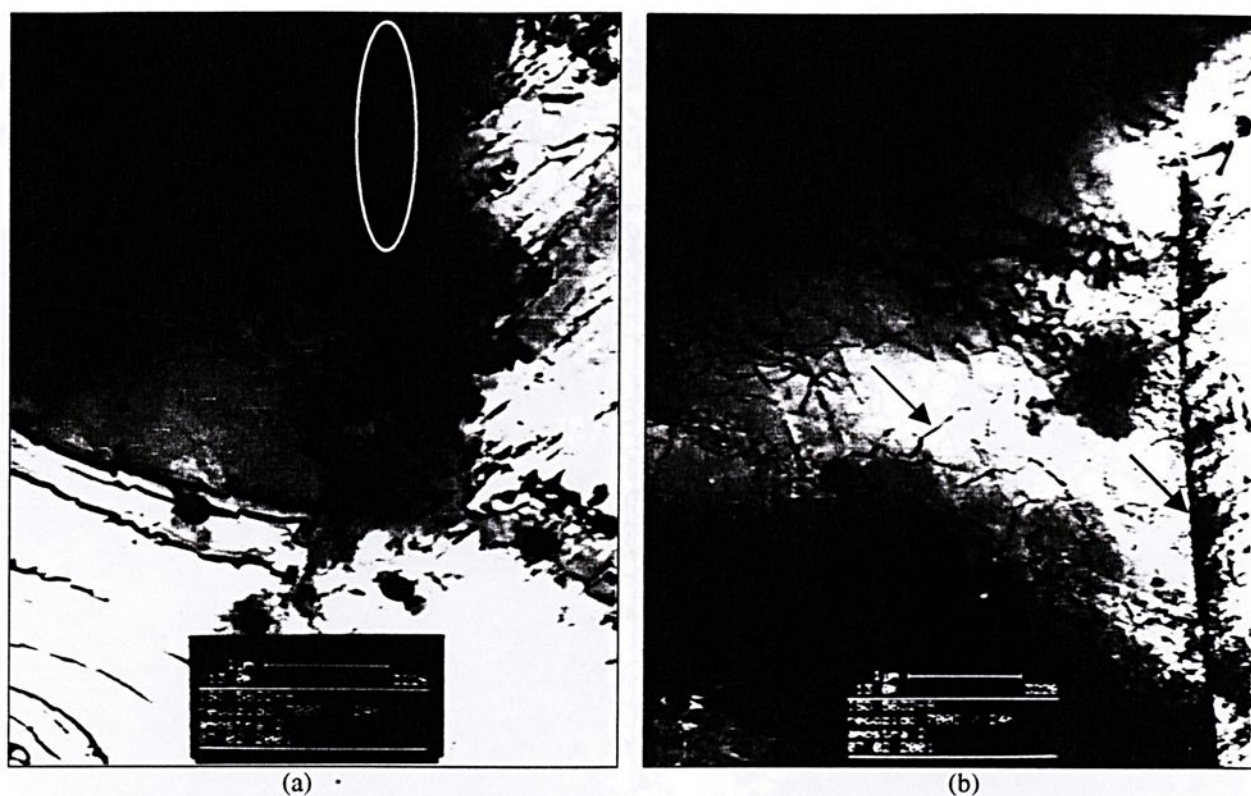


Figura 4.16 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) precipitados grosseiros, em destaque discordâncias em contorno de grão, alinhadas em franjas; (b) ao centro, discordâncias isoladas, à direita, discordância em grão com 5 franjas. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h.

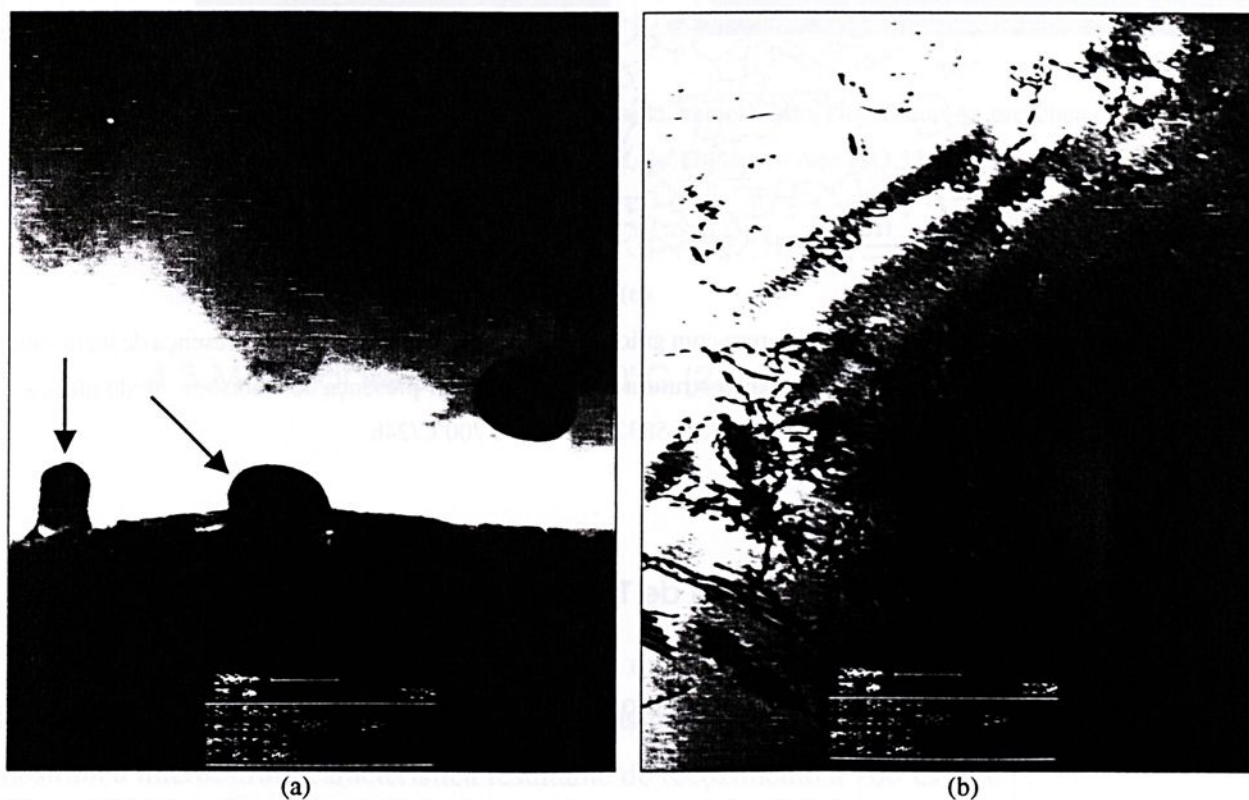


Figura 4.17 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) nitretos grosseiros em contorno de grão; (b) discordâncias em grão com franja de espessura. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h.



Além dos nitretos de nióbio grosseiros, que podem ser facilmente observados pelo seu forte contraste e morfologia esferoidal, na Figura [4.18-a], também nota-se a presença de fases de baixa intensidade. O difratograma desta fase, Figura [4.18-b], a caracteriza como uma fase intermetálica  $\chi$ , desprovida de Nb em sua composição.



Figura 4.18 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro; (b) difratograma da fase de baixa intensidade presente no centro de (a), identificada como fase  $\chi$ . Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 700°C/24h.

À temperatura de recozimento de 700°C, foi verificada a precipitação de fases intermetálicas e nitretos. Alguns modelos de difração não deixam claro de que partícula são os *spots* difratados, mesmo porque muitas fases intermetálicas, nitretos ou até mesmo carbonetos podem ser facilmente confundidos devido à semelhança existente entre elas, ou pela pouca quantidade de *spots* difratados devido a excessiva espessura da amostra.

Na figura seguinte, observa-se a presença de um pequeno precipitado destacado nas fotomicrografias, em campo claro e campo escuro, do qual foi feito o difratograma mostrado na mesma figura. Devido à pouca nitidez das fotografias, (a) e (b), impossibilitando assim a identificação exata da morfologia desta partícula, não pode-se afirmar somente pela análise do difratograma de qual precipitados se trata aquela imagem. No entanto existem dois grandes candidatos: a fase de Laves ( $\eta$ ) ou a fase  $\chi$ . É também notada a presença da fase Z.



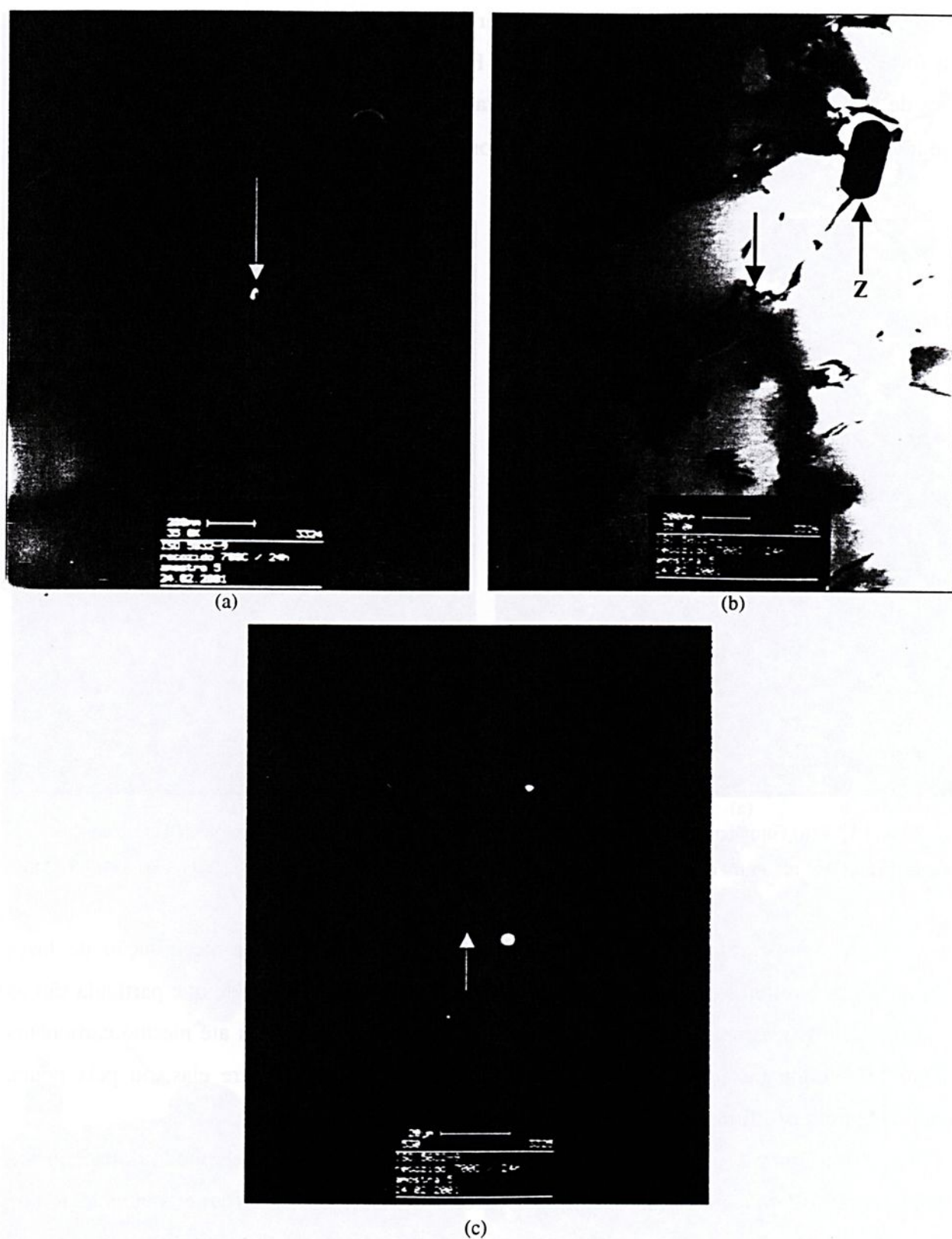


Figura 4.19 – Fotomicrografias eletrônicas de transmissão. (a) campo escuro; (b) campo claro, presença de fase Z; (c) difratograma da fase identificada ao centro. Não foi possível caracterizar a partícula somente pelo difratograma, porém, sabe-se que é uma fase intermetálica: fase de Laves  $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$  ou fase  $\chi$  (Fe-Cr-Mo). Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido  $700^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

## 4.4 Material Recozido a 800°C (24h)

### 4.4.1 Microscopia Ótica

A Figura [4.20] e [4.21] mostram grande quantidade de inclusões presentes na microestrutura do aço ISO 5832-9 recozido a 800°C/24h.

