



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MICROESTRUTUTRAL E MECÂNICA DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS ASTM F138 E ABNT NBR ISO 5832-9 USADOS NA
FABRICAÇÃO DE PRÓTESES DE QUADRIL

Sérgio Vitor Britto Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Jorge Arturo Hinostroza Medina

Rio de Janeiro

Março de 2019

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MICROESTRUTUTRAL E MECÂNICA DOS
AÇOS INOXIDÁVEIS ASTM F138 E ABNT NBR ISO 5832-9 USADOS NA
FABRICAÇÃO DE PRÓTESES DE QUADRIL

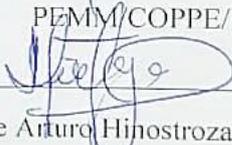
Sérgio Vitor Britto Santos

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

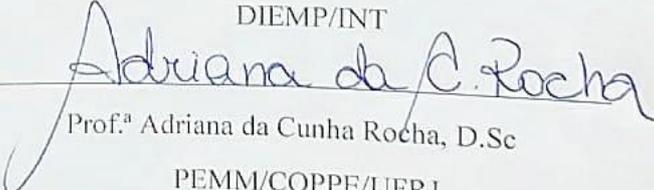
Examinada por:



Prof. Leonardo Sales Araújo, D.Sc.
PEMM/COPPE/UFRJ



Eng. Jorge Arturo Hinojosa Medina, D.Sc.
DIEMP/INT



Prof.ª Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.
PEMM/COPPE/UFRJ



Eng. Cláudio Teodoro dos Santos, D.Sc.
DIEMP/INT

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO de 2019

Santos, Sérgio Vitor Britto

Caracterização química, microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis ASTM F138 e ABNT NBR ISO 5832-9 usados na fabricação de próteses de quadril/ Sérgio Vitor Britto Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2019.

IX, 71 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Jorge Arturo Hinostraza Medina

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 67-71.

1. ASTM F138. 2. ISO 5832-9. 3. Próteses de quadril. I. Araújo, Leonardo Sales *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III. Caracterização química, microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis ASTM F138 e ABNT NBR ISO 5832-9 usados na fabricação de próteses de quadril.

Dedico este trabalho a Deus,
aos meus pais Sérgio e Lilian,
ao meu irmão Raphael e
a minha amada Gabrielle Albuquerque.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo.

Aos meus pais, Sérgio e Lilian, meu irmão, Raphael, e minha amada, Gabrielle Albuquerque, por todo amor, carinho, apoio, conversa e motivação.

Aos meus sogros, Márcio e Andrea, por todo carinho, acolhimento, conversa, incentivo e apoio sempre.

Ao meu orientador no INT, Jorge, pelos ensinamentos, compreensão, paciência e ajuda durante toda a pesquisa. Por ter me aceito no DIEMP - INT.

Ao professor e orientador, Leonardo, por ter aceitado o projeto e ter me ajudado em tudo.

Ao Claudio, por toda a ajuda, e também ter me aceitado no INT.

Ao Robson, por todo ensinamento, ajuda nos experimentos, experiência passada e simpatia.

Ao Arthur, pela paciência e ensinamentos.

Ao Maurício, pela ajuda e confiança.

Aos queridos amigos da Metalmat, Frederico, Gabriela e Rodrigo por toda companhia e amizade durante esses cinco anos.

Ao Wellington, pela ajuda na preparação das amostras para ensaio de tração.

Ao Laboratório de Análises Químicas, em realizar os testes.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica, pelo trabalho na obtenção das imagens.

Aos professores da Engenharia Metalúrgica e Engenharia de Materiais, por todo conhecimento transmitido.

A todos do INT, que fazem desse Instituto um ambiente fantástico para trabalhar.

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/POLI/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais

Caracterização Química, Microestrutural E Mecânica Dos Aços Inoxidáveis ASTM F138 E ABNT NBR ISO 5832-9 Usados Na Fabricação De Próteses De Quadril

Sérgio Vitor Britto Santos

Março/2019

Orientadores: Leonardo Sales Araújo

Jorge Arturo Hinostroza Medina

Curso: Engenharia de Materiais

A motivação precípua deste trabalho é avaliar o comportamento de duas ligas de aço inoxidável submetidas a determinados tratamentos térmicos, usando como base comparativa, o resultado da análise das ligas na condição recebida da indústria, de forma a identificar mudanças na microestrutura que comprometam ou aperfeiçoem as propriedades do material. As informações geradas nesse estudo podem ser usadas como parâmetros de temperatura e tempo para tratamentos à quente que possam vir a ser utilizados nesses materiais, como operações de laminação à quente, envelhecimento e forjamento. Os dois materiais estudados são os aços inoxidáveis normas ASTM F 138 e NBR ISO 5832-9, que são utilizados como matéria prima para a fabricação de próteses de quadril. Para compreender a microestrutura e a relação da temperatura de envelhecimento com a formação de outras fases, foram utilizadas simulações de resfriamento do software ThermoCalc. A avaliação microestrutural foi realizada no microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura, análise química dos elementos, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X. Para a caracterização mecânica, foi realizado o teste de dureza Vickers HV10. As simulações de resfriamento dos aços estudados se mostraram eficientes para prever a possível formação de fases na microestrutura. Viu-se que a fase Z, no aço ISO 5832-9, não teve marcante atuação como inibidor do crescimento de grão. Em ambos os aços, o tratamento a 1100°C promoveu intenso crescimento de grão e redução na dureza; já para tratamentos térmicos nas temperaturas de 650°C, 800°C e 950°C, não houve significativo crescimento de grão. Considera-se a possibilidade de formação de carbonetos $M_{23}C_6$ para tempos prolongados nessas temperaturas; para o aço ISO 5832-9, ainda há a possibilidade de formação de fase Z nos contornos de grão.

Palavras-chave: ASTM F138, ISO 5832-9, próteses de quadril, caracterização microestrutural.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

Chemical, Microstructural and Mechanical Characterization of ASTM F138 and ISO 5832-9 Stainless Steels Used in the Manufacture of Hip Prostheses

Sérgio Vitor Britto Santos

March/2019

Advisors: Leonardo Sales Araújo

Jorge Arturo Hinostroza Medina

Course: Materials Engineering

The main motivation of this work is to evaluate the behavior of two stainless steel alloys subjected to certain heat treatments, using as a comparative basis the results of the analysis of the same alloys received from the industry, in order to identify changes in the microstructure that could compromise or improve the properties of the material. The data generated in this study can be used as temperature and time parameters for hot treatments that may be used in these materials, such as hot rolling, aging and forging operations. The two materials studied are stainless steel standards ASTM F 138 and ISO 5832-9, which are commonly used as raw material to produce hip prostheses. In order to understand the microstructure and aging temperature relationship with the formation of other phases, simulations of cooling on the software ThermoCalc. The microstructural evaluation was carried out under an optical microscope, scanning electron microscope, chemical element analysis, dispersive energy spectrometer and X-ray diffraction. Hardness Vickers HV10 tests were performed to evaluate the mechanical properties. The simulations were efficient to predict possible formation of phases in the microstructure. It was observed that Z-phase in the ISO 5832-9 steel did not have a strong performance as a grain growth inhibitor. In both steels, the treatment at 1100 °C promoted intense grain growth and reduction in hardness. On thermal treatments at temperatures of 650 °C, 800 °C and 950 °C, there was no significant grain growth. The possibility of formation of $M_{23}C_6$ carbides is considered for long periods at these temperatures; for ISO 5832-9 steel, there is still the possibility of Z-phase formation in grain contours.

Keywords: ASTM F138, ISO 5832-9, hip prosthesis, microstructural characterization.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Próteses de Quadril	3
2.2. Componentes e Estrutura do Implante	6
2.3. Cuidados Especiais Sobre as Próteses e Utilização	8
2.4. Termodinâmica Computacional: Software Thermo-Calc	9
2.5. Aço Inoxidável Norma ASTM F138	12
2.6. Aço Inoxidável Norma ABNT NBR ISO 5832-9	14
2.7. Microestrutura dos Aços: Possíveis Fases Presentes e Mecanismos de Endurecimento	15
2.7.1. Carbonetos $M_{23}C_6$	15
2.7.2. Fase Sigma, Chi, Laves e HCP	16
2.7.3. Fase Z	18
2.7.4. ASTM F138: Mecanismos de Endurecimento e a Resistência à Corrosão	20
2.7.5. ISO 5832-9: Mecanismos de Endurecimento e a Resistência à Corrosão	20
2.8. Processamento das Ligas Industriais	22
3. Materiais e Métodos Experimentais	24
3.1. Materiais	24
3.2. Métodos Experimentais	26
3.2.1. Análise Química	26
3.2.2. Corte e Preparação Metalográfica	26
3.2.3. Determinação do Teor de Inclusões	30
3.2.4. Determinação do Tamanho de Grão	31
3.2.6. Ensaio de Tração	33
3.2.7. Ensaio de Dureza Vickers	34
4. Resultados e Discussão	35
4.1. Análise Química	35
4.2. Teor de Inclusões	36
4.3. Resultados das Amostras ‘como Recebido’	37
4.3.1. Tamanho de Grão	37
4.3.2. Análise por Difração de Raios X	39

4.3.3. Microscopia Óptica, Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva	40
4.3.4. Ensaio de Tração.....	45
4.3.5. Ensaio de Dureza Vickers.....	47
4.4. Resultados nas Amostras com Tratamento Térmico.....	49
4.4.1. Tamanho de Grão	49
4.4.2. Análise por Difração de Raios X	53
4.4.3. Microscopia Óptica, Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva	54
4.4.4. Ensaio de Dureza Vickers.....	62
5. Conclusões	65
6. Sugestões para Trabalhos Futuros	66
7. Referências Bibliográficas	67

1. Introdução

Com o avanço da tecnologia e da medicina a expectativa de vida média da população aumentou. Como consequência disso, novos problemas de saúde, que antes ocorriam em menor escala e apenas nas idades mais avançadas, se tornaram frequentes. Um dos principais está relacionado ao tecido ósseo, cuja estrutura já não possui mais a mesma capacidade de regeneração e está enfraquecido (FREIRE; ARAGÃO, 2004). Dessa forma, o número de implantes para substituição de ossos deve acompanhar o crescimento da expectativa de vida dos últimos anos, aliando a uma necessidade de se expandir o tempo de vida útil desse material. A exigência tecnológica é que o material suporte maiores cargas por maior tempo, tenha menos falhas de biocompatibilidade e necessite de menos ou nenhuma manutenção durante o tratamento.

Soluções que utilizam novos materiais e novas ligas surgem a cada dia, como exemplo podemos citar as recentes ligas cromo-cobalto e ligas de titânio (SIMIONI, 2012). Contudo, nem sempre é fácil estabelecer uma conexão estável com o mercado de próteses, haja vista que fatores como produção, dificuldade na confecção/conformação, diferenças no tratamento térmico e preço são variáveis importantes e decisivas na escolha do material. Podemos citar, como exemplo, próteses fornecidas pelo serviço público de saúde no Brasil, onde muitas são produzidas em aços inoxidáveis da família 316L. Em muitos países, como a Inglaterra, Estados Unidos, Canadá e Austrália há recomendações contra o uso de próteses metal-metal, conquanto aqui, os implantes de aço inoxidável deste tipo sejam vastamente oferecidos normalmente (FOOD AND DRUGS ADMINISTRATION, 2017). Essas próteses metal-metal são aquelas onde a cabeça e a cápsula interna colocada no quadril (acetábulo) são feitos de aço.

A motivação precípua deste trabalho é avaliar o comportamento de duas ligas de aço inoxidável submetidas a determinados tratamentos térmicos, usando como base comparativa, o resultado da análise das ligas na condição recebida da indústria, de forma a identificar mudanças na microestrutura que comprometam ou aperfeiçoem as propriedades do material. As informações geradas nesse estudo podem ser usadas como parâmetros de temperatura e tempo para tratamentos à quente que possam vir a ser utilizados nesses materiais, como operações de laminação à quente, envelhecimento e forjamento.

Os dois materiais estudados são os aços inoxidáveis normas ASTM F138 (2013) e NBR ISO 5832-9 (2008), que são utilizados como matéria prima para a fabricação de próteses de quadril. Para compreender a estrutura da prótese e a microestrutura (tamanho de grão, teor de inclusões, precipitados, estrutura cristalina, defeitos) e a relação da temperatura de envelhecimento com a formação de outras fases, foram utilizadas simulações de resfriamento do software Thermo-Calc. A avaliação microestrutural foi realizada no microscópio óptico, microscópio eletrônico de varredura, análise química dos elementos, espectroscopia de energia dispersiva e difração de raios X.

A fase Z, no aço ISO 5832-9, não teve marcante atuação como inibidor do crescimento de grão. Em ambos os aços, o tratamento a 1100°C promoveu intenso crescimento de grão e redução na dureza, já para tratamentos térmicos nas temperaturas de 650°C, 800°C e 950°C, não houve significativo crescimento de grão. Considera-se a possibilidade de formação de carbonetos $M_{23}C_6$, as quais podem ocorrer para tempos prolongados nessas temperaturas; para o aço ISO 5832-9, ainda há a possibilidade de formação de fase Z e fase HCP nos contornos de grão.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Próteses de Quadril

Desde o século XIX surgiram as primeiras descobertas nos estudos sobre a viabilidade de implantar elementos no organismo humano, com experiências inicialmente feitas em animais com a inserção de fios metálicos. Apenas com o avanço da sociedade e após as guerras pôde ser conduzido um estudo mais aprofundado sobre esta possibilidade, decorrente do interesse em minimizar os danos causados pelas batalhas, intensificando assim, as pesquisas de biomateriais, objetivando a fabricação de implantes (CHAVES, 2001).

O termo “prótese” deriva do grego *pros* (em lugar de) e *tithemi* (colocar), isto é, “para colocar em lugar de”. Ao relacionar com o termo implante, percebe-se a semelhança dos seus significados, no qual implante assim como prótese são peças usadas para substituir partes do corpo, seja internamente ou externamente (DEMAI, 2006).

Segundo Silveira *et al.* (2004), a definição de biomateriais: “qualquer substância, exceto os medicamentos, que pode ser usada por qualquer período de tempo como parte de um sistema que objetive o tratamento ou a reposição de qualquer tecido, órgão ou função do corpo”. Webster (1998) cita em seu estudo a definição do *Food and Drug Administration (FDA)* sobre biomateriais implantáveis, como sendo os “produtos que são inseridos em cavidades do corpo, natural ou cirurgicamente criadas, e que são projetados para permanecer dias ou mais no paciente”. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) deve registrar o produto, avaliando o risco trazido pelo mesmo e autorizar a comercialização no país. Em relação aos biomateriais, a ANVISA, como órgão competente, pode assim deliberar quais implantes serão classificados como substituição

definitiva, ou seja, “implantes permanentes” (BRASIL, 2008). A Figura 1, abaixo, mostra algumas das principais substituições ósseas por implantes no corpo humano.

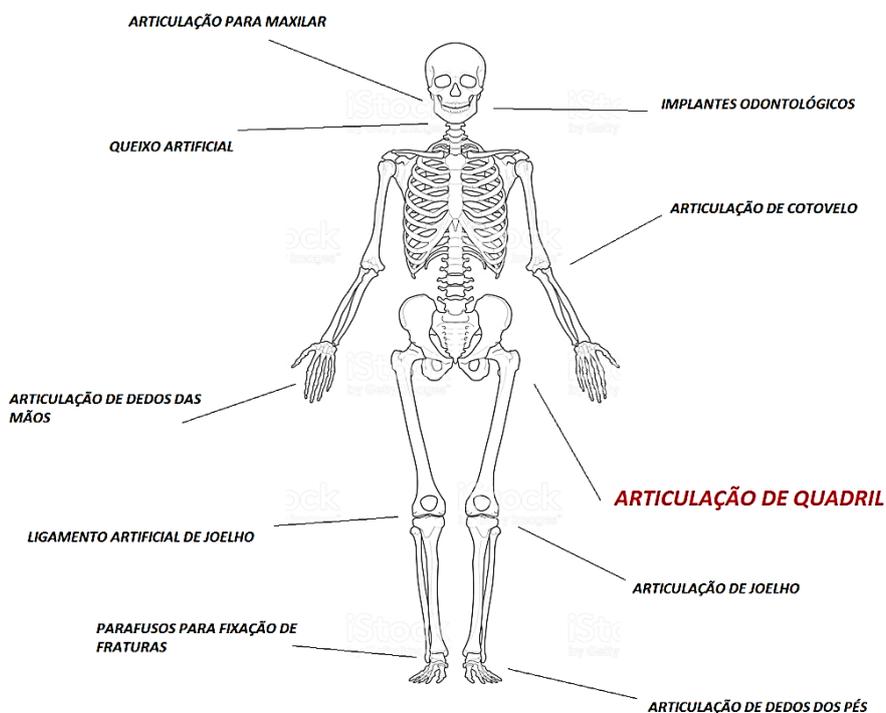


Figura 1: Mapa de próteses pelo corpo humano.

Como já mencionado, foram abordadas nesse estudo, especificamente, as próteses de quadril, abrangendo assim as propriedades necessárias para este tipo de uso bem como as características principais e fundamentais na escolha do material.

O aperfeiçoamento dos materiais utilizados para fabricação de implantes foi uma medida constante ao longo do tempo. Por empirismo via-se que certos materiais não reagiam muito bem no corpo ou não possuíam resistência mecânica suficiente para todo o tempo de vida (CHAVES, 2001). Com o avançar do tempo, os estudos dos materiais puderam explicar física e quimicamente a interação com o organismo, bem como os motivos das falhas verificadas no passado.