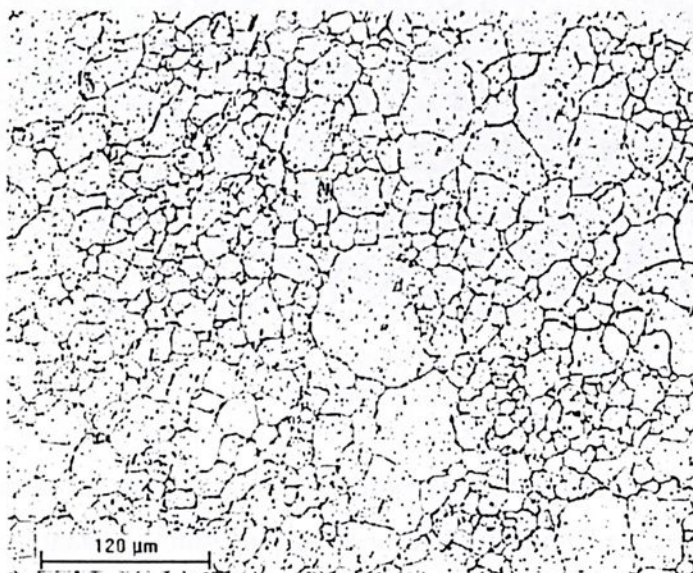


Figura 4.20 – Fotomicrografia ótica, grande porcentagem de inclusões na microestrutura. Ácido nítrico 60%  
Aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h.

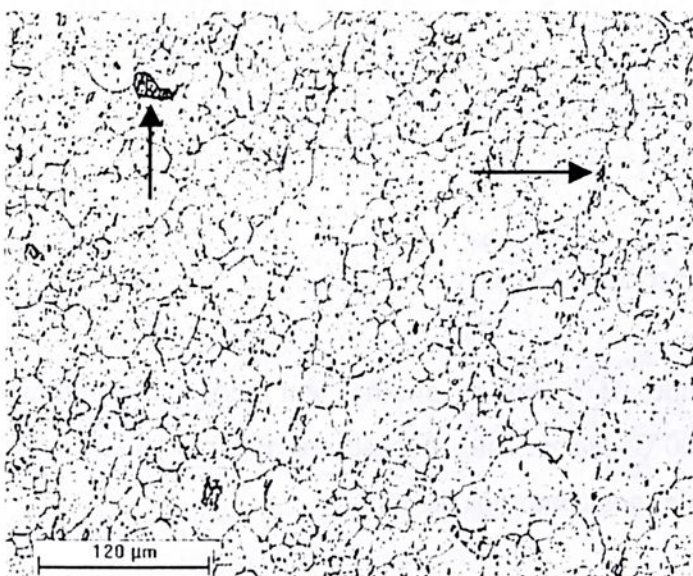


Figura 4.21 – Fotomicrografia ótica, agrupamentos de precipitados em contornos de grão. Ácido nítrico 60%, 1,5V -  
Aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h.



Nesta condição ocorreu a maior quantidade de inclusões, 1,618% em área (Guimarães), o que representa aproximadamente duas vezes a quantidade de inclusões presente na condição de solubilização.

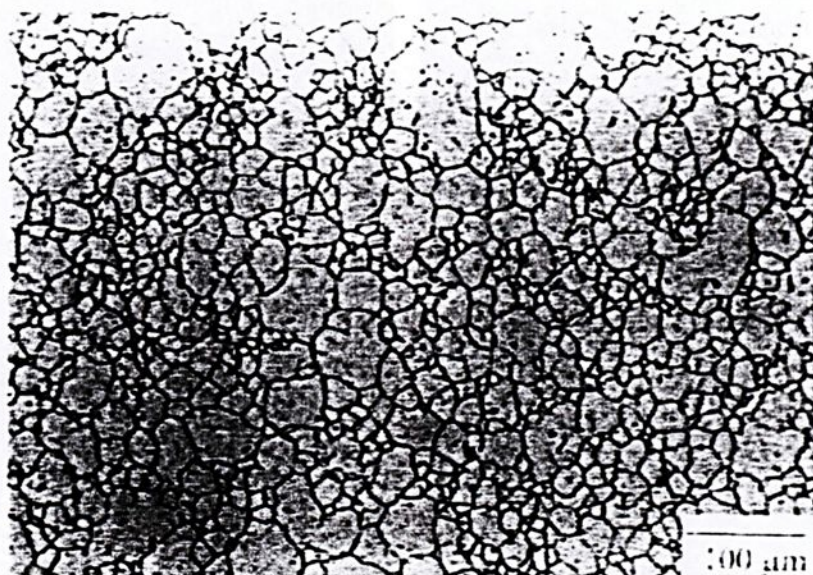


Figura 4.22 – Fotomicrografia ótica, microestrutura característica do aço ISO 5832-9 recozido 800°C/24h - Ácido nítrico 60%, 1,5V.

Em virtude das dificuldades encontradas no preparo de amostras para MET, não foi possível obter amostras com lâmina fina nesta condição, sendo portanto o material recozido a 800°C/24h analisado somente por técnicas de microscopia ótica.

## 4.5 Material Recozido a 900°C (24h)

### 4.5.1 Microscopia Ótica

A quantidade de inclusões diminui em pequena proporção comparando-se ao material recozido a 800°C. No entanto, nota-se nas Figuras [4.23] e [4.24] que ocorreu um agrupamento de inclusões nos contornos de grão.

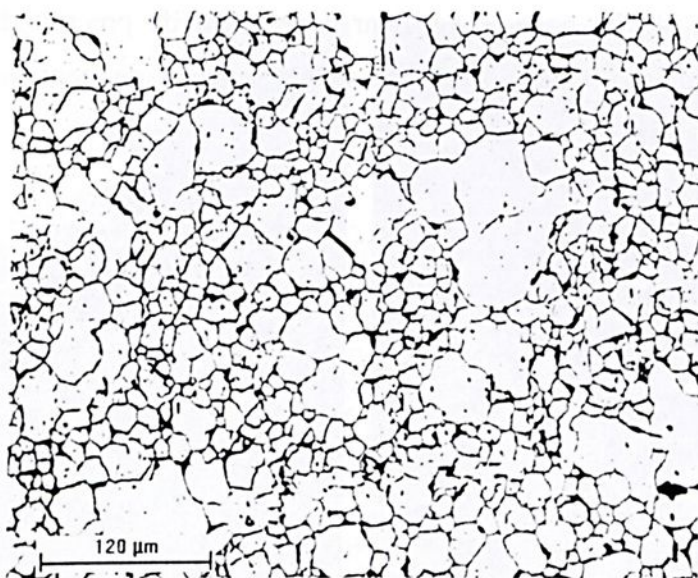


Figura 4.23 – Fotomicrografia ótica, presença de inclusões em contornos triplos. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.

Ensaaios preliminares realizados por Guimarães, com este material, submetido a mesmas temperaturas e condições de tratamento térmico, mostram que o aço inoxidável ISO 5832-9 recozido a 900°C/24h, apresenta maior queda nas propriedades de resistência mecânica e de resistência à corrosão, quando comparado às temperaturas de recozimento de 600, 700 e 800°C, para o mesmo tempo de tratamento.



Figura 4.24 – Fotomicrografia ótica, inclusões agrupadas em contornos de grão. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.



Na Figura [4.25], pode-se verificar a presença de precipitados no interior e nos contornos dos grãos austeníticos, destacando-se a formação de pequenos agrupamentos de precipitados nos contornos.

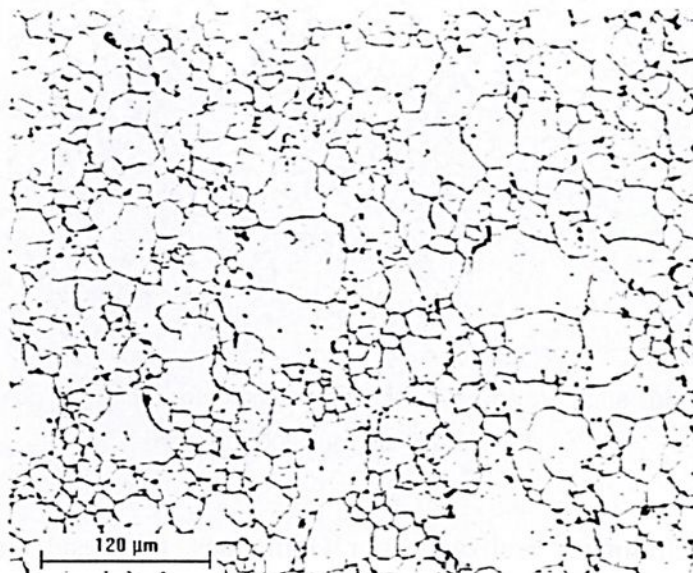


Figura 4.25 – Fotomicrografia ótica, presença de precipitados nos contornos e no interior dos grãos austeníticos.

Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.

Alguns precipitados, que surgiram nesta faixa de temperatura de recozimento, foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, como mostrado a seguir.

#### 4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Observando a Figura [4.26-a] verifica-se precipitados de diferentes morfologias e composições químicas. Os difratogramas da Figura [4.26] mostram os *spots* difratados por uma fase intermetálica  $\chi$  (Fe-Cr-Mo) e por um nitreto de nióbio (Nb-N). Também em (a), observa-se um precipitado de morfologia característica de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

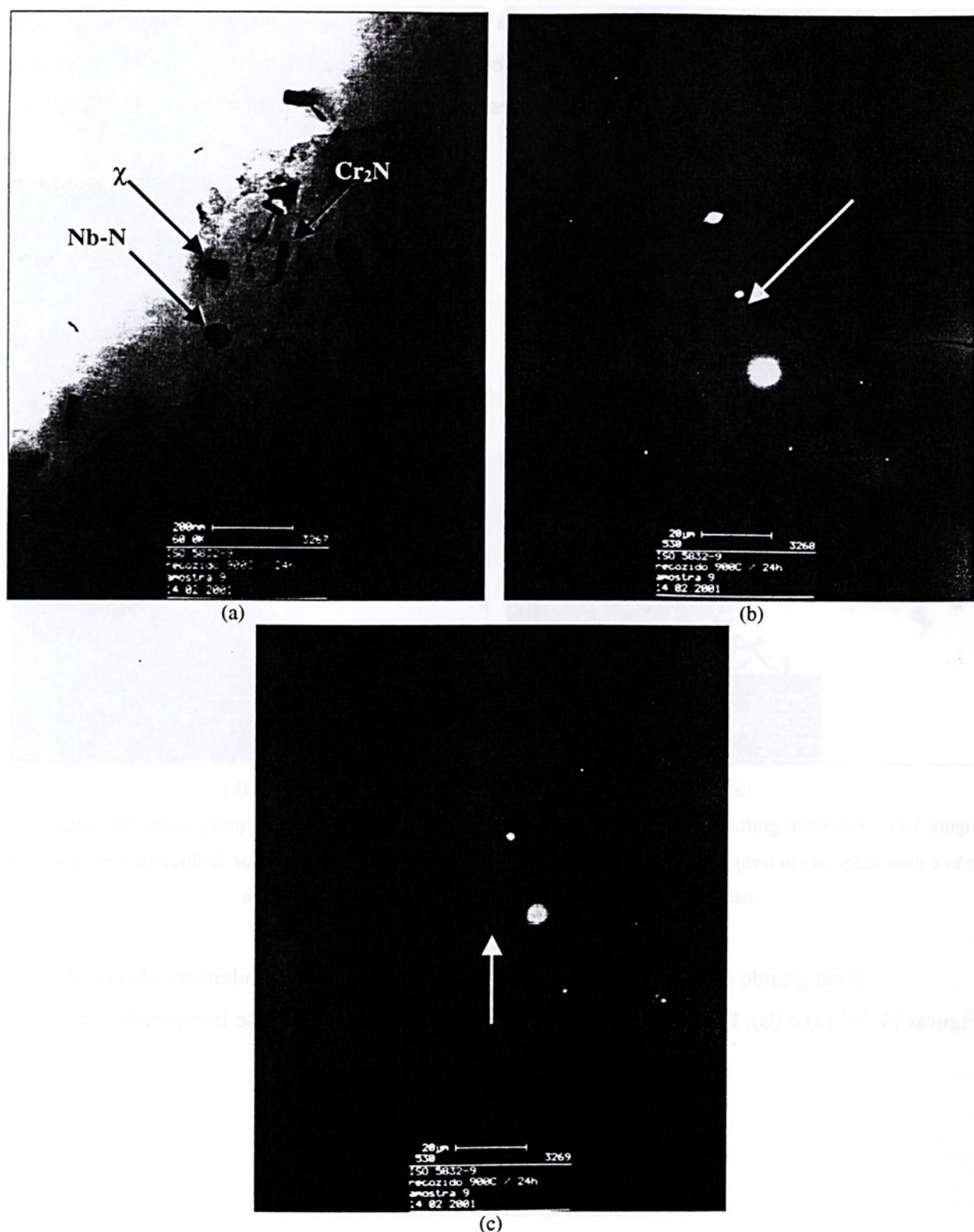


Figura 4.26 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro; (b) difratograma da fase intermetálica  $\chi$  (Fe-Cr-Mo); (c) difratograma do nitreto de nióbio. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.

Novas morfologias de precipitados foram verificadas nesta condição, no entanto não foram feitas análises por EDS ou difração de raio X de todos os diferentes tipos de precipitados



identificados. Nota-se na Figura [4.27-a] a presença de precipitados, juntamente com discordâncias em franjas de espessura, em contorno de grão. Em (b), verifica-se grande diversidade de precipitados. Os precipitados presentes no centro de (b) não foram identificados.

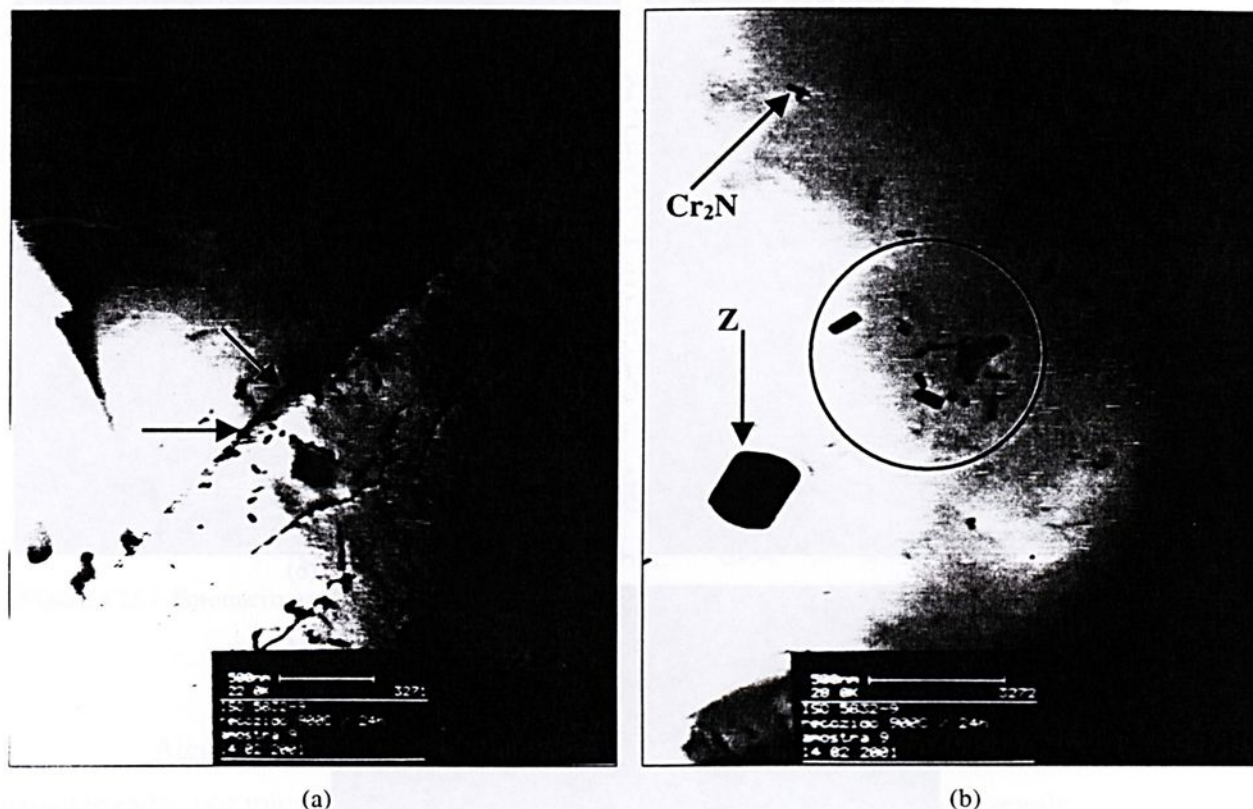


Figura 4.27 – Fotomicrografias eletrônica de transmissão, campo claro. (a) presença de precipitados em contorno de grão e discordâncias em franja de espessura (111); (b) grande quantidade de precipitados de diferentes morfologia e natureza. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.

Uma grande quantidade de precipitados grosseiros e finos podem ser observados nas Figuras [4.28] (a) e (b). Em (c), verifica-se um modelo de difração da fase intermetálica Z.

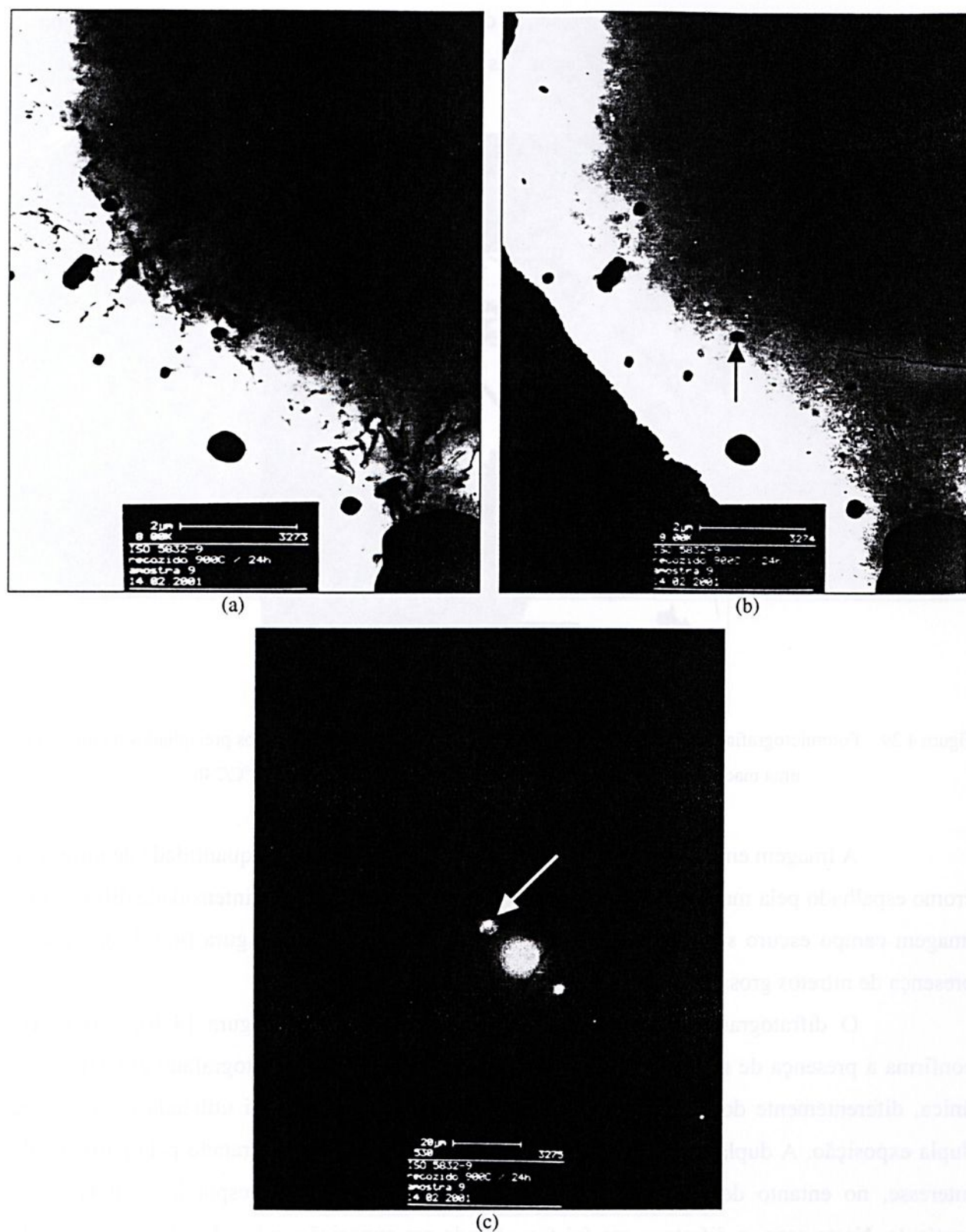


Figura 4.28 – (a) Fotomicrografia eletrônica de transmissão, em campo claro; (b) em campo escuro; (c) difratograma da fase Z. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.



A Figura [4.29] mostra a presença de nitretos de nióbio no interior de uma macla mecânica e pequena quantidade de discordâncias alinhadas.