A cirurgia para implantação da prótese de quadril se chama Artroplastia, existindo vários tipos que diferem-se na técnica empregada pelo cirurgião. A definição da técnica é decidida pela equipe médica, dependendo das características do paciente e do material utilizado no implante. Entretanto, conforme apontado por Cohen (2007), a Artroplastia apresenta possíveis complicações, assim como todo e qualquer procedimento cirúrgico, tendo como exemplos de tais complicações a infecção, fenômenos tromboembólicos, lesões neurológicas, instabilidade e fraturas.

A qualidade do material que compõe os implantes se relaciona diretamente com os diferentes tipos de complicações acima descritas, logo, podemos pensar quais seriam os requisitos necessários para uma boa saúde com o uso da prótese ortopédica? Na Tabela 1, abaixo, temos os principais fatores interligados às falhas e suas origens (AZEVEDO; HIPPERT Jr., 2002).

Tabela 1: Principais erros associados aos implantes.

Erro no Projeto do Implante	Seção transversal inadequada, esforços cíclicos associados à fadiga em regiões de alta concentração de tensões.
Erro na Fabricação do implante	Defeitos micro e macro no implante; acabamento e falta de precisão; tamanho de grão muito grande.
Erro na Seleção do material	Material não adequado; sensibilidade do paciente.
Erro no Procedimento Cirúrgico	Riscos, entalhes e deformação na cirurgia; procedimento de inserção inadequado; tipo errado de Artroplastia.
Erro no Uso (Paciente)	Não adequação e obediência às restrições impostas com o uso do implante.

Alguns aspectos físicos, mecânicos e químicos:

Resistência – A resistência mecânica e ao desgaste são aspectos imprescindíveis e, além disso, deve-se garantir o pleno funcionamento durante seu tempo de vida útil. É importante também que a maior resistência mecânica esteja presente no implante no que se refere ao seu elemento estrutural e de suporte. Na região onde pode haver maior desgaste é recomendável que se utilize um material com elevada dureza. Ocorre uma perda de material devido a abrasão pelo movimento contínuo, dessa forma a corrosão-fadiga é um elemento recorrente (SIMIONI, 2012).

Biocompatibilidade – Este aspecto é fundamental para a saúde do paciente, pois é fundamental uma interação adequada com os tecidos vivos criando uma boa interface implante/tecido ósseo. O não cumprimento desses quesitos de biocompatibilidade acarretará na inflamação dos tecidos ao redor e baixa aderência local, podendo assim o conjunto prótese/osso não suportar os esforços mecânicos diários do paciente (TADDEI, 2007).

Bioestabilidade – O organismo humano é considerado agressivo a ligas metálicas devido aos fluidos corporais, eletrólitos, pH em torno de 7,6 e umidade elevadíssima com temperatura média de 36,5°C. Uma condição de boa bioestabilidade do material permite, portanto, que o implante se mantenha estável química e fisicamente durante o período de vida útil (ALVES; STAINER *et al.*, 2004).

2.2. Componentes e Estrutura do Implante

A estrutura dos implantes de quadril é geralmente formada por quatro partes principais. A haste do fêmur, a cabeça do fêmur, a camada plástica e o componente acetabular. No presente trabalho não será considerado o mérito do tipo de Artroplastia, a qual é definida pelo cirurgião, a qual direciona quais componentes de implante irá se

utilizar (exemplo: Artroplastia parcial ou total). Na Figura 2, podemos ver a estrutura e o encaixe da prótese no quadril humano.

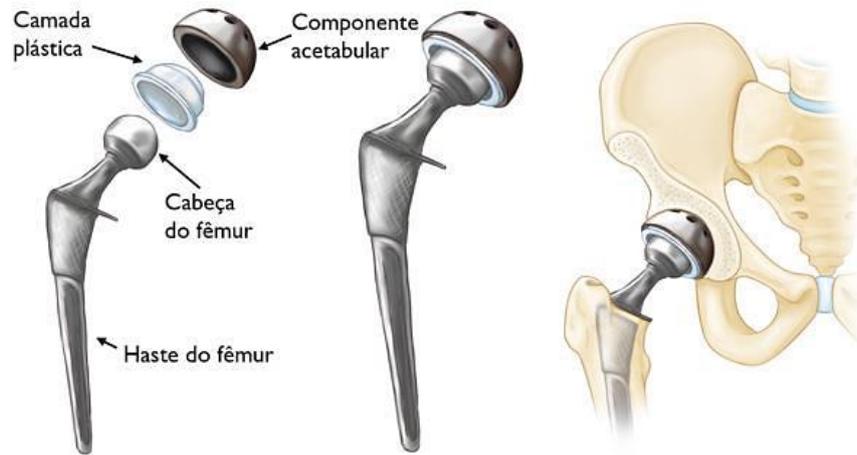


Figura 2: Prótese de quadril (FONTE: <https://orthoinfo.aaos.org/pt/treatment/artroplastia-total-de-quadril-total-hip-replacement/>).

Haste femural – Componente que deve possuir mais resistência mecânica, ele deve suportar a carga do peso corporal além do momento imposto ao caminhar. Além disso é necessária uma preparação superficial do material antes da realização da cirurgia para garantir uma boa fixação óssea.

Cabeça femural – A cabeça deve ter boa resistência mecânica e excelente dureza, pois essa região sofrerá com atrito constante ao longo do tempo de vida do implante.

Camada plástica ou *liner* – Essa camada plástica é geralmente produzida de polietileno de altíssima densidade, *ultra high molecular weight polyethylene*, UHMWPE, que possui cadeias extremamente longas. Possui uma alta resistência a impactos e coeficiente de fricção muito baixo, tendo também uma alta resistência à abrasão.

Componente acetabular ou acetábulo – Da mesma forma que a cabeça deve possuir boa resistência mecânica e boa dureza, pois também sofrerá com fricção durante todo tempo de uso (SIMIONI, 2012).

2.3. Cuidados Especiais Sobre as Próteses e Utilização

Os cuidados para uma pessoa que possui um implante, principalmente o implante de quadril, devem ser redobrados. Por razões óbvias como: a fragilidade local, a própria natureza do corpo humano que foi alterada, a não perfeita substituição em relação a um tecido natural, etc. Porém alguns cuidados com o material em si são fundamentais para prolongar o tempo de vida da prótese. A integridade do material destinado a produção deve ser sempre verificada, pois quaisquer riscos ocasionados na superfície pode danificar sua peça (BARROS; CAMBRUZZI *et al.*, 2017).

Naturalmente, é formada uma camada de óxido de cromo na superfície do aço inoxidável e essa camada possui propriedades como: alta resistividade elétrica, uma boa aderência, baixa solubilidade e pequena porosidade. Dessa maneira essa camada de óxido tem um papel fundamental na proteção do material virgem na parte interna. Para manter a integridade do material é crucial que este filme seja mantido intacto sem riscos ou trincas. Quando essa camada é rompida, quantidades maiores de íons Cr e Ni são liberadas no organismo, podendo causar efeitos tóxicos locais e sistêmicos (CROOKES, 2007).

Além disso, um pequeno risco pode ser um local para nucleação de trincas, que são agravadas por corrosão localizada devido ao ambiente interno do corpo humano, que é considerado agressivo para esses materiais. Dessa forma a vida em fadiga diminui abruptamente podendo ocorrer falhas mecânicas graves antes do prazo de vida útil estimado do implante. Devido a isso é necessário que haja uma alta capacidade de

repassivação da camada de óxido de cromo, nesse aspecto o elemento molibdênio na composição do aço inoxidável atua sinergicamente ao cromo na passivação, pois esse atua na adsorção e na transferência de elétrons no aumento do número de oxidação do elemento cromo (zero para três positivo, ou seja, perda de elétrons do cromo). Na Figura 3, podemos ver uma descrição simples da destruição e reconstrução da camada natural de passivação do óxido de cromo nos aços inoxidáveis (DARYL L. ROLL, 2014).

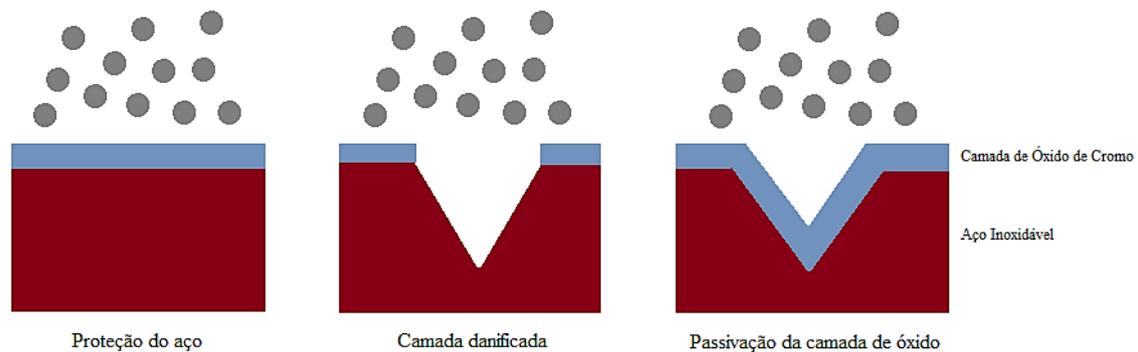


Figura 3: Ilustração simplificada do rompimento e reconstrução da camada de passivação no aço inoxidável.

2.4. Termodinâmica Computacional: Software Thermo-Calc

Essa área se desenvolveu muito a ponto de permitir que os princípios básicos de termodinâmica fossem aplicados com maior precisão e repetibilidade a sistemas multicomponentes e multifásicos. Em termodinâmica computacional (TC), a modelagem é descrita com base em funções termodinâmicas. Essas podem ser extrapoladas além do estado de equilíbrio estável e assim fornecerem relevantes informações sobre possíveis condições metaestáveis de equilíbrio. Os parâmetros de ajuste do programa são otimizados através de dados experimentais e modelos teóricos. Assim, como a fidedignidade dos dados depende da precisão dos dados experimentais, novas pesquisas

e novos resultados são de suma importância para a atualização desses modelos (MAGALHÃES, 2010).

Dentre os softwares de TC, diversos deles necessitam de informações termodinâmicas como, por exemplo, o calor específico, o coeficiente de calor latente, a atividade, a entalpia, a pressão de vapor e muitos outros. Esses dados podem ser adquiridos por outros métodos e outras fontes que possam complementar o estudo em que se deseja conhecer um modelo computacional do objeto em questão. Pode ocorrer, em alguns casos, diferenças entre os resultados de um programa para outro. Isso pode estar relacionado a uma diferenciação na abordagem ou na utilização dos conteúdos de informação termodinâmica (LUKAS; FRIES *et al.*, 2007).

O software utilizado no presente trabalho foi o Thermo-Calc®, que é baseado na minimização da energia livre de Gibbs. Foi utilizado o banco de dados TCFE8. Este programa é, em geral, recomendado para todos os tipos de cálculos termodinâmicos, simulação do diagrama de fases, cálculos de transformação de fases, diagramas de resfriamento e avaliações termodinâmicas. Essas simulações são feitas através do emprego de sub-rotinas baseadas no método dos mínimos quadrados que realiza a minimização das funções e parâmetros de energia livre de Gibbs das fases e componentes de um sistema que esteja em equilíbrio ou não, de qualquer ordem. (COSTA E SILVA, 2001). Este software foi desenvolvido para sistemas com fases não ideais, e é possível a sua utilização por meio de diversos bancos de dados termodinâmicos para diversos tipos de materiais (ANDERSSON; HELANDER *et al.*, 2002).

Num sistema termodinâmico com grande número de variáveis e componentes é difícil determinar o comportamento utilizando os diagramas tradicionais previstos na literatura, além disso, na indústria comercial é normal se deparar com situações que

envolvem mais de quatro componentes. Dessa maneira, é possível perceber a grande vantagem do uso desse software. Outra vantagem marcante é a redução no número de experimentos, do custo envolvido e do tempo, na pesquisa e desenvolvimento de novas ligas (NEVES, 2016).

De acordo com o site do Thermo-Calc®, listam-se suas principais funcionalidades:

- Diagramas de Fases (binário, ternário, isothermal, até cinco variáveis independentes).
- Diagrama de Propriedades (fração de fases, energia de Gibbs, entalpia, volume, etc.). Até 40 componentes.
- Propriedades Termodinâmicas de substâncias puras, compostos e soluções sólidas.
- Propriedades termodinâmicas de reações químicas.
- Pressão parcial de gases, potencial químico de espécies, até 1000 espécies.
- Equilíbrio, equilíbrio metaestável, para-equilíbrio.
- Formação de óxidos na superfície de aços.
- Sinterização, combustão, refusão, incineração.
- Formação de filmes finos.

Os algoritmos de minimização local utilizados trabalham com equações e imposição de algumas condições iniciais. São fixadas a pressão, temperatura, composição e dimensões do sistema. Com base nisso o algoritmo procura a condição de igualdade dos

potenciais químicos para as possíveis fases e calcula o menor delta de Gibbs do sistema. (NEVES, 2016 *apud* KATTNER, 1997).

Tais algoritmos possuem um grande ponto positivo em se exigir pouco tempo de processamento. É necessário, contudo, que as derivadas, imprescindíveis ao cálculo do potencial químico do componente i na fase \emptyset , estejam incluídas na descrição das energias livre das fases. Nos sistemas de metais e ligas, por exemplo, acontece geralmente isto, na qual a descrição é baseada em expansões polinomiais do calor específico à pressão constante (C_p) (NEVES, 2016).

No presente trabalho foram realizadas simulações através dos gráficos de resfriamento, as quais são capazes de prever o comportamento da formação ou extinção de fases durante a solidificação da liga. É importante lembrar que nessa modalidade o tempo não entra em questão, ou seja, podemos assumir que a formação de algumas fases pode não ocorrer devido a não exposição à determinada temperatura pelo tempo necessário. Assim é possível dizer que as fases que ocorrerem na simulação são passíveis de existência, mas não necessariamente irão se formar na realidade.

O procedimento para a obtenção dos resultados desta simulação de resfriamento consiste em inserir as porcentagens de cada elemento na interface do Thermo-Calc. Dessa maneira ocorre o processamento desses dados pelo software e é fornecido o gráfico Fração de massa por Temperatura. Nesse gráfico é possível ver as transições de fases e as temperaturas que estas ocorrem (ALVES, 2016).

2.5. Aço Inoxidável Norma ASTM F138

Diante da necessidade de melhoria dos aços AISI 316L para aplicação em implantes cirúrgicos, foram desenvolvidos os aços conforme normas ISO 5832-1 (ABNT

NBR ISO 5832-1) ou ASTM F138, e ASTM F139, também designados como aços 316LVM (*low-carbon e vacuum-melting*).

O aço ASTM F138, 18Cromo-14Níquel-2,5Molibdênio é um aço inoxidável austenítico com baixo teor de carbono na família dos aços 316L. Essa família de aços apresenta uma considerável faixa de ajuste das concentrações dos elementos químicos, de tal forma que essa mudança pode se adequar a diferentes normas como o próprio ASTM F 138 ou, conforme será abordado a seguir, o aço ISO 5832-9 (BUSS; DONATH *et al.*, 2011).

Sobre o aço ASTM F138, ele é tradicionalmente utilizado em aplicações médicas, como matéria prima para a fabricação de implantes. Possui boa resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Apesar de ter uma biocompatibilidade aceitável, ainda possui certo potencial alergênico, pois sua composição possui níquel e cromo, sendo liberados principalmente nas camadas naturais de passivação do aço como, por exemplo, óxido de cromo (Cr_2O_3). Essas camadas, quando rompidas, liberam esses íons no tecido local e na corrente sanguínea (CROOKES, 2007).

De acordo com a norma ASTM F138, sua microestrutura deve ser homogênea a fim de alcançar mais elevada resistência à corrosão e à fadiga, além disso, este material deve possuir uma estrutura austenítica com grãos finos e de tamanho uniforme, livre de ferrita, reduzida presença de inclusões e passar em testes de susceptibilidade à corrosão intergranular (OLIVEIRA, 2013). A estrutura austenítica é desejável devido às propriedades magnéticas da estrutura ferrítica (cúbica de corpo centrado), que trariam problemas práticos no dia a dia do paciente.

Tabela 2: Composição química nominal do aço ASTM F138 segundo sua norma.

Elementos	Composição % (M/M)
Carbono	0,030 máx.
Silício	0,75 máx.
Manganês	2,00 máx.
Níquel	13,00 a 15,00
Cromo	17,00 a 19,00
Molibdênio	2,25 a 3,00
Nióbio	-
Enxofre	0,010 máx.
Fósforo	0,025 máx.
Cobre	0,50 máx.
Nitrogênio	0,10 máx.
Boro	-
Ferro	balanço

2.6. Aço Inoxidável Norma ABNT NBR ISO 5832-9

Mais à frente, na mesma linha do tempo dos aços que deram origem ao ASTM F138, o aço ISO 5832-9 foi desenvolvido com base na elevação do teor de nitrogênio em substituição ao níquel, além da adição do elemento nióbio à liga. Este elemento é adicionado por possuir forte afinidade pelo carbono, reduzindo a possibilidade de sensitização. Este material é recomendado para fabricação de implantes cirúrgicos conforme as normas técnicas ISO 5832-9 (ABNT NBR ISO 5832-9) e ASTM F1586.

Com um alto teor de nitrogênio como estabilizador de fase γ austenítica, esse aço possui melhores propriedades de resistência à corrosão, resistência mecânica e maior dureza, quando comparado ao ASTM F138. Porém, num contexto geral ambos devem possuir estrutura austenítica com grãos pequenos e de tamanho uniforme, livre de ferrita e possuir reduzida presença de inclusões. Este aço é recomendado para as aplicações que

trabalham com carregamentos mais severos e por longos períodos de permanência no interior do organismo humano (GIORDANI; GUIMARÃES *et al.*, 2004).

Tabela 3: Composição química do aço ISO 5832-9 segundo sua norma.

Elementos	Composição % (M/M)
Carbono	0,08 máx.
Silício	0,75 máx.
Manganês	2,00 a 4,25
Níquel	9,0 a 11,0
Cromo	19,5 a 22,0
Molibdênio	2,0 a 3,0
Nióbio	0,25 a 0,80
Enxofre	0,01 máx.
Fósforo	0,025 máx.
Cobre	0,25 máx.
Nitrogênio	0,25 a 0,50
Boro	-
Ferro	balanço

2.7. Microestrutura dos Aços: Possíveis Fases Presentes e Mecanismos de Endurecimento

2.7.1. Carbonetos $M_{23}C_6$

São em geral compostos de carbono com um elemento metálico, geralmente o cromo. Esses compostos são considerados deletérios para a microestrutura e quase sempre indesejáveis. Pode-se dizer que a formação desses carbonetos e a diminuição do elemento metálico na região podem ocasionar em fratura intergranular e corrosão localizada. Esse processo é chamado de sensitização e não é tão simples, pois depende de diversos fatores, tais como: a concentração de carbono no material, o tratamento térmico, o tamanho de grão/orientação e as condições do contorno de grão (DOERR; KIM *et al.*, 2017). Esse fenômeno acontece devido a diferença da velocidade de difusão do carbono e do cromo

para os contornos de grão na faixa de temperatura de 450°C a 850°C. O carbono se difunde para o contorno mais rapidamente havendo um enriquecimento desse elemento nos contornos de grão. Nessa faixa de temperatura o Cr_{23}C_6 é insolúvel e precipita, o elemento cromo é então em parte removido da solução sólida. Caso a proporção de cromo em solução sólida caia abaixo de um valor crítico haverá perda da capacidade de passivação do aço. Para fugir desse comportamento nos aços inoxidáveis é aconselhável tratar termicamente numa temperatura acima dessa faixa. Na figura 4, abaixo, podemos ver uma comparação direta da sensitização em um aço austenítico e ferrítico (CALDERÓN-HERNÁNDEZ, 2016).

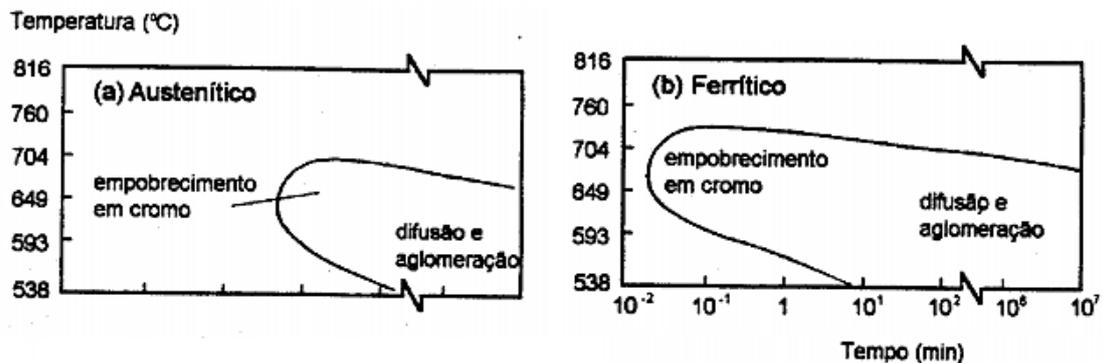


Figura 4: Gráficos temperatura por tempo dos aços austenítico e ferrítico.

2.7.2. Fase Sigma, Chi, Laves e HCP

A fase sigma se caracteriza por ser ter uma diversidade de estruturas, cerca de 103. Um exemplo pode ser FeCr. Ela se forma geralmente a partir da ferrita. Essa estrutura cristalina é semelhante ao que se encontra nas fases Chi e Laves. Assim como verificado para os carbonetos M_{23}C_6 na sensitização, como visto na Figura 4, a difusão do carbono e cromo é cerca de 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (FERREIRA, 2009 *apud* RAMÍREZ-LONDOÑO, 1997). A degradação das propriedades da liga no que se refere à fragilidade e à resistência à corrosão é em grande parte causada pela fase sigma,

considera-se, portanto, que ela seja a principal responsável por tais efeitos deletérios. Isso se deve ao fato desta fase possuir altos teores de cromo e molibdênio, empobrecendo a matriz adjacente. Como já mencionado, tais elementos são fundamentais nos mecanismos de passivação. Adições de titânio, vanádio, tungstênio e nióbio podem também promover a formação dessa fase (FERREIRA, 2009 *apud* FOLKHARD, 1988). Também, por causa da diminuição da fração volumétrica de austenita gerando fase sigma, ocorre uma elevação da concentração do elemento nitrogênio na matriz, causando a precipitação de nitretos de cromo (PASCHOAL; ROMANA *et al.*, 2015). Essa fase se forma por volta dos 900°C e seu tempo de formação varia de acordo com a composição da liga.

Numa faixa de temperatura semelhante pode ser formada a fase Chi, numa fração mais reduzida. Ela pode ser distinguida no microscópio da fase sigma devido à morfologia em bloco e sua refletividade. Sua ocorrência é dependente da concentração do molibdênio na liga e seu tempo de formação chega a uma escala grande se o tratamento térmico não for próximo ao ideal para a formação desta fase, muitas vezes chegando a centenas de horas (ANDRADE, 2006 *apud* BRANDIS *et al.*, 1975). O efeito nas propriedades da liga muitas vezes é difícil de ser quantificado, isso ocorre devido sua menor presença com relação à fase sigma, porém é sabido que os efeitos deletérios são semelhantes, como a fragilização e diminuição da resistência à corrosão (ANDRADE, 2006 *apud* WEISS, 1972).

Dentre todo esse grupo de intermetálicos a fase de Laves é a mais extensa, possuindo diversas estruturas entre binárias e ternárias (STEIN; PALM *et al.*, 2004). Ela tende a nuclear nos contornos de grão, próxima a possíveis carbonetos $M_{23}C_6$ formados pelo fenômeno da sensitização (ZHANG; WU *et al.*, 2017). A mais comum presente nos aços inoxidáveis é a fase de Laves com as seguintes composições: Fe_2Mo e Fe_2Nb

(PADILHA; GUEDES, 1994). No aço ISO 5832-9 essa fase é mais dificilmente formada, pois a presença do nitrogênio reduz a sua cinética de precipitação (MACHADO, 1999).

Hexagonal Close Packed (HCP) ou Hexagonal Compacto é mais uma estrutura termodinamicamente passível de formação. Já foi identificada, por exemplo, como um nitreto de cromo Cr_2N em um aço inoxidável duplex (MAGNABOSCO, 2009).

2.7.3. Fase Z

No aço ISO 5832-9, a elevada concentração de nitrogênio implica no aparecimento da fase Z (nitreto rico em Nb e Cr, incluindo, substitutivamente, também Fe e Mo), que é frágil e pode atuar como concentradora de tensões. Dentre as formas mais comuns existem a tetragonal e a cúbica de face centrada, sendo a primeira de menor energia, logo, mais estável (DI NUNZIO; CIPOLLA *et al.*, 2010). O aumento excessivo de nitrogênio na liga pode suprimir a formação de fase Z e promover a mudança da fase para correspondentes compostos ternários, já que existem algumas posições atômicas distintas para cada tipo de célula unitária de fase Z (LV *et al.*, 2014). O aumento da concentração de nióbio na liga também aumenta a velocidade de formação da fase Z (CIPOLLA; DANIELSEN *et al.*, 2010). A Figura 5 mostra o enriquecimento da liga em nitrogênio e suas possíveis estruturas formadas para a fase Z.

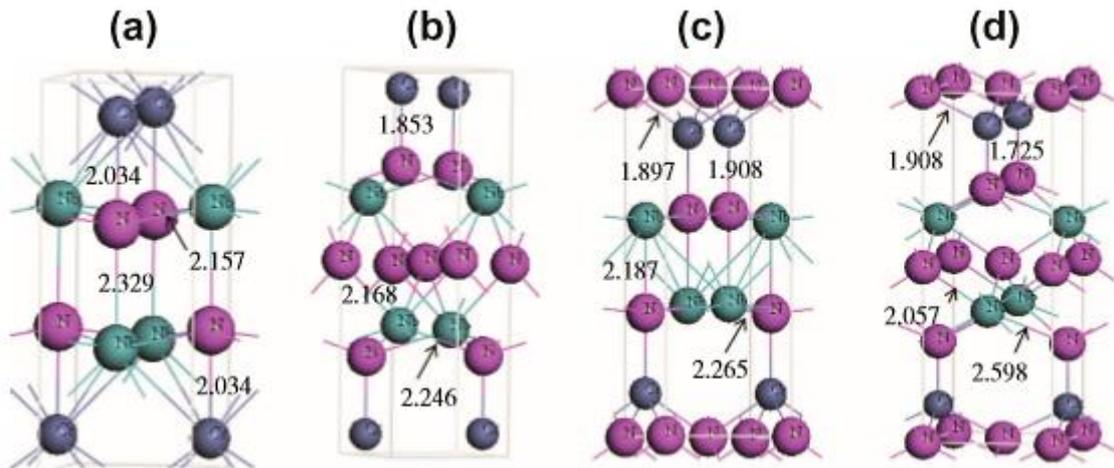


Figura 5: Estruturas cristalinas de fase Z CrNbN (a) e fases Z ricas em nitrogênio (b) ICrNbN₂, (c) II CrNbN₂ e (d) CrNbN₃ (FONTE: LV *et al.*, 2014).

Essa fase é também considerada endurecedora do aço, porém, pode ser iniciadora de trincas de fadiga num alto número de ciclos, portanto é importante atentar ao formato dos precipitados. Quando em formato menos grosseiro não impactam significativamente a vida em fadiga do material e podem atuar como barreira a movimentação de discordâncias, aumentando a resistência mecânica (CUBILLOS; SANTOS *et al.*, 2016 *apud* GIORDANI; GUIMARÃES *et al.*, 2004). Geralmente, descontinuidades geométricas podem induzir a corrosão localizada, principalmente quando o material está submetido ao ambiente interno do organismo humano. Mas foi constatado que o nitrogênio, formador de fase Z, atua carregado negativamente abaixo do filme passivo, inibindo a corrosão localizada, suprimindo ou retardando a adsorção de íons agressivos Cl⁻ no filme passivo (GRABKE, 1996).

2.7.4. ASTM F138: Mecanismos de Endurecimento e a Resistência à Corrosão

No aço ASTM F138, o aumento de resistência mecânica é causado, majoritariamente, pelo endurecimento por solução sólida e alto refino de grão devido ao método de fusão, discutido no processamento das ligas a frente. Existem muitas semelhanças com o seu sucessor histórico, o ISO 5832-9, mas sua maior diferença em termos de microestrutura está na formação dos nitretos (fase Z), já que o ASTM F 138 não possui essa elevada concentração de nitrogênio.

Sobre a resistência à corrosão, os elevados teores de cromo e molibdênio conferem a essa liga uma maior resistência à corrosão por pites se comparados aos outros aços AISI 316L, devida a relação do molibdênio com a formação da camada passivada do óxido de cromo. Seu *Pitting Resistance Equivalent* (PREN) é maior que 26 (VILLARES METALS, 2003).

O equivalente de resistência ao pite (PRE ou PREN) é uma indicação da resistência do material à corrosão por pites em ambientes contendo íons cloretos. O PRE deve ser maior ou igual à 26, para garantir boa resistência à corrosão por pites.

2.7.5. ISO 5832-9: Mecanismos de Endurecimento e a Resistência à Corrosão

Neste aço, o aumento de sua resistência mecânica é ocasionado por alguns fatores: endurecimento por solução sólida, formação de precipitados da fase Z e alto refino de grão. A maior resistência à corrosão desse aço é devida a presença de nitrogênio em solução sólida na austenita que também ocasiona uma elevação da estabilidade do filme passivo (GIORDANI, 2001).

O nitrogênio, como fortíssimo endurecedor por solução sólida, tem tanto o efeito de aumentar a resistência mecânica, visto que na condição de solubilizada, ou recozida, o aço ISO 5832-9 apresenta limite de escoamento cerca de duas vezes superior ao do aço ASTM F138 de acordo com as respectivas normas para a condição de recozido. O trabalho à frio nesse aço acelera a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ e outras fases possivelmente deletérias e, portanto, indesejáveis na microestrutura. É importante salientar que a microestrutura final e suas propriedades mecânicas são muito dependentes do processo de fabricação do aço e subsequente forjamento à quente do produto (SOBRINHO; RODRIGUES *et al.*, 2015).

Há também o aumento da resistência mecânica pelo endurecimento por solução sólida. Contudo, é importante salientar que as adições de Nb devem ser bem controladas para evitar a precipitação excessiva de fase Z, pois isto envolveria a remoção de nitrogênio da matriz ao redor das partículas, tornando essas regiões mais suscetíveis à corrosão (GIORDANI; GUIMARÃES *et al.*, 2004). Ou seja, para que se possam alcançar as propriedades exigidas pela norma é necessário que a microestrutura seja bem controlada durante o processo de fabricação, tanto em relação à quantidade e a morfologia das partículas da fase Z quanto à estrutura de grãos da austenita (CUBILLOS; SANTOS *et al.*, 2016).

O trabalho à frio, como já mencionado, não é tão recomendado, pois este aço, além de apresentar baixa usinabilidade, incorre em precipitações de carbonetos $M_{23}C_6$ (sensitização) e combinações de intermetálicos como fase Chi, fase de Laves e fase Sigma, que são aceleradas justamente pelo aumento do nível de trabalho à frio (SOKEI; FERREIRA *et al.*, 2006). A sensitização, induzida por tratamentos térmicos inadequados, favorece a precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão, gerando regiões empobrecidas deste elemento em suas vizinhanças, dentro dos grãos (BARBOSA, 2006).

Com relação à resistência a corrosão por pite o seu PREN é maior que 35. Se compararmos ao ASTM F138 (PREN > 26) poderá ser verificado a sua mais elevada resistência à corrosão (VILLARES METALS, 2003).

2.8. Processamento das Ligas Industriais

ASTM F138:

De acordo com um fabricante nacional o tratamento térmico desse aço deve ser entre 1020°C e 1050°C para recristalização e solubilização, com o intuito de se obter uma maior resistência à corrosão. Após, deve haver um resfriamento rápido, uma tempera, preferencialmente em água. Para se obter o tamanho de grão desejado e especificado pelas normas, a temperatura/tempo de permanência devem ser determinados experimentalmente.

Uma característica comum na maioria dos aços austeníticos é sua baixa usinabilidade, com esse aço não é diferente, ou seja, a sua capacidade de ser usinado com facilidade é baixa comparada a das ligas dos outros aços austeníticos. É possível utilizar as condições padrões de usinagem recomendadas para os aços similares como do tipo 316LN (*low-carbon* e *nitrogen-enhanced*) e 316L. Em contraponto à questão da usinagem, esse aço possui uma pequena quantidade de microinclusões, permitindo a obtenção de um polimento superficial ótimo, tanto de forma mecânica quanto eletrolítica.

Na sua fabricação é utilizada a Refusão por Escória Eletrocondutora/ Refusão a Vácuo (ESR/VAR), que permite um melhor controle da composição química, um elevado grau de pureza, uma maior homogeneidade microestrutural e uma reduzida presença de microinclusões não metálicas. Os lingotes produzidos, conseqüentemente, possuem reduzidos níveis de segregação e uma excelente microestrutura bruta de solidificação.

Outras propriedades da liga gerada nesse método são a elevada isotropia e baixíssimos teores de gases dissolvidos na estrutura (VILLARES METALS, 2003).

Algumas propriedades físicas do material:

Densidade a 20°C: 7,97 g/ cm³

Calor específico a 20°C: 486 J / kg.°C

Condutividade térmica a 20°C: 14 W / m. °C

Coefficiente de dilatação térmica de 30 a 100°C: $16,5 \times 10^{-6}$ / °C

ISO 5832-9:

Dessa vez no tratamento térmico para recristalização e solubilização, também visando obter a máxima resistência à corrosão, o aço deve ser aquecido entre 1030 °C a 1060°C. Novamente o resfriamento deve ser rápido, preferencialmente em água, e a temperatura e o tempo de permanência em temperatura devem ser determinados experimentalmente.

Novamente o aço possui uma baixa usinabilidade, isso ocorre neste aço devido a sua alta capacidade de encruar por trabalho de deformação, a sua relativa baixa condutividade térmica, e à presença de carbonitretos na microestrutura. Na usinagem alguns parâmetros são importantes como a geometria da ferramenta, a rigidez e potência da máquina, podem ser utilizadas também as condições recomendadas para os aços do tipo AISI 321 / 347 / 316LN e ISO 5832-1 ou ASTM F 138 (VILLARES METALS, 2003).

Análogo ao aço discutido anteriormente é realizada a refusão ESR/VAR para a produção dos lingotes, que da mesma maneira garante as propriedades desejadas e estabelecidas na norma ISO 5832-9.