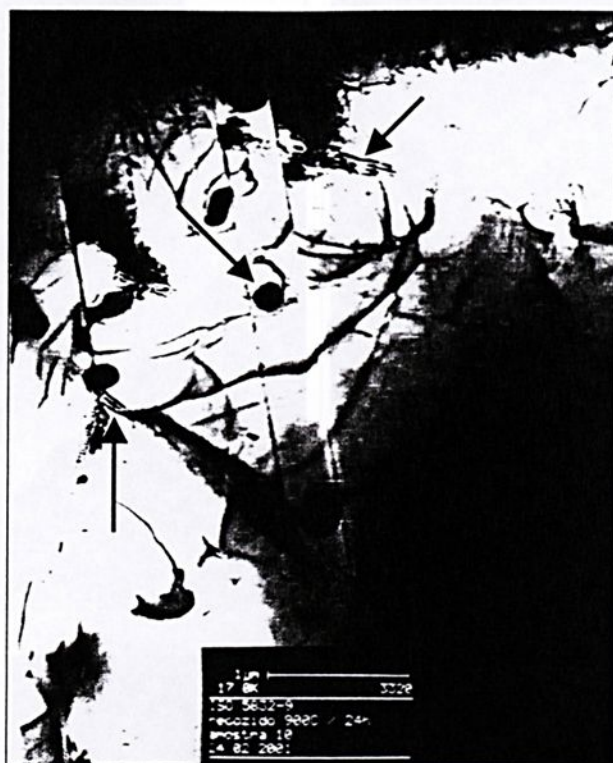


Figura 4.29 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão, campo claro, nitretos grosseiros precipitados no interior de uma macla mecânica. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido 900°C/24h.

A imagem em campo escuro, Figura [4.30-b], mostra grande quantidade de nitreto de cromo espalhado pela matriz. As partículas que aparecem com a mesma intensidade difratada na imagem campo escuro são da mesma natureza. Ainda, analisando a Figura [4.30], observa-se presença de nitretos grosseiros em diferentes morfologias.

O difratograma das partículas contidas no círculo na Figura [4.30], (a) e (b), confirma a presença de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). O difratograma foi fotografado em exposição única, diferentemente dos demais apresentados anteriormente, onde foi utilizada a técnica de dupla exposição. A dupla exposição facilita a identificação do feixe difratado pela partícula de interesse, no entanto deve ser realizada quando o difratograma corresponder a uma única partícula. Neste caso, o difratograma foi fotografado em exposição única devido a necessidade de se obter *spots* difratados das três partículas, que são da mesma natureza.

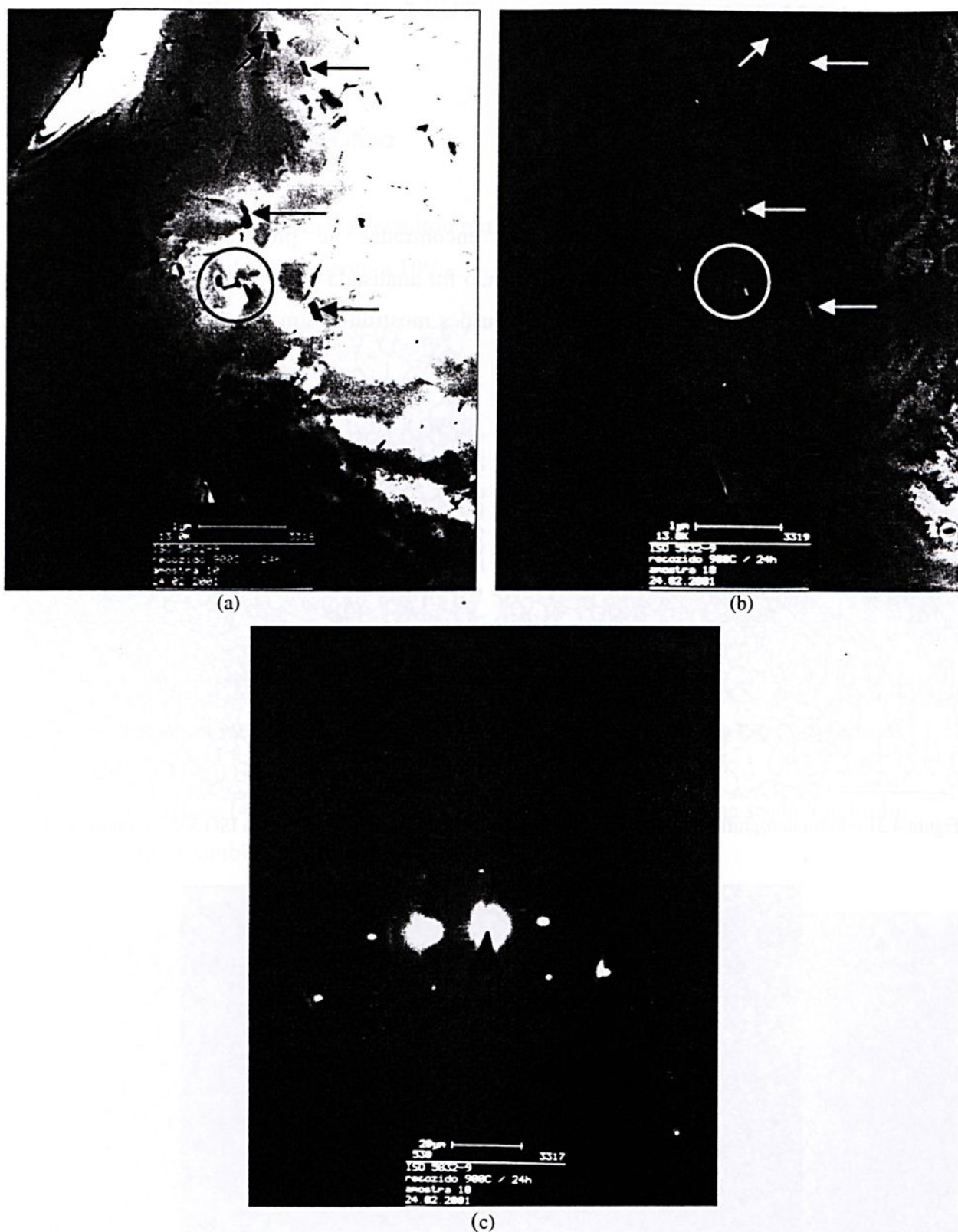


Figura 4.30 – Fotomicrografias eletrônicas de transmissão. (a) campo claro; (b) campo escuro; (c) difratograma das 3 partículas ao centro de (a) e (b), caracterizadas como  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 recozido  $900^\circ\text{C}/24\text{h}$ .



## 4.6 Material Estirado a 10%

### 4.6.1 Microscopia Ótica

Também, devido às dificuldades encontradas no preparo de amostras para transmissão, a condição de estiramento a 10% não foi analisada por intermédio de microscopia eletrônica de transmissão. A quantidade de inclusões mostrou-se um pouco inferior à condição solubilizada, 0,745% em área (Guimarães).

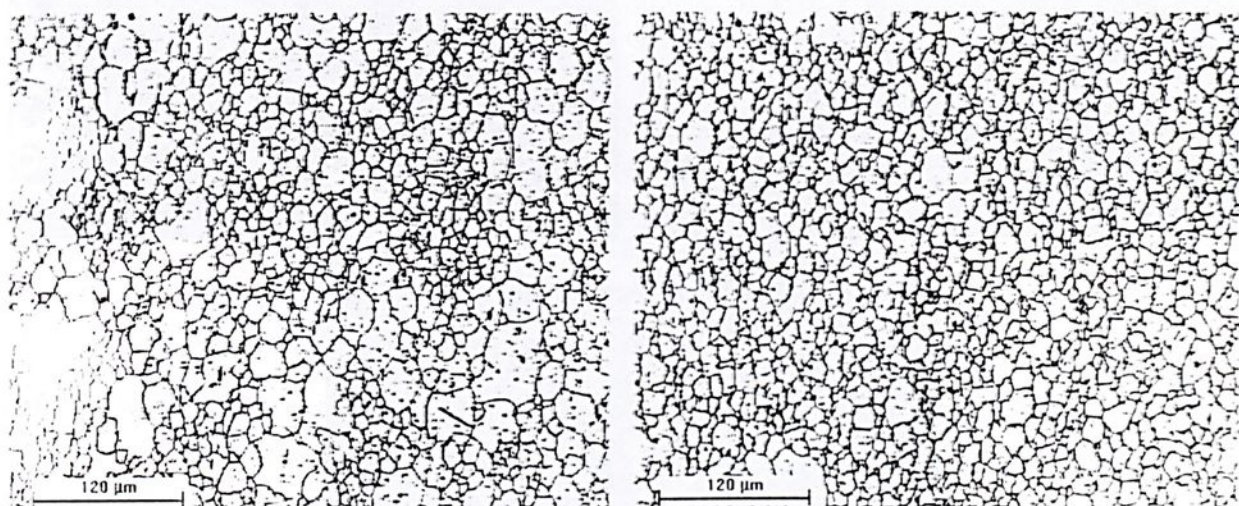


Figura 4.31 – Fotomicrografias ótica, seção transversal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado 10%.

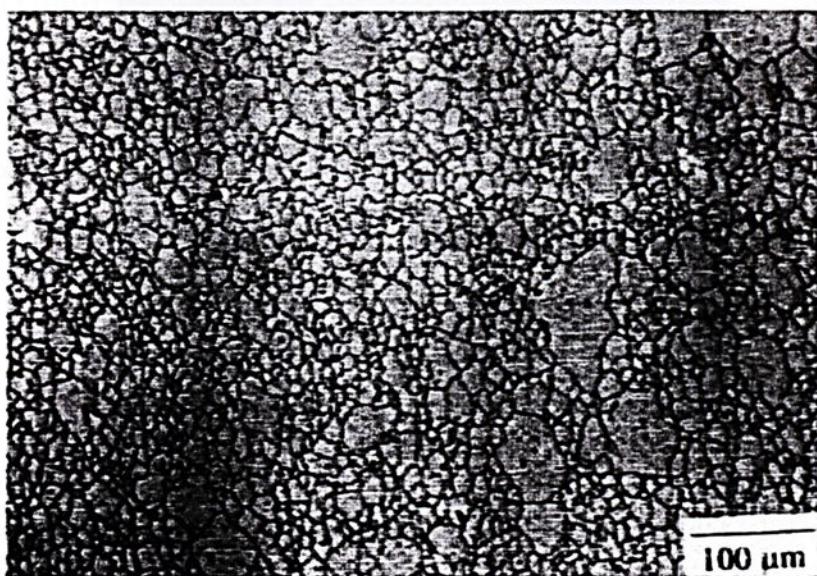


Figura 4.32 – Fotomicrografia ótica, seção longitudinal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado 10%.



## 4.7 Material Estirado a 20%

### 4.7.1 Microscopia Ótica

Este grau de deformação resultou numa estrutura com quantidade de inclusões muito próximas da condição de estiramento a 10%.