Algumas propriedades físicas do material:

Densidade a 20°C: 7,98 g/ cm³

Calor específico a 20°C: 475 J / kg.°C

Condutividade térmica a 20°C: 14 W / m. °C

Coefficiente de dilatação térmica de 30 a 100°C: $16,9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

3. Materiais e Métodos Experimentais

3.1. Materiais

Os aços foram fornecidos pelo fabricante na condição de barras laminadas à quente com diâmetros de 15,88 mm (ASTM F138) e 25,40 mm (ISO 5832-9), Figura 6. As composições em massa de cada aço e teores de inclusões (NORMA ISO 4967) de acordo com o fabricante estão descritos nas tabelas 4, 5 e 6.



Figura 6: Barras laminadas recebidas.

Tabela 4: Composição da barra de ASTM F138, segundo o fabricante e a norma.

Elementos	% (M/M) Fabricante	% (M/M) Norma
Carbono	0,015	0,030 máx.
Silício	0,32	0,75 máx.
Manganes	1,78	2,00 máx.
Níquel	14,58	13,00 a 15,00
Cromo	17,42	17,00 a 19,00
Molibdênio	2,87	2,25 a 3,00
Nióbio	-	-
Enxofre	<0,0010	0,010 máx.
Fósforo	0,022	0,025 máx.
Cobre	0,27	0,50 máx.
Nitrogênio	0,0792	0,10 máx.
Boro	<0,0005	-
Ferro	balanço	balanço

Tabela 5: Composição da barra de ISO 5832-9, segundo o fabricante e a norma.

Elementos	% (M/M) Fabricante	% (M/M) Norma
Carbono	0,039	0,08 máx.
Silício	0,32	0,75 máx.
Manganes	4,060	2,00 a 4,25
Níquel	10,180	9,0 a 11,0
Cromo	20,210	19,5 a 22,0
Molibdênio	2,45	2,0 a 3,0
Nióbio	0,31	0,25 a 0,80
Enxofre	<0,0010	0,01 máx.
Fósforo	0,023	0,025 máx.
Cobre	0,17	0,25 máx.
Nitrogênio	0,39	0,25 a 0,50
Boro	-	-
Ferro	balanço	balanço

Tabela 6: Teor das inclusões das barras de ambos os aços, segundo o fabricante.

Aços	A	B	C	D	A	B	C	D
	Fina	Fina	Fina	Fina	Grossa	Grossa	Grossa	Grossa
F138	-	-	-	1	-	-	-	-
5832-9	-	1,5	-	1	-	-	-	-
LEGENDA	sulfeto	alumina	silicato	óxido	sulfeto	alumina	silicato	óxido

3.2. Métodos Experimentais

3.2.1. Análise Química

Foram utilizados aproximadamente 20 gramas de cada aço para a realização da análise química no Laboratório de Análises Químicas do INT. Para essa análise foram utilizados os métodos de determinação por combustão direta com detecção por infravermelho para determinar o teor de carbono e enxofre, determinação por fusão da amostra em ambiente de gás inerte com detecção por condutividade térmica para o nitrogênio e espectrometria de fluorescência de raios X para os demais elementos.

Os equipamentos/software utilizados foram:

Determinador Simultâneo de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio – Software Cornerstone.

Modelo: ONH 836. Fabricante: LECO

Determinador Simultâneo de carbono e enxofre – Software CS-230. Modelo: CS 200.

Fabricante: LECO.

Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (FRX) – Software Spectra Plus. Modelo: S8

Tiger. Fabricante: Bruker.

Para complementar a análise química foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a análise da composição global/pontual na matriz/precipitados, que será apresentada mais a frente.

3.2.2. Corte e Preparação Metalográfica

As barras foram cortadas em pedaços menores e depois cortadas numa espessura adequada para as amostras, cerca de 10 milímetros. Os materiais foram classificados e separados das seguintes formas:

Material ‘como recebido’ - As amostras de ISO 5832-9 e ASTM F138 foram denominadas com as letras A e B, respectivamente, e a sua direção de corte foi denominada como T (transversal) e L (longitudinal), em relação à direção de laminação. Estas amostras foram preparadas por metalografia de acordo com a norma ASTM E3-11, passando pelas lixas de malhas 100, 180, 320, 600, e subsequente polimento com pastas de diamante de 6, 3 e 1 μm .

Tabela 7: Identificação das amostras de ambos os aços para os tipos de cortes: transversal e longitudinal.

Aços	Corte Transversal	Corte Longitudinal
ASTM F138	B T	B L
ISO 5832-9	A T	A L

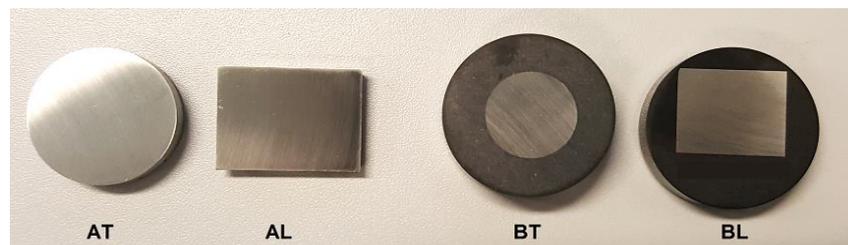


Figura 7: Legenda das amostras sem tratamento térmico, letra A para o aço ISO 5832-9 e letra B para o ASTM F138.

Material após tratamento térmico – Foram realizados tratamentos de envelhecimento em um total de seis amostras, três para cada aço, posterior têmpera em água. Foi utilizado o forno Carbolite CWF 11/23, no laboratório de Processamento Termomecânico da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Os tempos de tratamento e a legenda das amostras estão de acordo com a tabela e a figura a seguir:

Tabela 8: Legenda das amostras tratadas para ambos os aços.

Amostras\Aços	ASTM F138 (B)	ISO 5832-9 (A)
Amostra B1 e A1	1100°C – 4 horas	1100°C – 4 horas
Amostra B2 e A2	800°C – 4 horas	950°C – 4 horas
Amostra B3 e A3	650°C – 4 horas	800°C – 4 horas

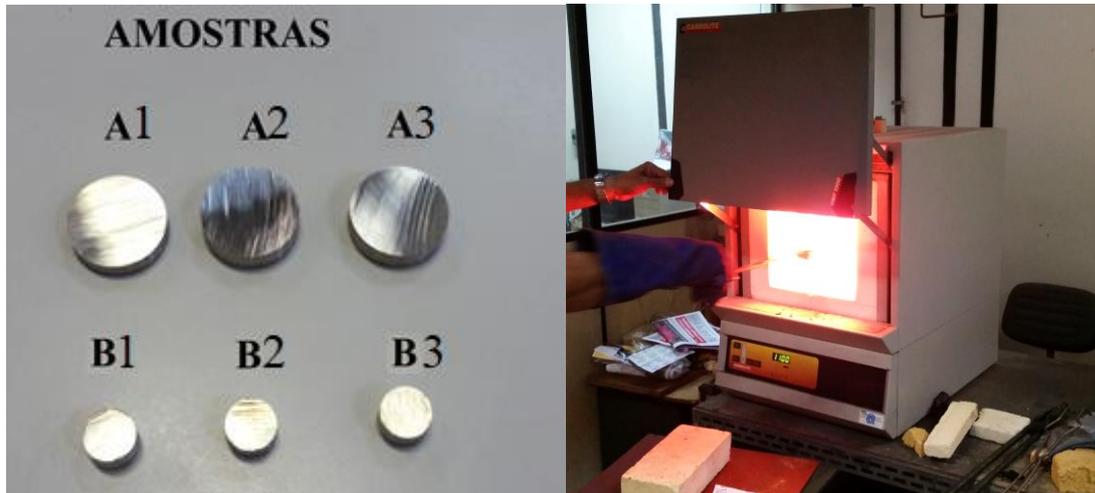


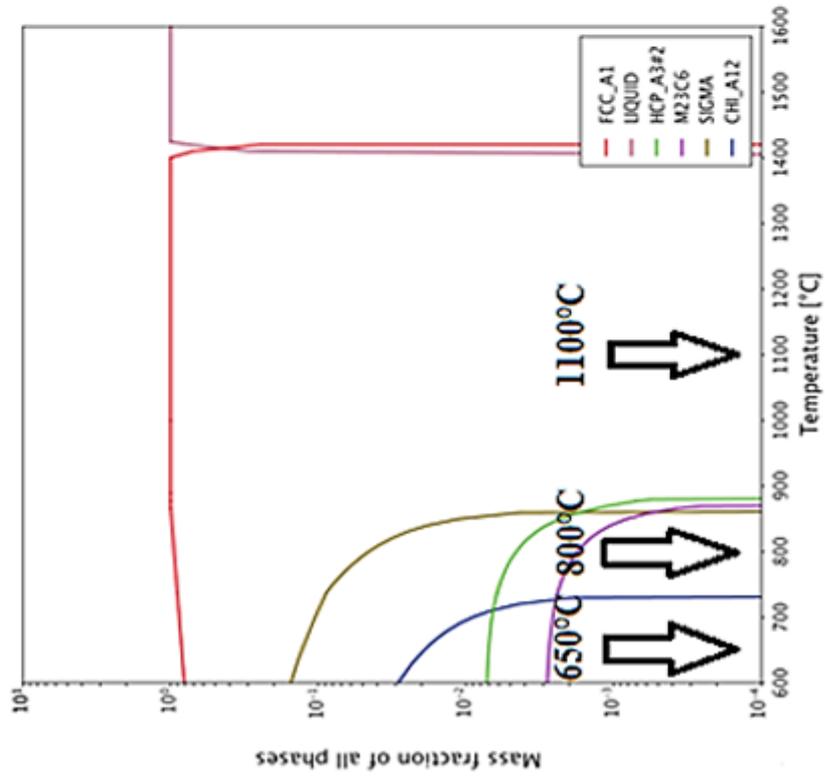
Figura 4: Legenda de amostras com tratamento térmico e forno utilizado no processo.

Essas temperaturas foram escolhidas com base no diagrama de resfriamento de ambos os aços simulado no software Thermo-Calc utilizando a base de dados TCFE8. Elas foram selecionadas levando em consideração as faixas de temperatura para formação de cada uma das outras fases. O tempo foi escolhido com o intuito de não ser um fator limitante, ou seja, visando ser o suficiente para formação das outras fases previstas na simulação.

Após a retirada do forno as amostras apresentaram uma camada oxidada, essa camada foi retirada no processo tradicional de metalografia de acordo novamente com a norma ASTM E3-11, passando pelas lixas, 100, 180, 320, 600 e polimento com pastas de diamante de 6, 3 e 1 μm .

Os diagramas a seguir mostram as temperaturas escolhidas para os tratamentos térmicos e as faixas de temperatura para formação de fases intermetálicas:

ASTM F 138



ISO 5832-9

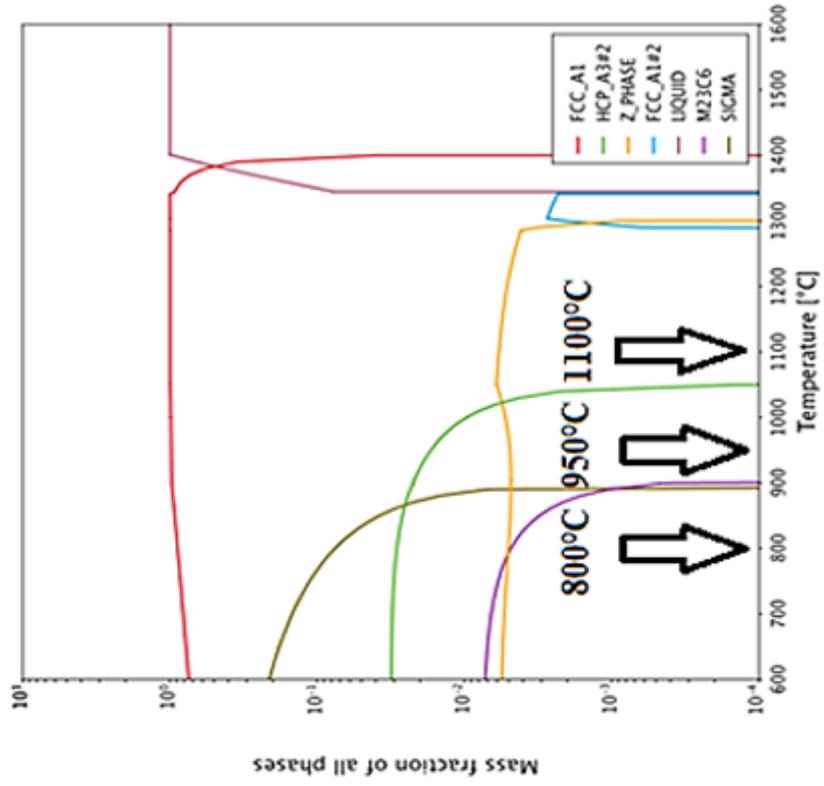


Figura 9: Simulações de resfriamento e temperaturas de tratamento escolhidas.

No total, portanto, foram dez amostras trabalhadas:

AT, BT, AL, BL – Quatro amostras trabalhadas logo após o recebimento da indústria.

A1, A2, A3, B1, B2, B3 – Três amostras de cada aço, totalizando seis amostras tratadas termicamente.

Nas amostras do aço ASTM F138, foram realizados os ataques das superfícies preparadas através de um breve pré-aquecimento a 70°C com ar quente e subsequente imersão em solução contendo 10 ml de HNO₃ (65%) + 50 ml de HCl (37%).

Nas amostras do aço ISO 5832-9, os mesmos ataques foram realizados por imersão, porém, com um tempo de pré-aquecimento de 30 segundos, após isso as amostras foram polidas levemente com granulometria de 1 micrômetro e atacadas novamente. O último polimento leve foi feito e as amostras foram levadas ao microscópio. Dessa forma os contornos de grão ficaram evidenciados e sem manchas do ataque. O procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM E 407-07.

3.2.3. Determinação do Teor de Inclusões

Para a determinação do teor de inclusões foram utilizadas as amostras longitudinais do material ‘como recebido’ sem ataque químico, que neste caso não é necessário, pois as inclusões ficam mais evidentes para análise com a amostra apenas polida, sem os contornos de grão revelados na imagem. O procedimento foi realizado seguindo a norma ASTM E45-13.

Foi utilizada a carta da série padrão da ASTM para comparação direta com as imagens obtidas no microscópio óptico Olympus modelo BX60 com ampliação de 100X. Foram analisados trinta campos diferentes em cada amostra de forma a separar dez campos em três retas horizontais paralelas na amostra. O teor de inclusões foi considerado

como sendo a média dos piores campos encontrados para cada reta horizontal, ou seja, o campo com maior grau de severidade de cada reta.

3.2.4. Determinação do Tamanho de Grão

O tamanho de grão foi determinado pelo método da comparação direta com a carta ASTM para tamanho de grão, norma ASTM E112-13. Com o intuito de relacionar o tamanho de grão com a dureza Vickers em cada ponto, foram realizadas medidas próximas aos pontos de endentação. Dessa forma foi construída uma tabela relacionando o ponto com seu tamanho de grão local, de forma a construir um diagrama. Foram avaliados dez campos, junto aos dez pontos de endentação, ao longo da superfície das amostras transversais (AT e BT), e o número de tamanho de grão ASTM foi obtido da média dos campos analisados para a parte interna da amostra e a parte mais externa (bordas).

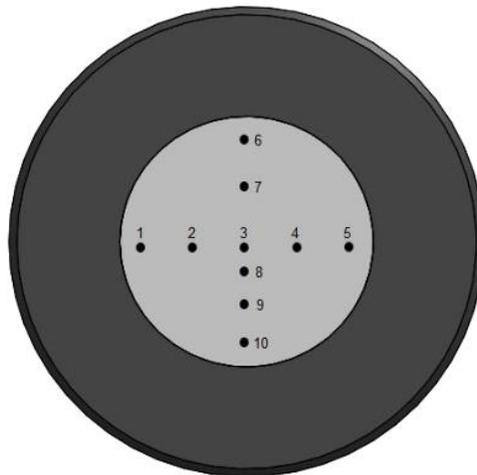
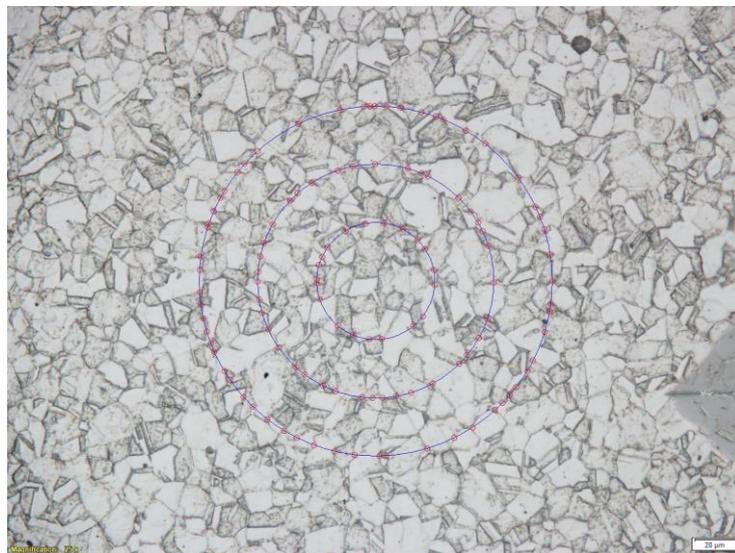


Figura 10: Esquema de pontos de dureza para as amostras AT e BT.

Foi também utilizado o método *Abrams Three-Circle Procedure* do software *Essentials* para confirmar os resultados. Foi obtido o tamanho de grão para cada ponto

relacionado com os pontos de endentação do ensaio de dureza também. O método consistiu em fazer o software identificar os supostos contornos de grão na imagem, e após isso, manualmente, retirar os contornos errados, ou acrescentar os que estavam faltando. Para uma medida mais precisa o software precisa analisar uma quantidade média entre 400 e 500 interceptos. Um menor aumento oferece um maior número de interceptos, porém uma menor precisão na visualização dos contornos. Já com um maior aumento, tem-se um menor número de interceptos, porém uma maior precisão.



Reference	ponto1	
Group		
Sample Comment		
Date	01/11/2017 10:12:22	
Standard	ASTM E 112-12	
ASTM Grain Size Number G	10,28	+/- 0.00
Mean Intercept Length [μm]	9,07	
Average Number of Intercepts	116,00	
Number of Intercepts per Unit Length [1/mm]	110,27	

Figura 11: Tamanho de grão pelo método *Abrams Three-Circle Procedure* e relatório emitido pelo software Essentials.

3.2.5. Determinação das Fases Presentes

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada a partir de:

Microscopia óptica com o microscópio Olympus modelo BX60 para avaliação dos precipitados, inclusões e contornos de grão;

Microscopia eletrônica de varredura com o microscópio FEI modelo Inspect S50 (filamento de tungstênio), para avaliação dos contornos e identificação das fases pela análise da composição química e mapa composicional usando o espectrômetro de energia dispersiva (EDS) EDAX acoplado ao MEV;

A difração de raios X foi realizada no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da UFRJ, para a análise da estrutura cristalina da matriz austenítica e precipitados. Foi utilizada uma faixa de varredura de 10° a 80°, no modo contínuo, passo 0,02° e velocidade de 2°/minuto. Foi feita uma simulação no software PowderCell para comparação entre os picos simulados e os picos observados experimentalmente. A identificação das fases foi complementada novamente pelo EDS com a análise de composição química.

3.2.6. Ensaio de Tração

Os ensaios foram realizados nos dois materiais analisados (três corpos de prova por material), com o objetivo de se obter o módulo de elasticidade (E), o limite de escoamento (σ_y) e limite de resistência (σ_u). A norma utilizada para a usinagem dos corpos de prova e a realização do teste foi a ASTM E8 / E8M-16a.

No total foram usinados quatro corpos de prova por material, três para os ensaios e um de contingência. Os ensaios foram realizados em uma máquina eletro-mecânica

Instron, modelo 3382, com capacidade de 100 kN e com taxa de deslocamento do pistão de 2 mm/min. A taxa de deformação inicial foi de 10^{-3}s^{-1} .

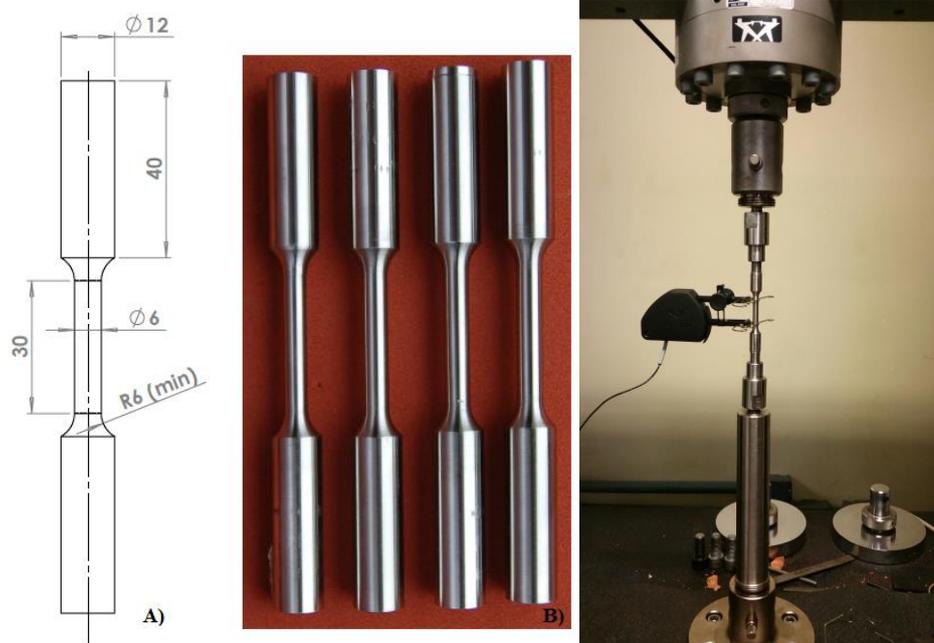


Figura 12: Corpos de prova e ensaio de tração sendo realizado.

3.2.7. Ensaio de Dureza Vickers

A dureza Vickers das amostras foi obtida utilizando o durômetro Wolpert Wilson Instruments modelo 930 através de dez medidas ao longo da seção transversal (AT e BT) de modo a se obter duas direções perpendiculares entre si, com cinco medidas em cada direção, com aplicação de carga de 10 kgf durante 15 s. Essas medidas foram realizadas dessa maneira com intuito de relacionar o tamanho de grão com a dureza como já dito anteriormente. Nas amostras tratadas termicamente (A1, A2, A3, B1, B2, B3), foram realizadas apenas cinco medidas no eixo horizontal, devido ao grande número de amostras. Norma ISO 6507-1-18.

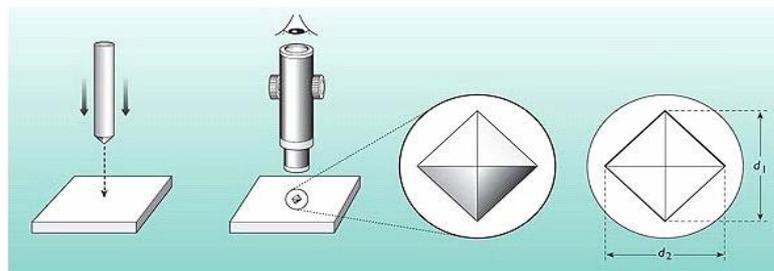


Figura 13: Tipo de endentação utilizada.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise Química

Na Tabela 9 são mostrados os resultados das análises químicas dos materiais estudados e suas respectivas composições químicas nominais. Ambos os aços apresentaram concentrações dos elementos dentro das respectivas faixas de composição nominal, excetuando-se pelo nitrogênio no aço ISO 5832-9. Isso pode ter sido causado por um erro de medição ou no equipamento, pois não houve outras evidências que corroborassem com esse resultado.

Tabela 9: Resultado da análise química.

Composição Química (% M/M)

Elemento	NBR ISO 5832-9	NBR ISO 5832-9	ASTM F138	ASTM F138
	Nominal	Análise química	Nominal	Análise química
Carbono	0,080 máx.	0,042	0,030 máx.	0,019
Silício	0,75 máx.	0,35	0,75 máx.	0,33
Manganés	2,00 - 4,25	3,95	2,00 máx.	1,69
Fósforo	0,025 máx.	< 0,01	0,025 máx.	0,01
Enxofre	0,010 máx.	< 0,001	0,010 máx.	< 0,001
Nitrogênio	0,25 - 0,50	0,198	0,10 máx.	0,043
Cromo	19,5 - 22,0	20,22	17,0 - 19,0	17,49
Molibdênio	2,0 - 3,0	2,45	2,25 - 3,0	2,88
Níquel	9,0 - 11,0	10,14	13,0 - 15,0	14,57
Cobre	0,25 máx.	0,17	0,50 máx.	0,27
Nióbio	0,25 - 0,80	0,29	---	---
Ferro	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

4.2. Teor de Inclusões

Na tabelas 10 e 11 são mostrados os teores de inclusão nominal e os teores observados na análise. No aço ASTM F138 foram observadas apenas inclusões do tipo D (óxidos globulares) dentro dos limites máximos da norma. Por sua vez, no aço NBR ISO 5832-9 foram encontradas inclusões do tipo B (aluminatos) e D (óxidos globulares) também dentro dos limites máximos estabelecidos pela norma.

As propriedades mecânicas dos aços como o módulo de elasticidade, limite de resistência e resistência à fadiga em baixos ciclos, são degradadas pela existência de inclusões não metálicas, introduzidas durante o processo de fusão das ligas. Essas inclusões podem atuar como iniciadoras de trincas devido ao processo de deformação cíclico entre as inclusões e a matriz (ZENG; FAN *et al.*, 2013). Dessa forma, ambos os aços apresentaram teores de inclusões não metálicas que não contribuem para redução de suas propriedades mecânicas, como as citadas acima. Esse teor reduzido se deve ao método de fusão à arco sob vácuo (VAR), mencionado na revisão da literatura do presente trabalho.

Tabela 10: Teor das inclusões encontrados no aço ASTM F138.

Tipo de Inclusão	ASTM F138		ASTM F138	
	Nominal (máx.)		Observado	
	Fina	Grossa	Fina	Grossa
A – Sulfetos	1,5	1,0	---	---
B – Aluminatos	1,5	1,0	---	---
C – Silicatos	1,5	1,0	---	---
D – Óxidos, Globular	1,5	1,0	1,0	---

Tabela 11: Teor das inclusões encontrados no aço ISO 5832-9.

Tipo de Inclusão	ISO 5832-9		ISO 5832-9	
	Nominal (máx.)		Observado	
	Fina	Grossa	Fina	Grossa
A - Sulfetos	1,5	1,5	---	---
B - Aluminatos	2,0	1,5	1,5	---
C - Silicatos	2,0	1,5	---	---
D - Óxidos, Globular	2,5	1,5	1,0	---

4.3. Resultados das Amostras ‘como Recebido’

4.3.1. Tamanho de Grão

Nas amostras sem tratamento térmico o tamanho de grão obtido foi, aproximadamente, homogêneo ao longo da seção analisada. A média total para o aço ASTM F138 foi de 8,6 (desvio de 0,11) e para o aço ISO 5832-9 foi de 9,7 (desvio de 0,14). Os resultados são apresentados na Tabela 12. Esse resultado demonstra que os grãos do aço ISO 5832-9 alcançaram um maior refinamento e como consequência uma maior resistência mecânica, corroborada pelo resultado do teste de tração abordado mais à frente. Para se obter o tamanho de grão mais refinado, a temperatura e o tempo de permanência devem ser controlados no tratamento térmico. Um elevado período de exposição, a uma alta temperatura, por exemplo, poderia implicar num crescimento anormal de grão, gerando uma estrutura menos refinada e possíveis regiões com grãos de tamanhos muito distintos (REED-HILL, 1982). Em qualquer tipo de tratamento à quente, como laminação e envelhecimento, portanto, é necessário o ajuste do tempo na temperatura utilizada de forma a se atentar na formação e solubilização de outras fases que possam restringir o tamanho de grão.

Na Figura 14 é mostrada uma comparação entre os tamanhos de grão dos dois aços avaliados (diferença = 1,1 unidade em média).

Tabela 12: Resultados para o tamanho de grão.

		ISO 5832-9 N° ASTM T.G.		ASTM F138 N° ASTM T.G.	
	Ponto	Número		Ponto	Número
Horizontal	1	9,8	Horizontal	1	8,7
	2	9,8		2	8,8
	3	9,7		3	8,5
	4	9,8		4	8,7
	5	9,5		5	8,5
Vertical	6	9,7	Vertical	6	8,7
	7	9,7		7	8,7
	8	9,8		8	8,5
	9	9,8		9	8,7
	10	9,5		10	8,5
Média		9,7	Média		8,6
Desvio Padrão		0,14	Desvio Padrão		0,11

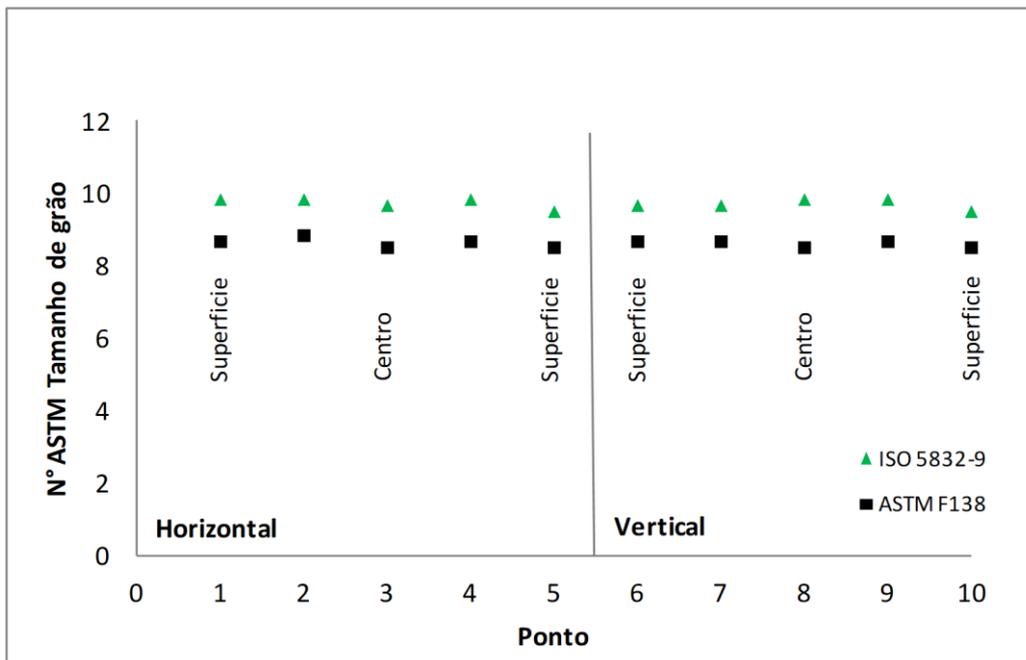


Figura 14: Gráfico comparativo dos tamanhos de grão observados.

4.3.2. Análise por Difração de Raios X

Na difração de raios X foi possível verificar a estrutura cristalina da matriz das ligas trabalhadas, as quais apresentaram picos de intensidade nos ângulos característicos de uma estrutura CFC austenítica, como também aponta Bezerra *et al.* (2017). Apesar de ter sido verificada pelo Microscópio Eletrônico e pelo EDS posteriormente, não se pode identificar picos na DRX relativos a fase Z. É provável que sua pequena fração em relação à matriz tenha sido um impeditivo de detecção pelo equipamento/configurações utilizadas. Alguns estudos, como de Di Nunzio *et al.* (2010), indicaram picos em 46° e 50° , fase Z tetragonal e cúbico de face centrada, respectivamente. Outros, como Cubillos *et al.* (2016), indicaram picos em torno de 35° para estrutura tetragonal. É possível que existam picos de fase Z no aço ISO 5832-9 que sejam concomitantes com os picos de estrutura austenítica da matriz.

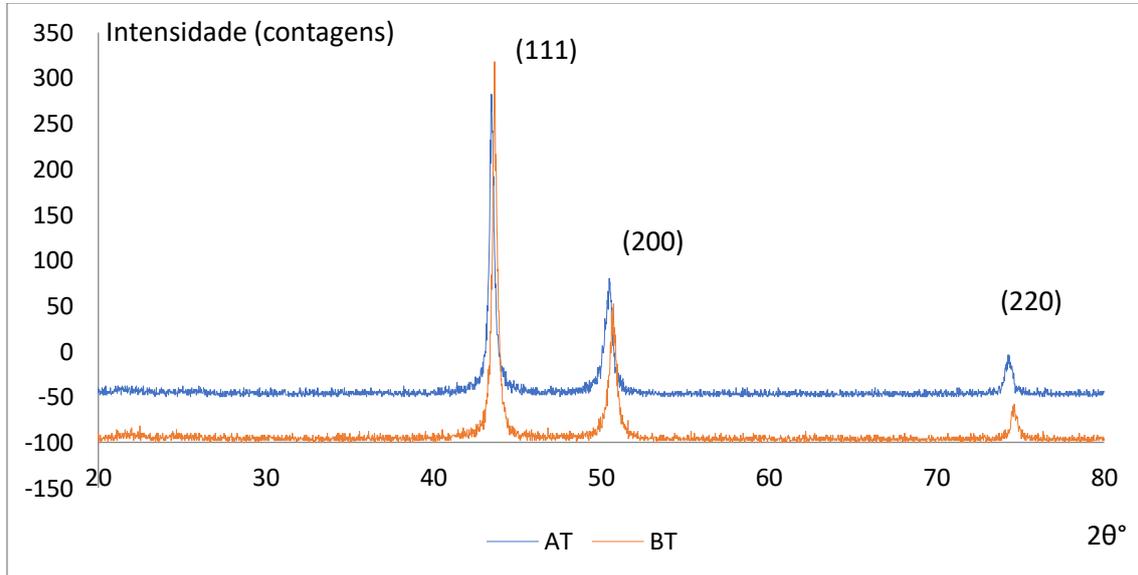


Figura 15: Gráfico do DRX das amostras AT e BT.

4.3.3. Microscopia Óptica, Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As figuras 16 e 17 mostram as microestruturas obtidas no microscópio óptico e no microscópio eletrônico de varredura, respectivamente, dos aços ISO 5832-9 e ASTM F138.

Ambas as microestruturas possuem matriz austenítica livre de ferrita de acordo com o observado no resultado da DRX, sendo que no aço ISO 5832-9 pode-se observar a presença de precipitados dispersos. A Figura 18 mostra a morfologia destes precipitados de fase Z. Na Figura 19 é mostrada uma caracterização química semi-quantitativa da matriz e do precipitado de fase Z, no aço ISO 5832-9, realizada como mapa composicional no EDS. Nessa figura também é mostrada a análise composicional pontual no precipitado de fase Z no aço ISO 5832-9 com aumento nominal de 5000x.