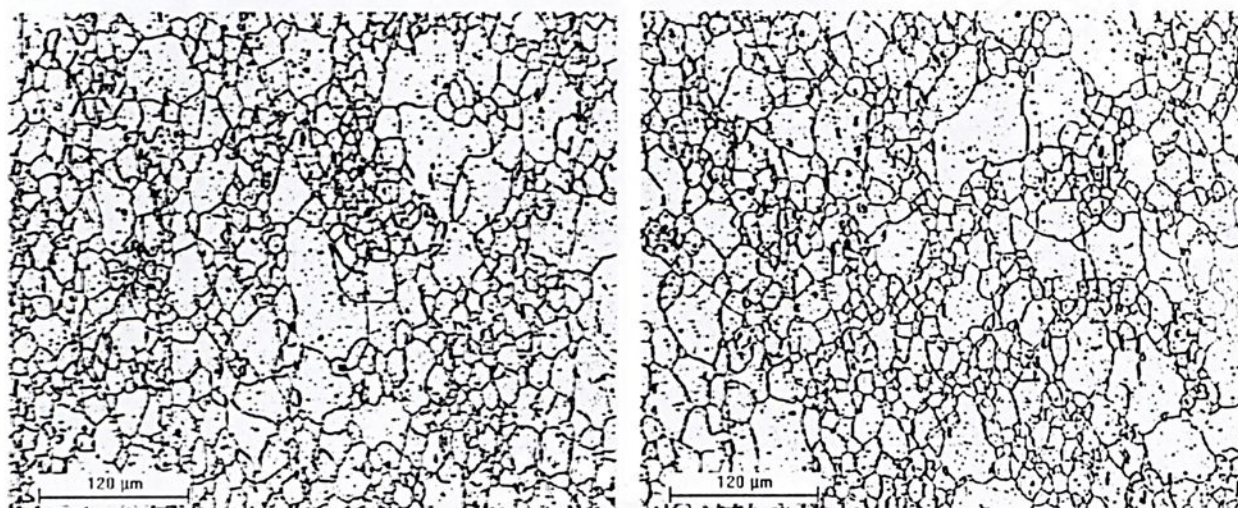


Figura 4.33 – Fotomicrografias ótica, seção transversal. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9 estirado

As Figuras [4.34] mostram as microestruturas, fotografadas na seção longitudinal, material no estado solubilizado (a) e estirado a 20% (b).

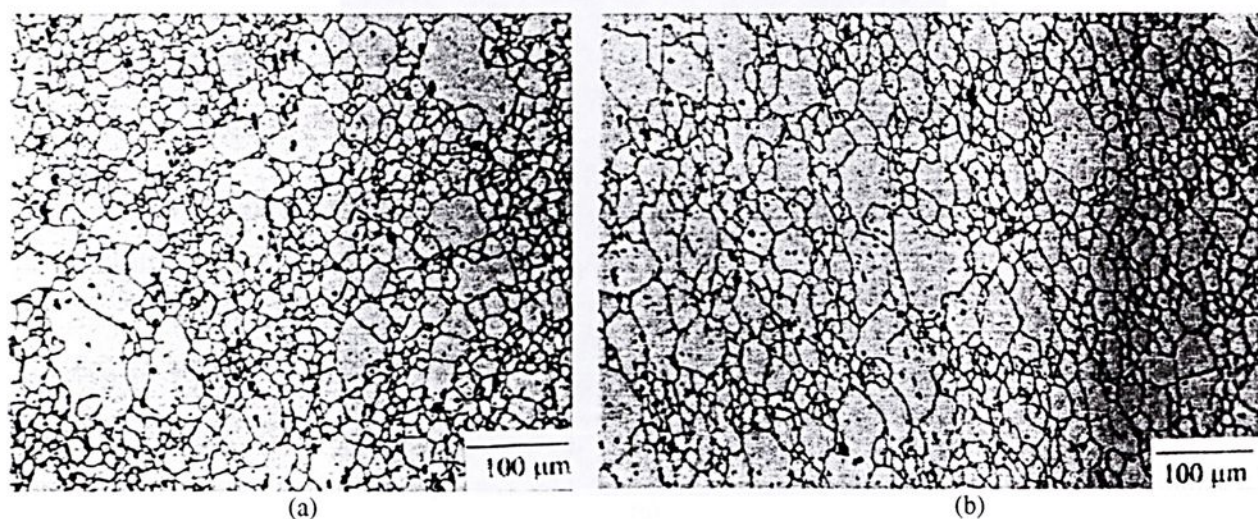


Figura 4.34 – Fotomicrografias ótica, seção longitudinal. (a) material solubilizado; (b) estirado 20%. Ácido nítrico 60%, 1,5V - Aço ISO 5832-9.



## 4.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

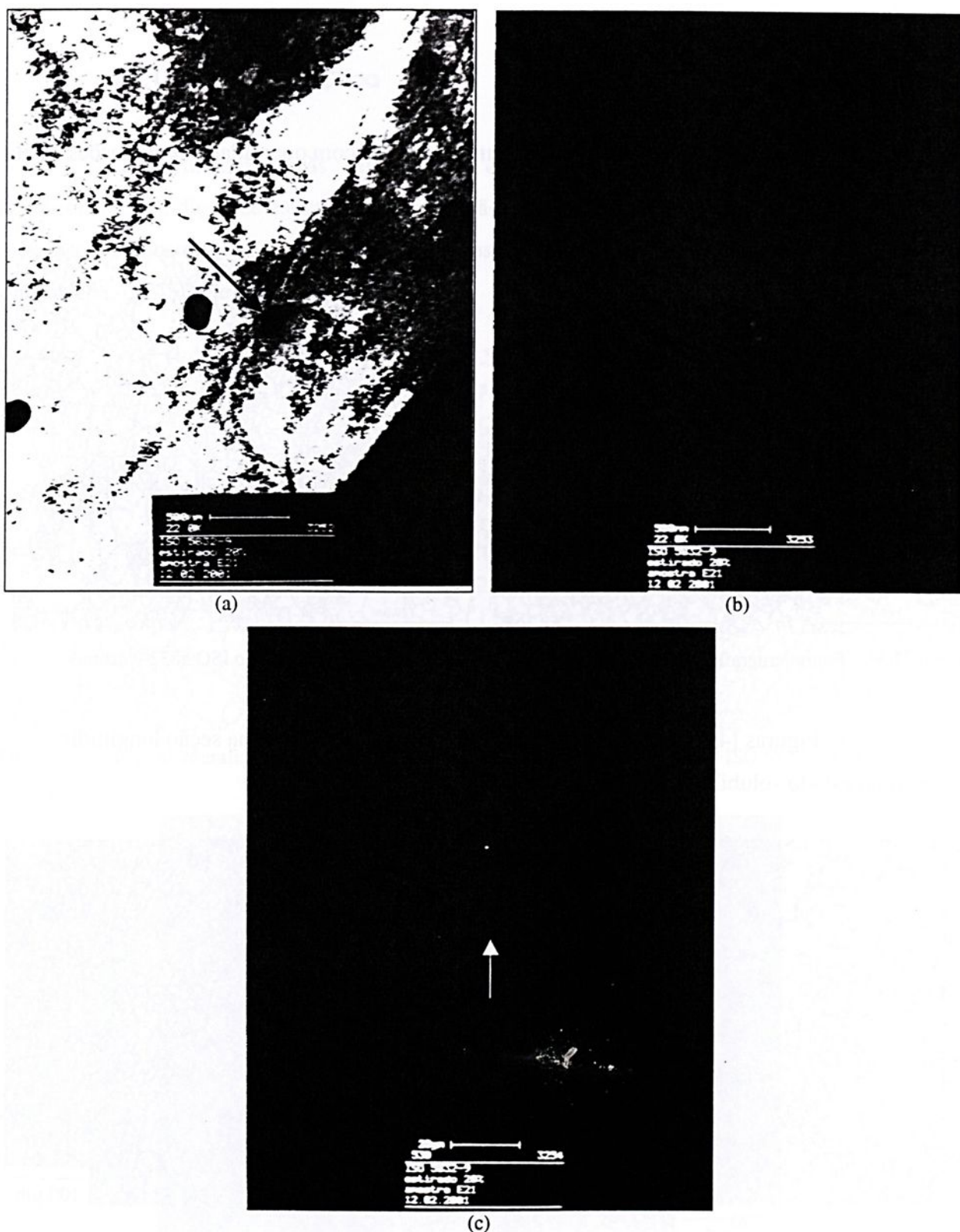


Figura 4.35 – Fotomicrografia eletrônica de transmissão. (a) campo claro (b) campo escuro; (c) difratograma do precipitado identificado – fase intermetálica, de Laves do tipo  $\text{Fe}_2(\text{MoNb})$  ou  $\chi$  - Aço ISO 5832-9 estirado 20%.

Na figura anterior, verifica-se a presença de uma fase intermetálica de Laves, caracterizada pelo difratograma ao lado, Figura [4.35-c]. Em (a) nota-se, novamente, partículas grosseiras de nitreto de nióbio.

Em virtude da alta taxa de deformação à frio a que o material foi submetido, surgiu uma enorme quantidade de discordâncias em sua estrutura final. As fotomicrografias da Figura [4.36], mostram volumosos emaranhados de discordância.

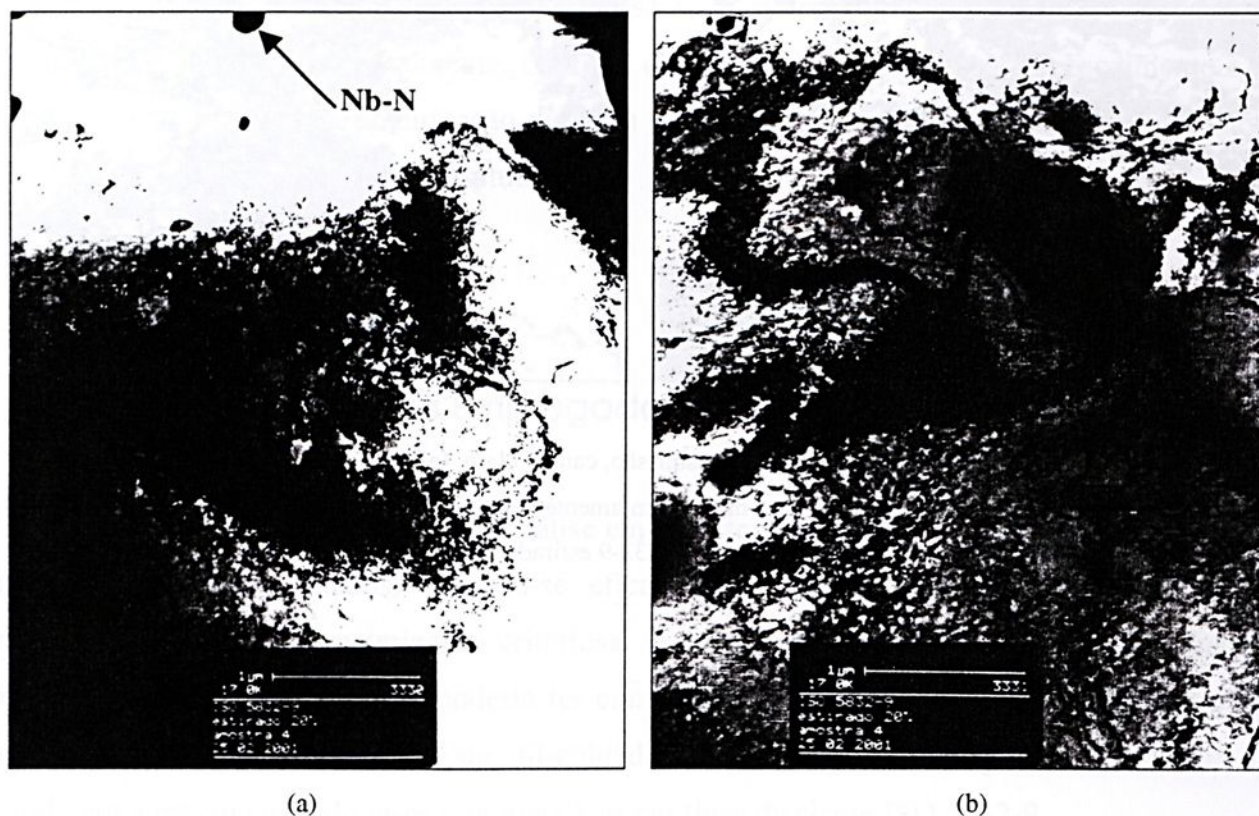


Figura 4.36 - Fotomicrografias eletrônicas de transmissão, campo claro. (a) e (b) emaranhado de discordância ao centro. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 estirado 20%.