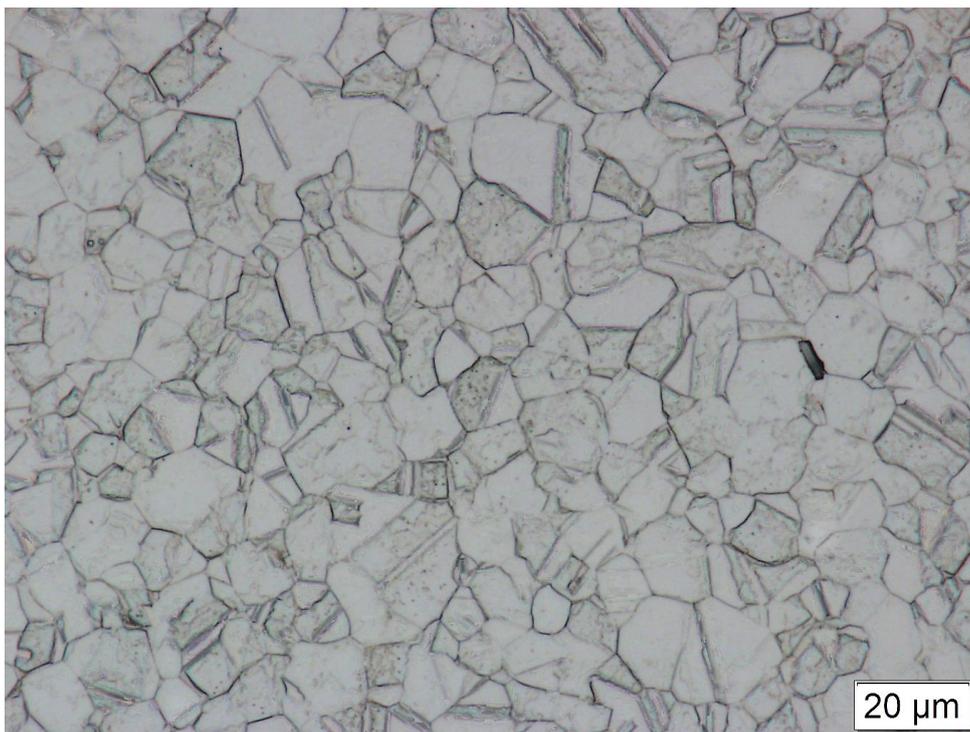
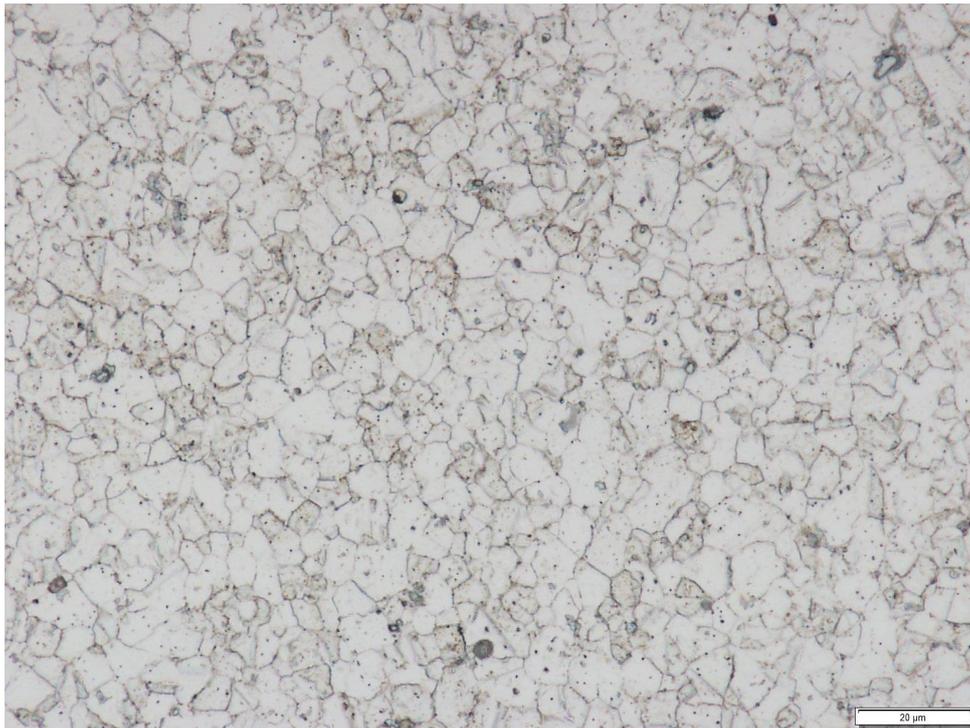


Figura 16: Micrografia de MO de ambos os aços, acima, ISO 5832-9, e abaixo, ASTM F138.

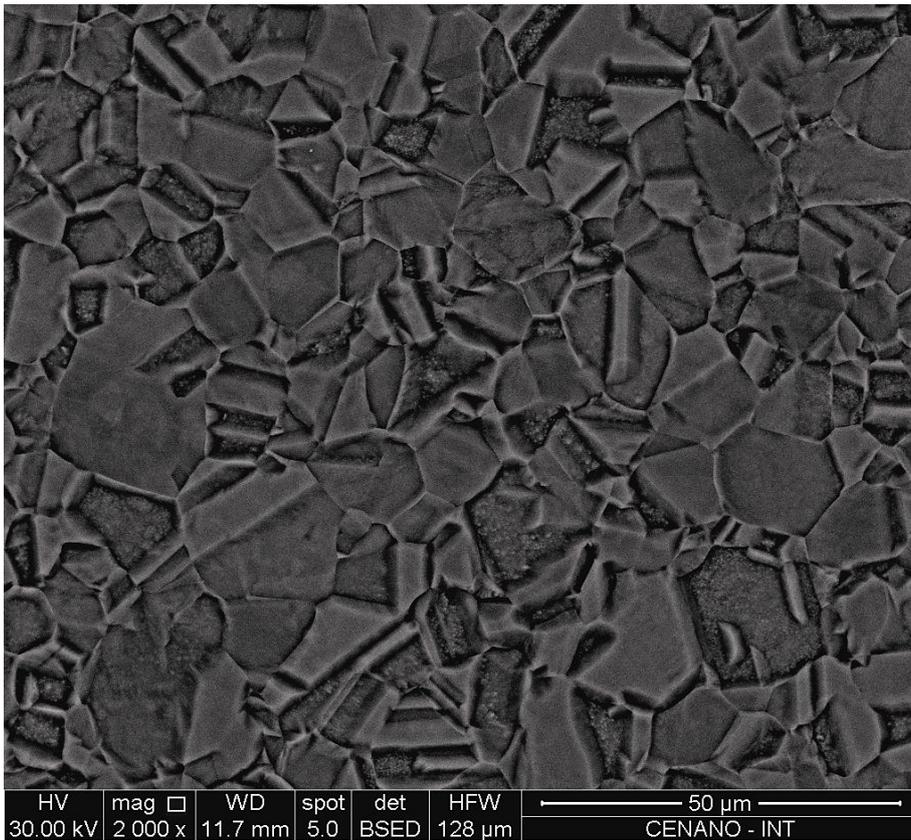
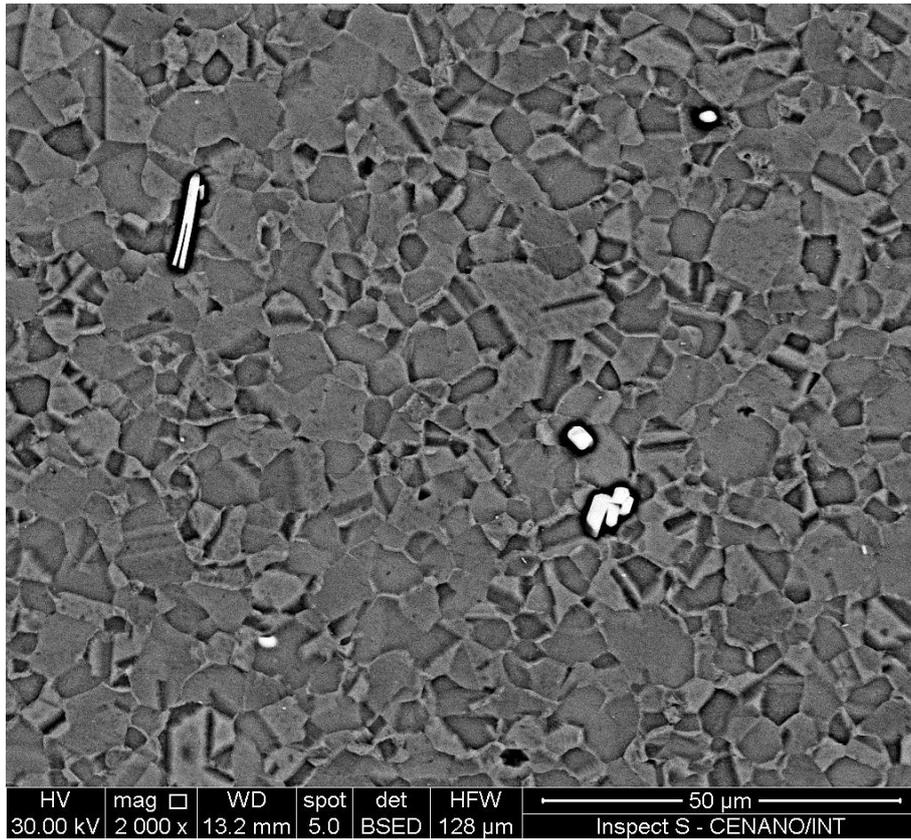


Figura 17: Micrografia de MEV (retroespalhado) de ambos os aços, acima, ISO 5832-9, e abaixo, ASTM F138.

De acordo com a indústria fornecedora do material, a temperatura utilizada para recristalização e solubilização dos aços foi de 1020°C a 1060°C. Usando como parâmetro a simulação de resfriamento do Thermo-Calc apresentada na seção de métodos experimentais, nessa faixa de temperatura, para o aço ASTM F138, não há possibilidade de formação de nenhuma outra fase além da já formada matriz austenítica. Já para o aço ISO 5832-9, há a possibilidade de formação de uma fase Hexagonal Compacta (HCP), já identificada como nitreto de cromo (Cr₂N) por Magnabosco (2009), além da já formada fase Z e matriz austenítica. Como a simulação não faz previsão do tempo para formação das fases, é possível que a fase Z, por exemplo, não tenha sido formada completamente e possa aumentar em fração de massa com um tratamento nessa temperatura, mesmo já abaixo da temperatura de solubilização de acordo com o software (1300°C).

Quanto ao formato da fase Z, no aço ISO 5832-9, é possível notar que sua geometria é, em sua maioria, irregular e apresenta tamanhos diversos, o que pode representar uma menor resistência à fadiga por criar regiões iniciadoras de trincas em altos ciclos. Portanto, é importante observar o formato dos precipitados, assim como Cubillos (2016) afirma, a geometria dessa fase quando em formato menos grosseiro não impacta significativamente a vida em fadiga do material e pode atuar como barreira a movimentação de discordâncias, aumentando a resistência mecânica da liga.

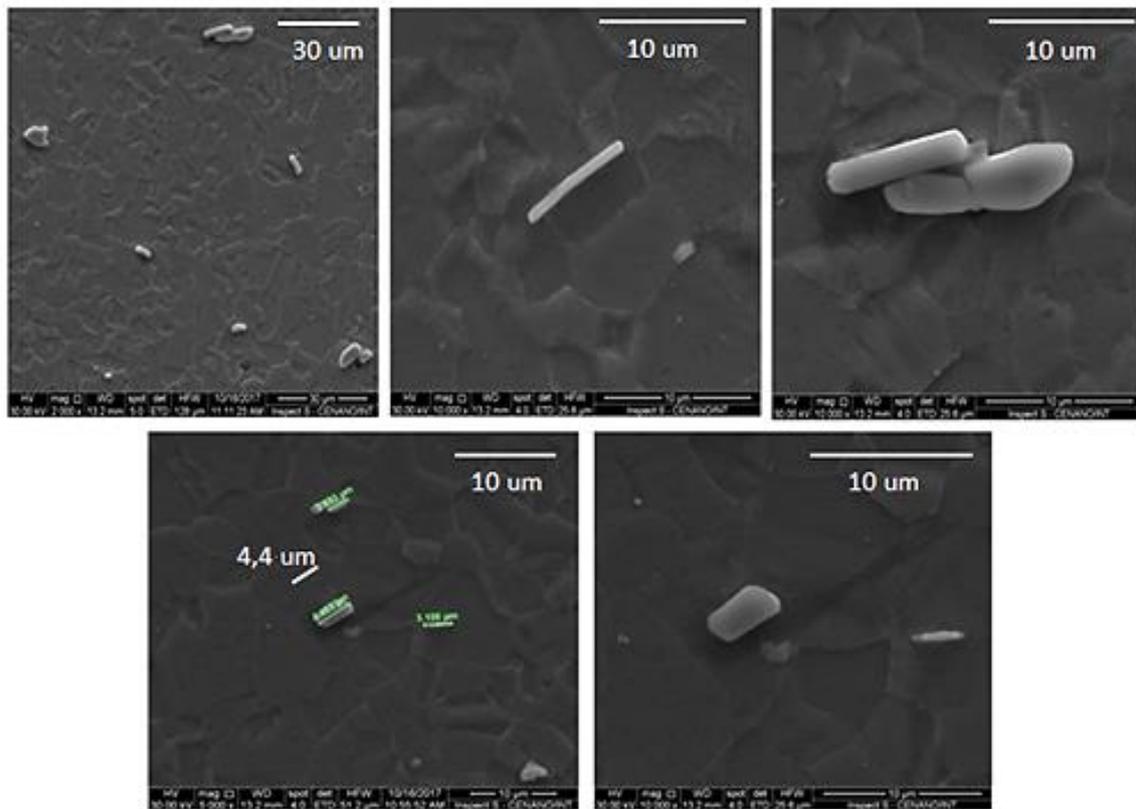


Figura 18: Fase Z mostrada no modo de elétrons secundários no MEV.

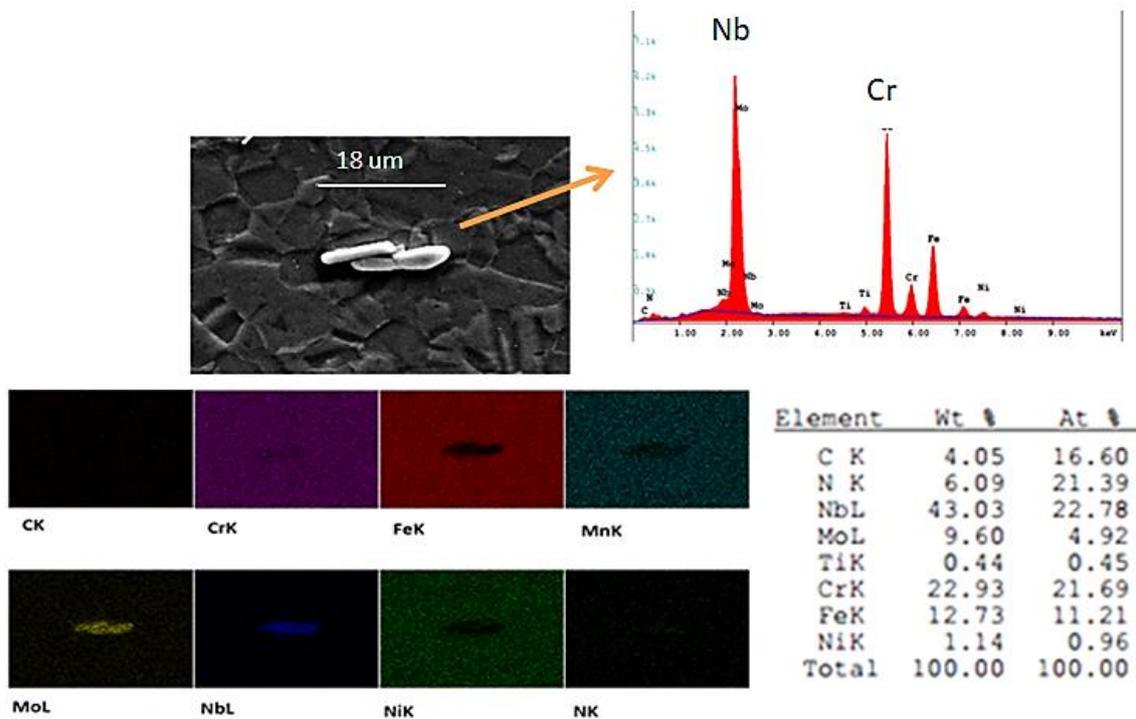


Figura 19: Mapa composicional da fase Z utilizando o EDS no MEV.

Com os resultados do EDS indicando uma alta presença dos elementos nióbio e cromo, é possível inferir que tal precipitado seja, de fato, um nitreto de Nb e Cr, o qual possui uma estrutura tetragonal, constituída de três sub-redes ocupadas pelos metais nióbio, cromo e nitrogênio. As posições atômicas do Nb e Cr também podem ser parcialmente substituídas por Mo e Fe, respectivamente (DANIELSEN; HALD, 2007).

4.3.4. Ensaio de Tração

Na Figura 20 são mostradas as curvas Tensão x Deformação (σ - ϵ) do ISO 5832-9 e ASTM F138, obtidas nos ensaios de tração. A Tabela 13 mostra os valores das propriedades obtidas: módulo de elasticidade (E), limite de escoamento (σ_y), limite de resistência (σ_u), alongamento ($\% \epsilon_t$) e redução de área (%RA).