Ao redor das discordâncias é notada a ausência, ou pelo menos a pouca quantidade de precipitados, faz exceção a alguns nitretos de nióbio.

A Figura [4.37] trás, novamente, uma enorme quantidade de discordância, em (a) observa-se regiões mais escuras que são formadas por emaranhados de discordância, e em algumas regiões nota-se a presença de discordâncias alinhadas. Em (b), observa-se grande quantidade de nitreto de nióbio precipitado em meio às discordâncias.



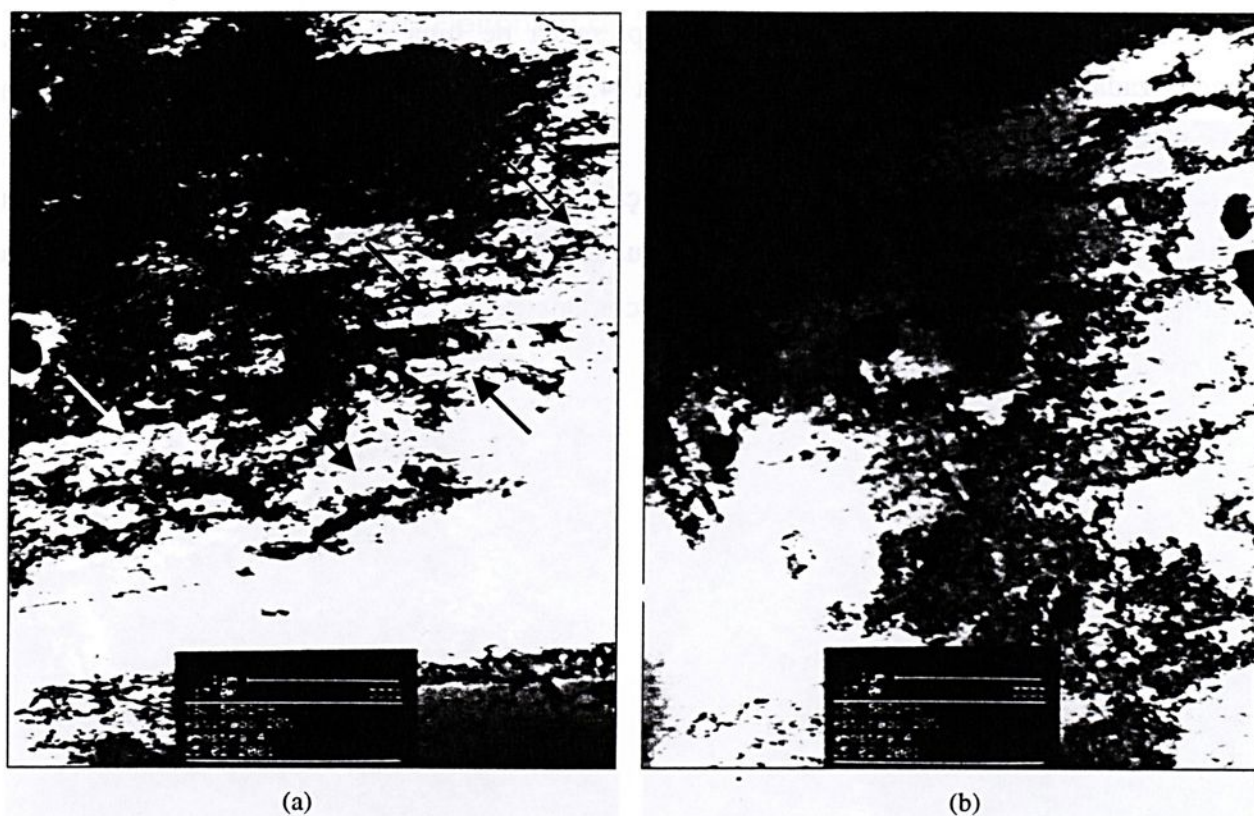


Figura 4.37 - Fotomicrografias eletrônicas de transmissão, campo claro. (a) alinhamento de discordâncias; (b) precipitados de diversos tamanhos dispersos na matriz, juntamente com grande quantidade de discordância. Lâmina fina - Aço ISO 5832-9 estirado 20%.

# Discussão

Este capítulo será utilizado para discutir a metodologia empregada e os principais resultados obtidos experimentalmente. O efeito de diferentes temperaturas de recozimento e da deformação a frio sobre a precipitação de fases e nitretos, na microestrutura do aço inoxidável ISO 5832-9, são discutidas neste capítulo.

## 5.1 Metodologia Empregada

A utilização da técnica de análise em amostras de folha fina, para caracterização das fases e nitretos precipitados, mostrou-se eficaz para a identificação dos mesmos, porém insuficiente para uma caracterização criteriosa. O emprego da técnica de réplica de extração,, como uma etapa complementar, poderia ter contribuído para uma maior gama de informações sobre as partículas analisadas. Esta dificuldade foi citada por Örnhammar et al. (1996), ao estudarem a precipitação de fases intermetálicas em ligas da classe ISO 5832-9.

A técnica de réplica, consiste na extração de partículas para posterior identificação de sua estrutura cristalina por difração. O preparo de amostras segue os seguintes passos, inicialmente é depositada uma fina camada de carbono sobre a superfície do material, em seguida é feita a evaporação do carbono, em um evaporador à vácuo. A remoção do filme de carbono é realizada por ataque químico ou eletrolítico da amostra, onde apenas o material da matriz será dissolvido, sendo assim, as partículas liberadas e em seguida removidas juntamente com a réplica (Kestenbach & Botta Filho, 1994).

A grande contribuição que poderia ser dada pela técnica de réplica, é o fato de se obter informações, em especial os modelos de difração e as análises por EDS, das partículas analisadas, sem que houvesse interferência dos efeitos da matriz, o que traria uma facilidade nas análises dos resultados. Por outro lado, a técnica de folha fina oferece a possibilidade de se obter



informações de toda a microestrutura do material, tanto da matriz quanto de partículas ou fases precipitadas, o que é impossível se realizar com amostras de réplica. A visualização de discordâncias, presença de precipitados em contornos de grão e franjas de espessura, são alguns exemplos de algumas informações que foram registradas nas fotografias obtidas a partir de amostras de folhas finas, e não seriam possíveis pela técnica de réplica de extração.

## 5.2 Microestrutura

O tamanho de grão austenítico permaneceu praticamente inalterado em todas as condições, como pode ser observado nas fotomicrografias óticas apresentadas no Capítulo [4], e nos valores mostrados na Tabela [3.5] do Capítulo [3]. Em temperaturas muito altas, acima de  $1100^{\circ}\text{C}$ , o tamanho de grão aumenta consideravelmente, chegando ao tamanho de grão 1,5 (Tamanho ASTM) em amostras recozidas a  $1300^{\circ}\text{C}$ , seguidas de resfriamento em água (Guimarães, 2001). Por conseguinte, a faixa de temperatura para se trabalhar este material mostrou-se bastante estreita, pois no intervalo de  $600$  a  $900^{\circ}\text{C}$  ocorreu precipitação de fases frágeis, e à temperaturas mais elevadas, ocorre grande aumento no tamanho de grão, inviabilizando assim o emprego tais temperaturas.

Todas as temperaturas de recozimento resultaram em grande quantidade de precipitados grosseiros, em especial nitreto de nióbio. Porém, o aumento da temperatura mostrou-se mais favorável à precipitação, sendo as condições de  $800$  e  $900^{\circ}\text{C}$  as mais críticas quanto à quantidade de inclusões e diferentes morfologia de precipitados, Figura [4.26]. Na temperatura de recozimento de  $900^{\circ}\text{C}$ , verificou-se a presença de inclusões em pontos triplos, vide Figura [4.24].

O material no estado de como recebido, apresentou uma microestrutura isenta de ferrita devido ao efeito da solubilização realizada a  $1030^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, consideráveis quantidades de precipitados surgiram devido ao forjamento, na faixa de  $1210$  a  $980^{\circ}\text{C}$ , e à laminação, que ocorreu entre  $1210$  a  $980^{\circ}\text{C}$ . As discordâncias observadas nesta condição, também são provenientes do forjamento e laminação a que o material foi submetido, como pode ser visto na Figura [4.7].

Em todas as temperaturas de recozimento, assim como no material solubilizado, foi verificada a presença de pares de discordância, que originaram durante o forjamento e a





laminação do material, não tendo sido totalmente eliminados durante o recozimento, vide Figuras [4.7; 4.14; 4.16; 4.17; 4.27 e 4.29]. Pares de discordância distribuídos aleatoriamente na matriz, em material recozido, foram observados por Sundararaman et al. (1996), passando à disposição alinhados após longos tempos de envelhecimento. A presença de discordância está relacionada a áreas ricas em N, da matriz austenítica Sundararaman et al. (1996), e à possível presença de precipitados muito finos, nestas regiões, não observáveis por MET. Segundo Shankar et al. (1998), a formação de pares de discordâncias está ligada à precipitação intragranular de  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

As condições estiradas apresentaram uma grande quantidade de discordâncias, provenientes da deformação plástica imposta ao material, confirmando assim a grande tendência ao encruamento apresentada por este aço, vide Figuras [4.36 e 4.37]. A grande densidade de discordâncias presentes nestas condições acarretam em um aumento significativo da resistência mecânica, no entanto torna o material mais frágil. Altas densidades de discordâncias foram identificadas por Holm et al. (1987) em um aço inoxidável austenítico, com alto teor de nitrogênio, laminado à frio.

A energia imposta ao material durante a deformação a frio é pequena para promover a presença de precipitados finos. Uma forma de aumentar esta energia, seria submeter o material a tratamento de envelhecimento após deformação a frio.

As propriedades mecânicas apresentadas no Capítulo [3] podem ser correlacionadas às modificações microestruturais ocorridas após os tratamentos térmico e mecânico. Os pontos mais relevantes a se destacar são o elevado endurecimento que ocorreu nas amostras estiradas e a grande quantidade de inclusões presente nas amostras recozidas a 800 e 900°C, que resultaram em um maior valor de dureza e do limite de resistência à tração quando comparados às condições de 600 e 700°C. Por outro lado, resultados obtidos por Guimarães, mostram que nestas faixas de temperatura de recozimento, o material apresenta-se mais suscetível à corrosão e menores valores de limite de escoamento.

A presença de precipitados e discordâncias alinhadas em contornos de grão foi verificada em todas as condições analisadas.

Estudos mais precisos são necessários para se afirmar com exatidão qual a faixa de temperatura é a ideal para se trabalhar este material sem que ocorra fragilização ou grande perda na resistência à corrosão, mas com resultados apresentados neste trabalho, juntamente com resultados obtidos por Guimarães, verifica-se que o intervalo mais seguro encontra-se próximo de 950 a 1100°C é um intervalo.





### 5.3 Precipitação de Nitretos

Foram encontrados dois tipos de nitretos nas diferentes condições estudadas, o nitreto de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$  e o nitreto de nióbio  $\text{NbN}$  (ver Figuras 4.5 e 4.10). A presença de N e Nb em grandes quantidades, exerce forte influência na precipitação do aço ISO 5832-9. A grande presença de  $\text{NbN}$  em todas as condições se deve à elevada porcentagem de Nb presente neste material, bem como à baixa solubilidade do nitrogênio em temperaturas inferiores a  $1100^\circ\text{C}$  (Padilha & Guedes, 1994).

O nitrogênio combina-se preferencialmente com o nióbio, que é um forte formador de nitretos, quando comparado ao cromo. Logo, a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  se dá em regiões previamente empobrecidas em Nb.

Quando mantido em quantidades de até 0,8% nos aços inoxidáveis austeníticos, o nitrogênio permanece quase que totalmente em solução sólida (Padilha & Guedes, 1994; Ustinovshikov, 1999). Associando esta informação à grande porcentagem de nióbio presente no aço estudado, 0,42% em peso, e comparado ao teor de nitrogênio que é de 0,298%, pode-se concluir que praticamente todo nitrogênio apresenta-se na forma de nitreto de nióbio ou em solução. Não somente esta expressiva quantidade de nitretos era esperada, como também sua totalidade na forma de nitreto de nióbio, restringindo assim a quantidade de nitreto de cromo presente na microestrutura do aço ISO 5832-9.

Os nitretos de nióbio apresentaram-se bastante grosseiros e com morfologia arredondada (Figura 4.10; 4.26), enquanto os nitretos de cromo encontrados mostraram-se mais alongados e finos (Figura 4.5; 4.26; 4.27).

Vários autores (Li et al., 1995; Machado, 1999; Romu & Hänninen, 1999; Shankar et al., 1998; Sundararaman et al., 1996; Ustinovshikov et al., 1999) reportaram a precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em aços inoxidáveis austeníticos, com altos e baixos teores de nitrogênio, no entanto, todos estes pesquisadores utilizaram aços com pequena porcentagem de nióbio, ou sem a presença deste elemento em suas respectivas composições. A dificuldade de se encontrar trabalhos realizados sobre aços inoxidáveis austeníticos estabilizados ao nióbio e com grande porcentagem de nitrogênio também é grande. Källqvist & Andrén (1999) verificaram a precipitação de nitreto e carboneto de nióbio em um aço inoxidável austenítico estabilizado ao nióbio, com baixo teor de nitrogênio, na faixa de  $500$  a  $700^\circ\text{C}$  após longos tempos de envelhecimento.

Örnham et al. (1996) estudando ligas da classe ISO 5832-9, verificaram a presença de fases intermetálicas, as quais foram também identificadas neste trabalho e serão discutidas na seqüência.

## 5.4 Precipitação de Fases Intermetálicas

Uma equação desenvolvida empiricamente (Padilha & Guedes, 1994), de Cr equivalente (% em peso), trás uma previsão para a presença das fases  $\sigma$  e  $\chi$  em aços inoxidáveis, a qual é descrita abaixo:

$$\text{Cr}_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + 1,58\% \text{Si} + 1,76\% \text{Mo} + 0,31\% \text{Mn} + 1,70\% \text{Nb} + 2,44\% \text{Ti} + 0,97\% \text{W} + 2,02\% \text{V} + 1,76\% \text{Ta} - 0,226\% \text{Ni} - 0,177\% \text{Co} \quad (5.1)$$

Utilizando esta equação, o  $\text{Cr}_{\text{eq}}$  do material estudado é igual a 26,3043. Este valor indica que a precipitação das fases  $\sigma$  e  $\chi$  são esperadas neste aço, a primeira deve-se ao fato do material apresentar um valor de cromo equivalente superior a 17,8 e a segunda devido à presença de Mo. As fases de Laves, bem como a fase  $\chi$ , têm a precipitação mais favorável na presença de elevados teores de Mo que a fase  $\sigma$  (Padilha & Guedes, 1994). A presença destas e de outras fases serão discutidas neste tópico.

As análises por difração de raio X permitiram identificar algumas fases intermetálicas presentes no aço estudado. Dentre as fases encontradas, a que teve maior ocorrência foi a fase Z, como pode ser observado nas Figuras [4.3; 4.12; 4.19 e 4.27].

A fase Z mostrou-se presente em todas as condições tratadas termicamente, inclusive na condição solubilizada, no entanto não foi verificada sua presença nas amostras estiradas. Contudo, a pequena quantidade de material analisado, nesta condição, não possibilita realizar qualquer afirmação estatística sobre sua ausência nesta condição. Sua composição preferencial de NbCrN justifica sua presença em todas as faixas de temperatura.

A fase intermetálica caracterizada na Figura [4.3], apresenta morfologia alongada típica da fase Z (Örnham et al., 1996), e considerável quantidade de Nb registrado pelo espectrograma de energia dispersiva, Figura [4.4], sendo portanto caracterizada como tal.



Reportada como uma fase intermetálica por Örnham et al. (1996), esta fase foi inicialmente descoberta por Jack & Jack (1972) como sendo um nitreto complexo de nióbio e cromo, podendo, porém, ter a presença de Fe, Mo e Mn em sua composição.

A presença da fase Z foi identificada por difração de raio X. Ainda que não tenha sido utilizada a carta de difração especificamente desta fase, alguns procedimentos foram adotados para caracterizá-la como tal. O cruzamento de informações das cartas de difração de compostos do tipo FeCrMo,  $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ , de alguns nitretos (Nb-N, Cr-N, Mo-N, Cr-Mo-N, Fe-N, Ni-N) e de fases de Laves ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ou  $\text{Fe}_2(\text{Nb}, \text{Mo})$ ), juntamente com as análises de EDS permitiram a caracterização desta fase, e de outras fases encontradas neste material, após conhecimento prévio de algumas características das mesmas, como composição química e morfologia.

As análises de EDS trazem uma forte influência da matriz, desta forma faz-se necessário desconsiderar, em algumas análises a presença de elementos provenientes da matriz, como o Fe e o Cr, principalmente. Também, neste tipo de espectrograma, não é possível verificar a presença de elementos que possuem baixo peso atômico, tais como N e C.

A presença da fase Z foi confirmada por sua morfologia alongada e pela grande porcentagem de Nb presente em sua composição (Jack & Jack, 1972; Örnham et al., 1996), utilizando os recursos e procedimentos anteriormente citados para se obter tais informações. A Figura [4.13] mostra o espectrograma de energia dispersiva da uma fase Z, encontrada no material recozido a 600°C.

Estequiometricamente, a fase intermetálica  $\chi$  é representada por  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ . Esta fase apresenta uma cinética de precipitação bastante lenta, tendo sido encontrada em quantidades mais significativas após longos tempos de envelhecimento (Örnham et al., 1996; Machado, 1999; Padilha & Guedes, 1994; Shankar et al., 1999).

Os difratogramas de raio X mostraram a presença da fase  $\chi$  nas amostras recozidas a 700 e 900°C, vide Figuras [4.18 e 4.26]. Shankar et al. (1999), verificaram a presença desta fase em amostras do aço AISI 316LN (0,078N), envelhecido à 850°C, em diferentes tempos de envelhecimento. Em seus experimentos, a quantidade de  $\chi$  presente no material foi magnificada com o aumento do tempo de tratamento. Örnham et al. (1996), estudando ligas da classe ISO 5832-9, mostraram a presença desta fase em amostras tratadas termicamente a 1100°C, seguidas de resfriamento em água. Suas análises, qualitativas, referentes à fase  $\chi$  mostram um enriquecimento de Nb e Mo.

Ainda que as amostras recozidas a 800°C não tenha sido analisadas por MET, existe uma forte tendência de precipitação da fase  $\chi$  nesta temperatura, como mostrado por Shankar et al. (1999).

A Equação (5.1) de cromo equivalente, indicou a possibilidade de ocorrência das fases  $\sigma$  e de Laves. As análises por microscopia eletrônica de transmissão mostraram a possível ocorrência da fase de Laves do tipo  $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb})$  nas condições de recozimento a 700°C e estiramento a 20%, mostrada nas Figuras [419 e 4.35]. No entanto, como já comentado, as análises realizadas em folhas finas apresentam suas limitações, e dificultando assim a caracterização desta fase, no entanto pode-se afirmar que as fases em questão são fases Laves ou fase  $\chi$ .

No tange à fase  $\sigma$ , sua precipitação é desfavorecida pela forte presença de Mo, em relação às fases de Laves e  $\chi$ , e pela presença de Nb, comparando-a com a precipitação da fase Z. Esta fase intermetálica não foi identificada em nenhuma das condições estudadas.

Por fim; devido ao baixíssimo teor de C, e às condições favoráveis de precipitação de nitretos e das fases intermetálicas acima discutidas, não houve nenhum tipo de empenho para se constatar a presença de carbonetos.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que a precipitação de fases acarreta no aumento de discordâncias, fazendo com que ocorra menor deformação plástica e aumentando a resistência mecânica, devido ao maior número de bloqueios de discordâncias. Também, a precipitação de fases intermetálicas provoca perda da resistência à corrosão e limite de escoamento.





# Conclusões

Serão apresentadas as principais conclusões referentes ao estudo da precipitação do aço ISO 5832-9, bem como algumas sugestões para realização de trabalhos futuros.

## 6.1 Principais Conclusões

1. Pares de discordâncias são gerados no material solubilizado após laminação à quente.
2. Os elevados teores de N e Nb originaram grandes quantidades de nitretos de nióbio precipitados em todas as faixas de temperatura de recozimento, 600-900°C.
3. Não ocorreu a precipitação da fase  $\sigma$  em virtude da precipitação preferencial de nitretos de nióbio e das fases Z e  $\chi$ , as quais têm sua precipitação ligada à presença de Mo e Nb.
4. A maior afinidade do Nb ao N, comparados ao Cr, resultou em pequenas quantidades de nitreto de cromo.
5. Todas as temperaturas de recozimento estudadas mostraram-se favoráveis à precipitação de fases intermetálicas.
6. O material apresentou uma alta taxa de encruamento, quando submetido à deformação plástica à frio, gerando grandes quantidades de discordâncias, acarretando, por conseguinte, num considerável aumento da dureza.
7. A técnica empregada permitiu verificar a presença das fases intermetálicas Z e  $\chi$ .

## 6.2 Recomendações para Trabalhos Futuros

1. Utilizar réplica de extração como técnica complementar para caracterização de precipitados.
2. Estudar criteriosamente a fase Z, utilizando outras técnicas de análise microestrutural, para detalhar sua precipitação nos aços inoxidáveis com elevado teor de nitrogênio.
3. Quantificar as fases e nitretos encontrados, verificando assim qual a influência da quantidade de determinado precipitado nas propriedades do material.
4. Estudar este material deformado à quente, simulando as condições forjamento à quente utilizadas durante a confecção das próteses.
5. Estudar ligas da classe ISO 5832-9 variando as porcentagens de N e Nb.





## Referências Bibliográficas

- ABUD, I.C., OLIVEIRA, M.V., RASTOS, S.M. Análise de falhas em implantes cirúrgicos. **1º Congresso da Alamet**, v. 2, p. 1046-1058, 1986.
- AIDAR, C.H. et al. Aço inoxidável austenítico com elevado teor de nitrogênio para utilização em implantes cirúrgicos. **Anais do 51º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais**, Porto Alegre/Brasil, 1996.
- ASTM STANDARD. **Standard specification fo stainless steel bar and wire for surgical implants (Speciao Quality)**. 1996. (F 138-86).
- ASTON, J.N. Guia básico de ortopedia e Traumatologia, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1981.
- BAIALUNA, V., BRITO, E.J., COELHO, I.V.A. Especificação de material para uma placa de auto compressão, Curso-UNICAMP, 1984.
- BEDDOES, J., BUCCI, K. The influence of surface condition on the localized corrosion of 316L stainless steel orthopaedic implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.10, p.389-394, 1999.
- BORDJI, K. et al. Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells. **Biomaterials**, v.17, n.5, p.491-500, 1996.
- CAHOON, J.R., HOLTE, R. N. Corrosion fatigue of surgical stainless steel in synthetic physiological solution. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.15, p.137-145, 1981.
- CIGADA, A. et al. Duplex stainless steels for osteosynthesis devices. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.23, p.1087-1085, 1989.
- CHENG, T.P. et al. Eletrochemical and corrosion behaviour of duplex stainless steels in Hank's solution. **Journal of Materials Science**. v.25, n.2A, p.936-943, 1990.