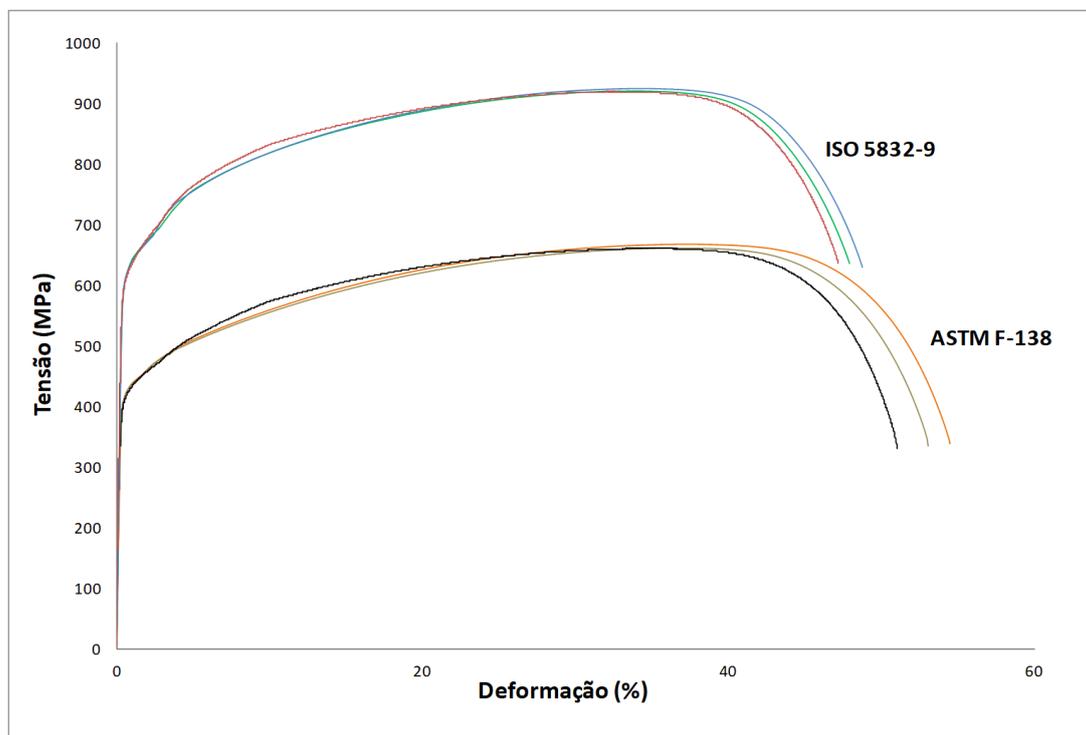


Figura 20: Curvas σ - ϵ obtidas nos testes de tração para os aços ASTM F-138 e ISO 5832-9.

Tabela 13: Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração. * Valores mínimos recomendados pelas normas ASTM F138 e ISO 5832-9 para os aços na condição de recozidos.

	ASTM F138	ISO 5832-9
E (GPA)	181,0	191,3
σ_Y (MPA)	404,7 (190)*	601,7 (430)*
σ_U (MPA)	662,5 (490)*	921,5 (740)*
ϵ_T (%)	49,5 (40)*	42,1 (35)*
RA (%)	85,4	59,4

A diferença, de quase 50% a mais no limite de escoamento do aço ISO 5832-9, além de indicar uma substancial melhora na resistência mecânica em relação ao aço ASTM F 138, demonstra como os mecanismos de endurecimento da liga ISO 5832-9 afetaram benéficamente suas propriedades mecânicas. É possível citar, portanto, o aumento da resistência mecânica pelo endurecimento por solução sólida pela adição dos elementos nióbio e nitrogênio a essa liga, a formação de precipitados da fase Z e maior refino de grão, já apresentado nos resultados encontrados para o tamanho de grão.

Além disso, o módulo de elasticidade de ambos os materiais são bastante semelhantes, apesar da diferença do limite de escoamento e resistência. O osso humano apresenta um módulo de elasticidade de, no máximo, 20 Gpa (GEETHA; SINGH et al., 2009). Para uma perfeita compatibilidade, é necessário que o módulo de elasticidade da

prótese seja o mais próximo desse valor, na medida do possível. Algumas complicações associadas ao fenômeno chamado de *stress shielding* podem ocorrer. Esse fenômeno consiste na diminuição das tensões atuantes no osso, devido a utilização de prótese metálica com módulo de elasticidade bastante superior ao do fêmur, no tocante a este trabalho. Ocorre uma considerável perda da densidade mineral na região próxima a esse osso, causado pela blindagem gerada, que diminui a reabsorção óssea nessa região. Isso pode causar um afrouxamento do implante (ZEPON; ANTONIALI *et al.*, 2012). Geralmente é usada uma manta (cimento ósseo) entre a prótese e o osso, o que reduz um pouco o problema do *stress shielding*.

4.3.5. Ensaio de Dureza Vickers

Os resultados obtidos no teste de dureza Vickers na amostra do aço ISO 5832-9 mostraram uma homogeneidade ao longo da superfície da seção transversal, com média de 265,4 HV (desvio de 1,9 HV), como mostrado na Figura 21. No entanto, no aço ASTM F138 as medidas de dureza obtidas variaram de acordo com a região de análise, assim para pontos próximos à superfície as medidas apresentaram uma média de 238 HV e para medidas próximas ao centro ou em regiões intermediárias entre o centro e a superfície a média foi de 189,2 HV. A média total de todas as medidas foi de 208,7 HV (desvio de 26,7 HV).

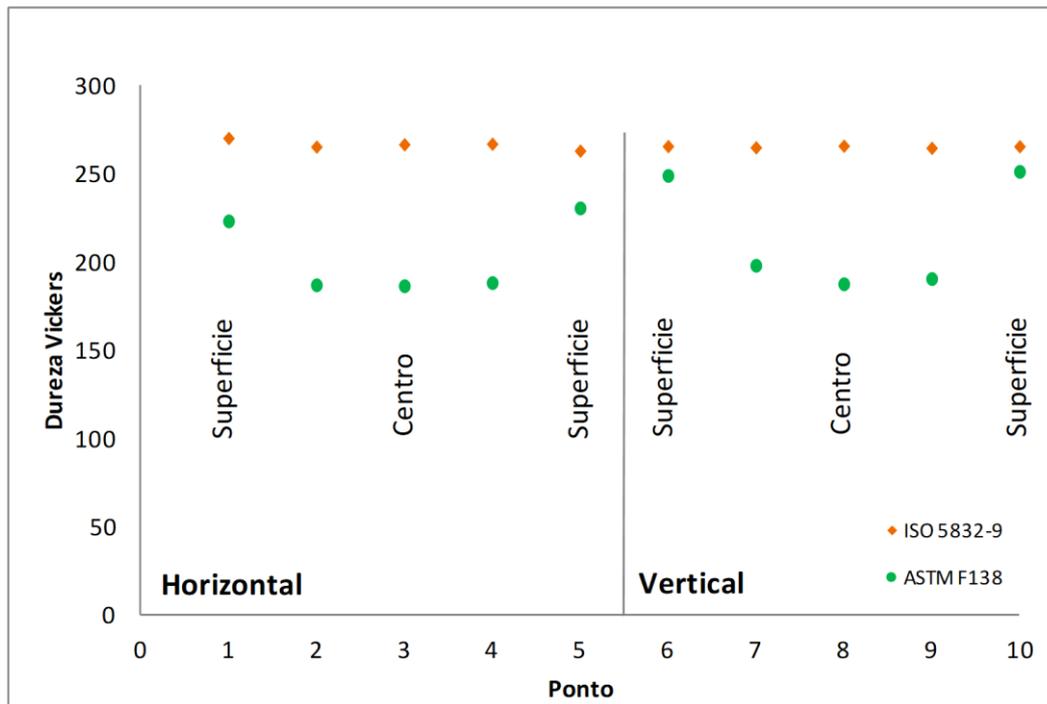


Figura 21: Resultados da dureza Vickers para as amostras AT e BT.

É possível então verificar que o aço ISO 5832-9 apresenta maior dureza que o aço ASTM F138. Isso é devido aos mecanismos de endurecimento do aço ISO 5832-9, que, apresenta um maior refino de grão e segundo a literatura aqui já abordada, possui outros mecanismos como: endurecimento por solução sólida de N e Nb, e formação de precipitados de nitretos.

Essa diferença de dureza próxima à superfície no aço ASTM F138 pode ter sido causada devido aos diferentes diâmetros das barras, levando em consideração que a barra do aço ASTM F138 era mais fina (15,88 contra 25,40 milímetros de diâmetro). Pode também estar relacionada às tensões superficiais ocasionadas por diferentes processos de acabamento da superfície, visto que a barra de ASTM F138 foi descascada e polida, e a barra de ISO 5832-9 foi retificada.

4.4. Resultados nas Amostras com Tratamento Térmico

4.4.1. Tamanho de Grão

Os números ASTM de tamanhos de grão encontrados em cada uma das seis amostras foram listados de acordo com a Tabela 14.

Tabela 14: Tamanho de grão nas amostras por tratamento térmico.

	ISO 5832-9				ASTM F138			
	Amostra sem TT	A1	A2	A3	Amostra sem TT	B1	B2	B3
T.G.	9,7	3,50	9,0	9,7	8,6	4,2	8,4	8,50
Desvio	0,14	0,42	0,25	0,17	0,11	0,19	0,12	0,19

O desvio padrão foi relativamente grande, principalmente nas amostras A1 e B1, devido a grande quantidade de maclas que a microestrutura apresentou, tornando mais complicada uma comparação direta com a carta ASTM.

Foi observada uma abrupta mudança no tamanho de grão das amostras que foram expostas a 1100°C durante 4 horas. O crescimento de grão na amostra A1 se mostrou ainda mais heterogêneo ao longo da superfície da amostra como se pode notar na Figura 22. Esse crescimento heterogêneo foi tão perceptível que foi possível ver os grãos a olho nu, fazendo um formato de “X” (Figura 24). A Figura 23 mostra algumas outras imagens dessa heterogeneidade.

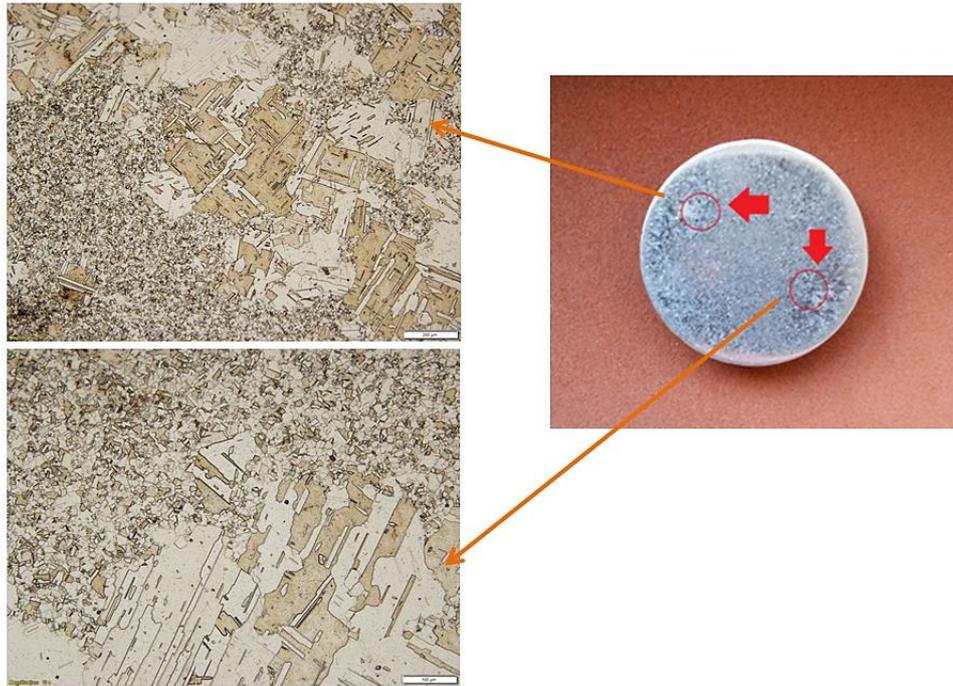


Figura 22: Crescimento anormal de grão e grãos vistos a olho nu. Heterogeneidades destacadas.

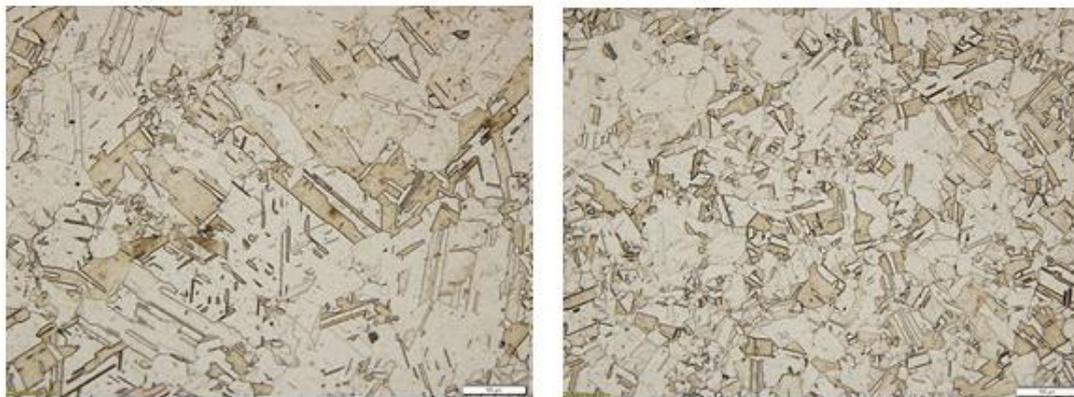


Figura 23: Outras micrografias do crescimento anormal de grão.

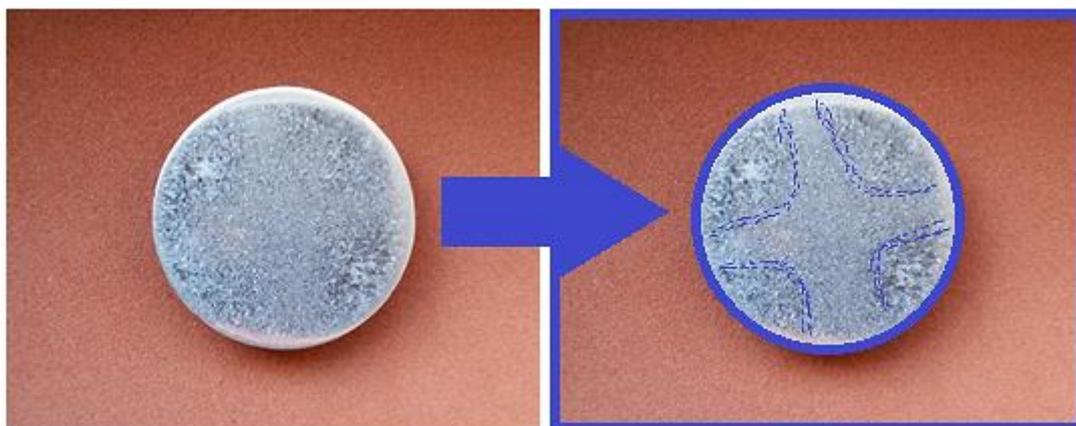


Figura 24: Destaque em azul do formato em “X” citado.

Esse crescimento anormal de grão pode ser entendido no sentido de que existe uma diferença na velocidade de crescimento dos grãos com base no seu próprio tamanho. Geralmente grãos grandes possuem uma razão de crescimento maior de que grãos menores. Logo, um grão em média maior que os vizinhos, crescerá mais rapidamente, ou seja, a sua razão de crescimento dispara. Ocorre então um afastamento da distribuição normal de grãos (FONSECA; RIOS, 2010).

Esse fenômeno é chamado de recristalização secundária e apresenta uma cinética similar a da recristalização (DIETER, 1981). Sua força motriz não está relacionada à energia armazenada, mas sim à diminuição da energia de superfície, isso ocorre quando grãos começam a crescer rapidamente às custas de outros grãos, quando em elevadas temperaturas como o presente caso (1100°C – 4 horas) (REED-HILL, 1982). Segundo Dieter (1981), algumas importantes variáveis podem influenciar o comportamento dessa recristalização, como: quantidade de pré-deformação, temperatura, tempo, composição e tamanho de grão inicial.

Para os grãos que não compunham o “X”, mas sim as heterogeneidades destacadas na Figura 22, os resultados obtidos foram grãos menores: 8,5 com desvio de 0,7. Fora do “X”, o resultado foi bastante variável, variando entre 2,5 e 4,5. No “X”, o resultado foi a média apresentada anteriormente na Tabela 14, com valor de 3,5 e desvio de 0,5.

Não foi encontrada na literatura uma situação parecida com a formação do “X”, nesse aço, que pudesse se relacionar diretamente com esse resultado, porém, acredita-se que esse fenômeno tenha ocorrido devido ao processo de laminação das barras na produção. As heterogeneidades de tamanho de grão poderiam já estar lá, mas apenas ficaram visíveis com o crescimento anormal de grão.

Sobre o tratamento térmico mais adequado para ambos os aços destaca-se algumas recomendações, portanto. Não tratar por longos períodos de tempo em torno de 1100°C, pois, mesmo no aço ASTM F138, que obteve um aumento de grão menor, se atingiu um valor de tamanho de grão prejudicial para as propriedades mecânicas, como encontrado nos resultados dos testes de dureza. Se for utilizar essa temperatura, o trabalho à quente deve ser rápido e o resfriamento também, para que não haja tempo para o crescimento exacerbado dos grãos. A fase Z, portanto, não foi capaz de impedir o crescimento de grão, uma vez que nesse tratamento térmico não houve a solubilização de precipitados desta fase, mas houve crescimento anormal de grão. O fabricante, aponta um tratamento de 1030°C a 1060°C. Acredita-se, então, que essa faixa de temperatura utilizada seja para manter a fase HCP (nitreto de cromo) não dissolvida, limitando o crescimento do grão, assim como aponta a simulação de resfriamento do software. Esta hipótese só é possível para o aço ISO 5832-9, que apresenta, no diagrama de resfriamento, a formação de fase HCP para essa faixa de temperatura.