CHOHFI, M. et al. Prótese metal/metal: uma tendência? **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.32, n.10, p.760-766, 1997.

COOK, S.D. et al. The in vivo performance of 250 internal fixation devices: a follow-up study. **Biomaterials**, v.8, p.177-184, 1987.

CZERWINSKI, F. et al. A role of  $\delta$ -ferrite in edge-crack formation during hot-rolling of austenitic stainless steels. **Scripta Materialia**, v.37, n.8, p.1231-1235, 1997.

DAILY, R.B., HENDRY, A. The effect of nitrogen on the mechanical behaviour of cold-worked austenitic stainless steel rod. **Materials Science Forum**, v.318-320, p.427-436, 1999.

DANIELS, A.U. et al. Introduction and overview of arthroplasty. cap.5, p.211-231

DUCHEYNE, P., KOHN, D., SMITH, T.S. Fatigue proprieties of cast and heat treated Ti-GAL-4V alloy for anatomnic hip prostheses, **Biomaterials**, v. 6 May, p.223-227, 1987.

ENDO, K. et al. Corrosion resistance and biocompatibility of high nitrogen-bearing stainless steels. **Zairyo-to-Kankyo**, v.47, p570-576, 1998.

FRAKER, A.C., RUFF, A.W. Metallic surgical implants: state of art. **Journal of Metals**, p.22-28, 1977.

GENTIL, V. Heterogeneidades responsáveis por corrosão eletroquímica. In: Corrosão. 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara S.A., p.66, 1996.

GILLET, N. et al. The use of shot carbon fibre reinforced thermoplastic plates for fracture fixation, **Biomaterials**, Vol. 6 March, p. 113-120, 1985.

GIORDANI, E.J., GUIMARÃES, V.A. e FERREIRA, I. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. Trabalho apresentado no CONEM 2000, Natal, RN, 2000.



GOTMAN, I. Characteristics of metals used in implants. **Journal of Endourology**. v.11, n.6, p.383-389, 1997.

GUESMMAZ, M. et al. Sub-surface modifications induced by nitrogen ion implantation in stainless steel (316L). Correlation between microstructure and nanoindentation results. **Surface & Coatings Technology**, v.100, p.353-357, 1998.

GUIMARÃES, V.A. **Influência da microestrutura sobre as propriedades mecânicas e resistência à corrosão de um aço inoxidável ISO 5832-9 - utilizado na fabricação de implantes ortopédicos**. Campinas, 2001 - Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas.

HENCH, L.L. Introduction to Biomaterials, **Anales de Quimica**, Ed.93, p.S3-S5, 1997.

HOLM, H.C. et. al. Influence of annealing temperature on the microstruture and mechanical properties of a high nitrogen containing austenitic stainless steel. **Scripta Metallurgica**, v. 21, p. 513-518, 1987.

HUMPHREYS, C. Facing up to the Future of Materials Science and Technology, article published in **Journal Materials World**, April, 11-13, 2000.

IKEGAMI, Y., NEMOTO, R. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties of high-nitrogen containing Cr-Mn-Ni austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 36, n.7, p. 855-61, 1996.

ILOLA, R., HÄNNINEN, H., KAUPPI, T. Hot and cold rolling of high nitrogen Cr-Ni and Cr-Mn austenitic stainless steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.7(5), p.661-666, 1998.

INTERNATIONAL STANDARD. **Implants for surgery – Metallic materials. Part 9: Wrought high nitrogen stainless steel**. 1992. (ISO 5832-9).

JACK, D.H. and JACK, K.H. Structure of Z-Phase, NbCrN. p.790-792, 1972



JACOBS, J.J. et al. Corrosion of metals orthopaedic implants: current concepts review. **The Journal of Bone and Joint Surgery**, v.80-A, n.2, p.268-282, 1998.

JANOVEC, J. et al. Role of intergranular precipitation in the fracture behaviour of AISI316 austenitic stainless steel. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.38, n.1, p.53-59, 1999.

JARGELIUS-PETTERSSON, R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v.41, p.1639-1664, 1999.

KÄLLQVIST, J., ANDRÉN, H.O. Microanalysis of a stabilised austenitic stainless steel after long term ageing. **Materials Science and Engineering**, v.A270, p.27-32, 1999.

KESTENBACH, H.J., BOTTA FILHO, W.J. Microscopia eletrônica: transmissão e varredura, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, p.104, 1994.

KOBAYASHI, D.Y. **Efeito da fase sigma na resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex**. São Paulo, 1995, 189p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

LI, X. et al. Evolution of the microstructure of austenitic stainless steel nitrogen implanted at elevated temperatures. **Surface and Coatings Technology**, v.71, p. 175-181, 1995.

LI, X. et al. Cross-sectional transmission electron microscopy characterisation of plasma immersion ion implanted austenitic stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v.85, p. 28-36, 1996.

LILJAS, M., NILSSON, J.O. Development of commercial nitrogen-rich stainless steels. **Materials Science Forum**, v.318-320, p. 189-200, 1999.

LINDSTEDT, U. et al. Small fatigue cracks in an austenitic stainless steel. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v.21, p.85-98, 1998.



LIU, P. Relationships between microstructure and properties of stainless steel – a few working examples. **Materials Characterization**, v.44, p.413-424, 2000.

LLEWELLYN, D.T. Nitrogen in steels. **Ironmaking and steelmaking**, v.20, p.35-41, 1993.

LOPEZ, G.D. Biodeterioration and corrosion of metallic implants and prosthetic devices. **Medicina Buenos Aires**. v.53, n.3, p.260-274, 1993.

MACHADO, I.F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio**. São Paulo, 1999, 176p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MUDALI, U.K., PUJAR, M.G., DAYAL, R.K. Effects of laser surface melting on the pitting resistance of sensitized nitrogen-bearing type 316L stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.7(2), p.214-220, 1998.

MÜLLNER, P. et al. On the effect of nitrogen on the dislocation structure of austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v.A164, p.164-169, 1993.

MURR, L.E. et al. Effects of deformation (strain) and heat treatment on grain boundary sensitization and precipitation in austenitic stainless steels. **Materials Characterization**, v.24, p.135-138, 1997.

NYSTRÖM, M. et al. Influence of nitrogen and grain size on deformation behaviour of austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v.13, n.7, p.560-567, 1997.

ÖRNHAGEN, C. et al. Characterization of a nitrogen-rich austenitic stainless steel used for osteosynthesis devices. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.31, p.97-103, 1996.

PADILHA, A.F., GUEDES, L.C. **Aços inoxidáveis austeníticos – microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus Editora, 1994. p.170.



PELLETIER, H. et al. Effects of high energy nitrogen implantation on stainless steel microstructure. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.B148, p.824-829, 1999.

PIMENTA, F.C. Materiais para Implantes. Seminário do Curso Introdução aos Biomateriais, FEM/UNICAMP, 1989.

RAMAN, S.G.R., PADMANABHAN, K.A. Influence of martensite formation and grain size on room temperature low cycle fatigue behaviour of AISI 304LN austenitic stainless steel. **Materials Science and Technology**, v. 10, p. 614-20, 1994.

RAMIRES, I. et al. Pesquisas com materiais não ferrosos utilizados como biomateriais. In: **IX Seminário de Metais Não Ferrosos**. São Paulo, Anais ABM, p.59-70, 1996.

RATNER, B. (Edit.), **Biomaterials Science**, Academic Press, 1996.

RIMNAC, C.M. et al. Failure of orthopedic implants: three case histories. **Materials Characterization**, v.26, n.4, p.201-209, 1991.

ROMU, J., HÄNNINEN, H. Effect of nitrogen content on precipitation during isothermal annealing of P/M high nitrogen austenitic stainless steels. **Materials Science Forum**, v.318-320, p.673-680, 1999.

SHANKAR, P. et al. Effect of thermal aging on the room temperature tensile properties of AISI type 316LN stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**, v.264, p.29-34, 1999.

SILVA JÚNIOR, W. C. **Estudo de um aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio para utilização em implantes cirúrgicos**. São Paulo, 2000, 98p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

SIVAKUMAR, M., RAJESWARI, S. Investigation on biomechanically induced fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant device. **Journal of Materials Science Letters**, v.12, p.145-148, 1993.



SIVAKUMAR, M. et al. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: fatigue failure due to improper fixation of a compression bone plate. **Journal of Materials Science Letters**, v.13, p.142-145, 1994.

SIVAKUMAR, M., RAJESWARI, S. Corrosion induced failure of stainless steel orthopaedic implant device. **Steel Research**, v.66, n.1, p.35-38, 1995.

SIVAKUMAR, M. et al. Investigation of failures in stainless steel orthopaedic implant devices: pit-induced fatigue crack. **Journal of Materials Science Letters**, v.14, p.148-51, 1995.

SLOTEN, J.V. et al. Materials selection and desing for orthopaedic implants with improved long-term performance. **Biomaterials**, v.19, p.1455-1459, 1998.

SMETHURST, E.A. New stainless steel alloy for surgical implants compared to 316S12. **Biomateriais**, v.2, p.116-119, 1981.

SOUZA, S.A. Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1984.

SPEIDEL, M.O., PEDRAZZOLI, R.M. High nitrogen stainless steels in chloride solutions. **Materials Performance**, v.31, n.9, p.59-61, Sep. 1992.

STEIN, G., MENZEL, J. Nitrogen alloyed – a new generation of materials with extraordinary properties. **International Journal of Materials and Products Technology**, v. 10, n.3-6, p.290-302, 1995.

STEINEMANN, S.G. Metal implants and surface reactions, v.27, suppl.3, p.s-c16-22, 1996.

SUCRE, Y.R. et al. Mechanical properties of austenitic stainless steel single crystals: influence of nitrogen and hydrogen content. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.31A, p.153-161, 2000.



SUNDARARAMAN, D. et al. Electron microscopic study of  $\text{Cr}_2\text{N}$  formation in thermally aged 316LN austenitic stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials**, v.27A, p.1175-1186, 1996.

SUNDEVALL, J. et al. Applications of nitrogen-alloyed stainless steels. **Materials Science Forum**, v.318-320, p.181-186, 1999.

TAIRA, M., LAUTENSCHLAGER, E.P. In vitro corrosion fatigue of 316 L cold worked stainless steel, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.26, p.1131-1139, 1992.

USTINOVSHIKOV, Y. et al. Microstructure and properties of the high-nitrogen Fe-Cr austenite. **Materials Science and Engineering**, v.A262, p.82-87, 1999.

VOGT, J.B. Hydrogen-induced phase transformation in a high nitrogen austenitic stainless steel. **Corrosion Science**, v.41, p.519-528, 1999.

WILIANS, D.F. Definitions in biomaterials – progress in biomedical engineering. Elsevier, v.4, cap.1, 1987.

WHITE, W.E., LE MAY, I. Metallographic observations on the formation and occurrence of ferrite, sigma phase, and carbides in austenitic stainless steels. **Metallography**, v.3, p.35-50, 1970.





**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**Câmpus de Ilha Solteira**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica**  
**Av. Brasil Centro, 56**  
**15385-000 Ilha Solteira - SP**  
**[www.dem.feis.unesp.br](http://www.dem.feis.unesp.br)**