Para as outras faixas de temperatura verificadas, viu-se que não houve mudança do tamanho de grão quando comparado ao material na condição de ‘como recebido’, o que não significa que não haja outros problemas associados à exposição a essas faixas de temperatura por longos períodos de tempo, como a sensitização e a formação de outras fases deletérias (DOERR; KIM *et al.*, 2017).

4.4.2. Análise por Difração de Raios X

A análise por difração de raios X indicou picos que acusam a estrutura da matriz austenítica do aço, igualmente ao encontrado nas amostras ‘como recebido’. Apesar disso, por meio da DRX não foi possível identificar, novamente, picos que indicassem outras fases intermetálicas e/ou precipitados. É provável que isso tenha ocorrido pela pequena quantidade dela em relação à matriz, fato já discutido anteriormente nos resultados da DRX das amostras sem tratamento térmico. No caso do aço ISO 5832-9, os picos de fase Z podem estar coincidentes aos picos da estrutura austenítica, já que existe a possibilidade de fase Z CFC.

Os gráficos de DRX seguem a seguir:

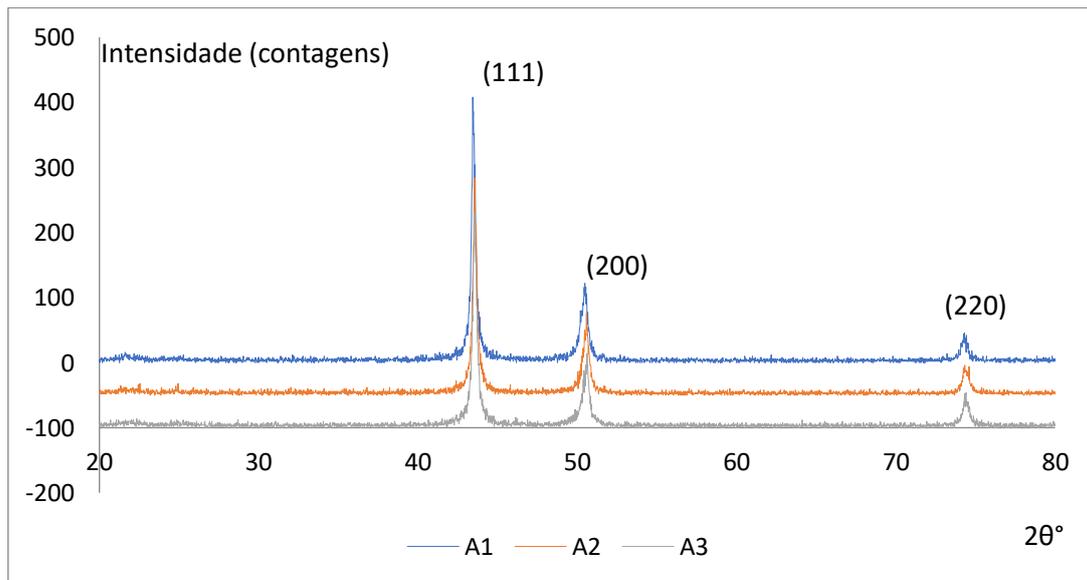


Figura 25: Gráfico de DRX das amostras A1, A2 e A3. Picos da estrutura cristalina da austenita CFC.

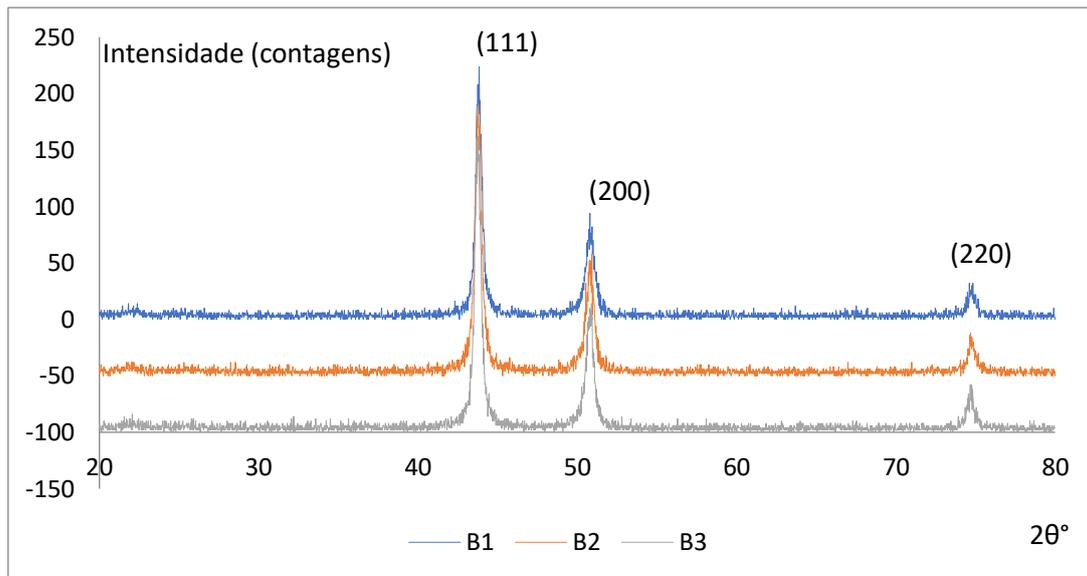


Figura 26: Gráfico de DRX das amostras B1, B2 e B3. Picos da estrutura cristalina da austenita CFC.

A diferença do processo industrial de fabricação e parâmetros do equipamento de difração podem resultar no reconhecimento ou não da fase pelo equipamento (SOBRINHO; RODRIGUES *et al.*, 2015). Acredita-se que a fase Z, mesmo não aparente nos picos da DRX, esteja presente no aço ISO 5832-9, assim como nas amostras ‘como recebido’. As figuras mostradas à frente, obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura em conjunto com o EDS, indicam a presença de um precipitado com composição química da fase Z.

4.4.3. Microscopia Óptica, Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva

ISO 5832-9:

A microestrutura obtida nas amostras com tratamento térmico variou drasticamente de acordo com a temperatura. Na Figura 27 foi possível comparar os

diferentes aumentos no MO para as amostras A1, A2 e A3. Os aumentos nominais foram colocados ao lado para fim de comparação direta.

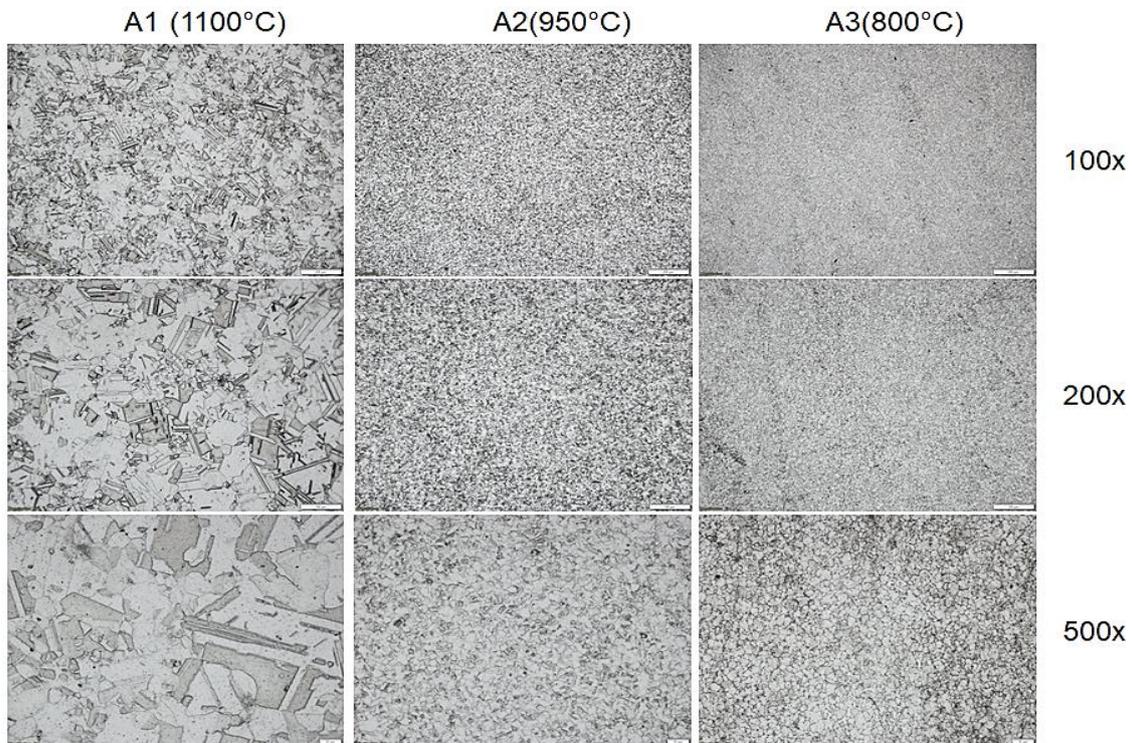


Figura 27: Comparação no MO entre as amostras A1, A2 e A3 em todas as temperaturas.

Pode-se observar claramente o distinto tamanho dos grãos de acordo com a temperatura do tratamento térmico. Foi possível verificar que para 950°C e 800°C o tamanho de grão não variou tanto como na amostra A1 (1100°C). A microestrutura resultante desta amostra também apresentou uma grande quantidade de maclas, como já fora citado.

Na imagem da coluna da amostra A3 (800°C) a 500X foi possível notar que os contornos de grão aparentaram estar mais espessos, indicando que houve precipitação de fase nesses contornos. A Figura 28, a seguir, demonstra tal fato e uma comparação direta com uma imagem obtida no MEV, na mesma amostra.

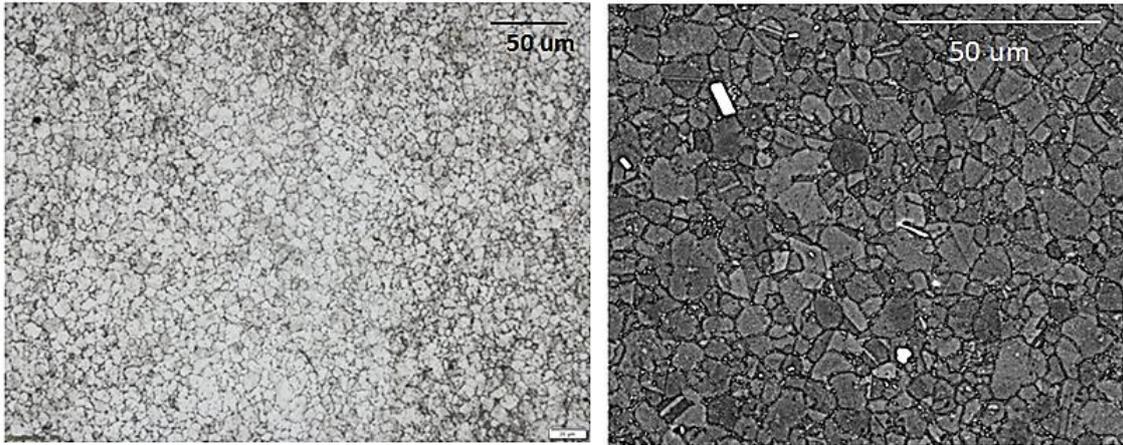


Figura 28: AMOSTRA A3 (800°C) - À esquerda, micrografia do MO mostrando os contornos de grão bem marcados com início de sensitização. À direita, micrografia do MEV mostrando precipitados na cor branca nos contornos de grão.

A Figura 29 apresenta o resultado do EDS para a fase Z e para os precipitados nos contornos de grão na amostra A3 (800°C). A fase Z apresentou grande quantidade de nióbio e cromo como já apontado em estudos de LV *et al.* (2014). Os precipitados nos contornos apresentaram maior quantidade desses elementos quando comparados ao resultado do EDS para a matriz na Figura 30 seguinte.

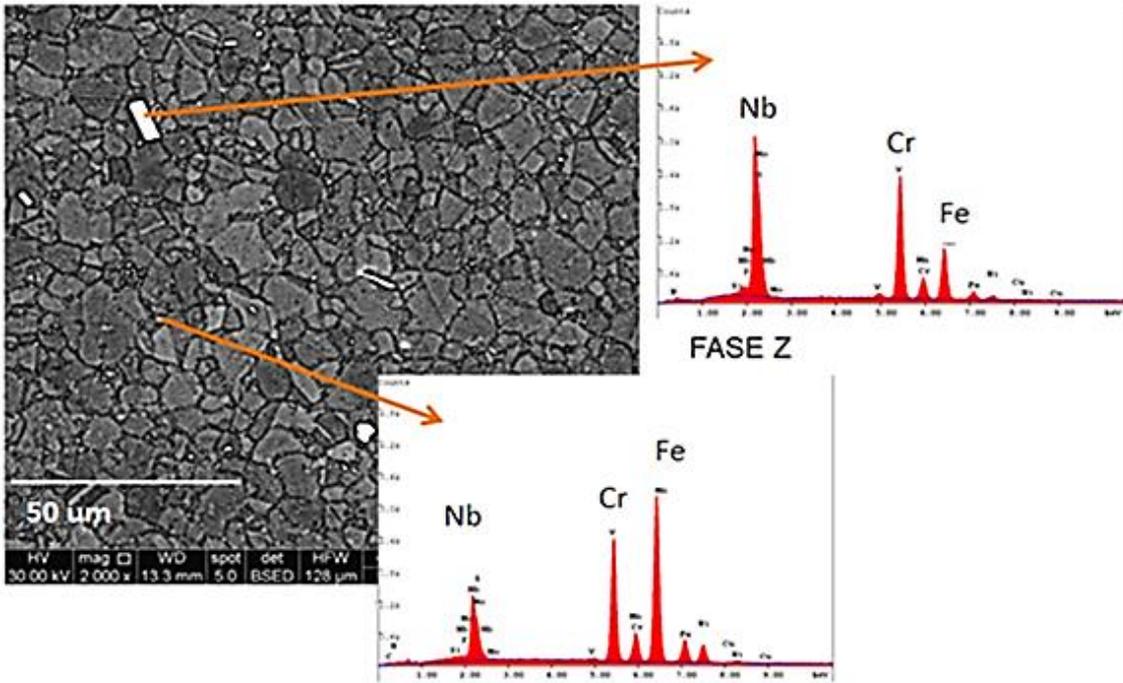


Figura 29: AMOSTRA A3 - EDS pontual na fase Z e nos precipitados nos contornos de grão.

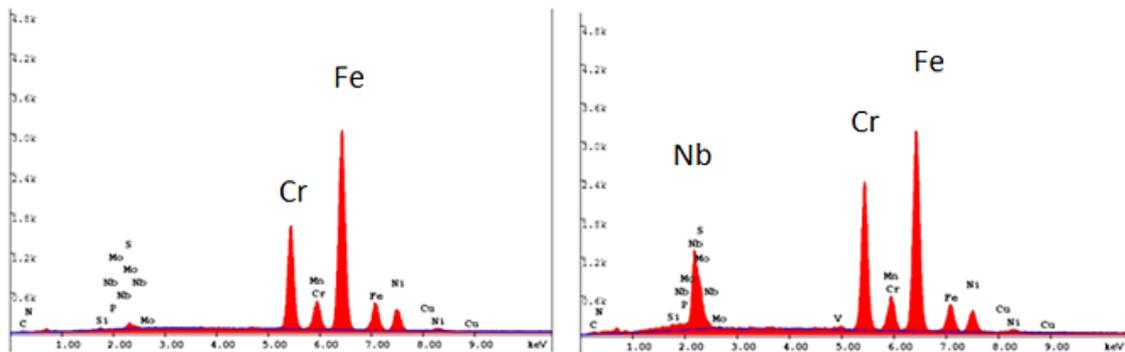


Figura 30: Composição elemental do EDS da matriz, à esquerda; e dos precipitados nos contornos, à direita.

Nos contornos, então, houve a formação de fase Z, justificado pelos altos picos de nióbio e cromo. O ferro e também o cromo detectados vêm da contribuição da matriz devido ao efeito pera. Por isso, a composição encontrada nessa região seria uma ponderação entre a fase Z e a própria matriz, porquanto o feixe de elétrons ter um diâmetro mínimo (cerca de 2 micrômetros), nesse caso, relativamente grande comparado os finos

precipitados nos contornos. Cubillos (2016) coloca que a formação desta fase deve ser controlada de modo a evitar estruturas irregulares potencialmente concentradoras de tensão, logo, essa formação nos contornos poderia ser prejudicial devido sua possível indução ao aparecimento de trincas de fadiga e a corrosão localizada.

Existem alguns tipos de disposição espacial dos átomos na célula unitária da fase Z. Algumas delas havendo substituição de elementos, mudança nos parâmetros de rede e diferentes estruturas cristalinas (tetragonal e CFC), como Di Nunzio *et al.* (2010) aponta. Algumas estruturas possíveis para a fase Z, como aponta LV *et al.* (2014), são CrNbN e as ricas em nitrogênio: ICrNbN₂, II CrNbN₂ e CrNbN₃.

Como apontado por LV *et al.* (2014), o aumento na concentração de nitrogênio pode promover a formação de fases Z ricas em nitrogênio. Como os parâmetros de rede mudam para cada estrutura, é possível, através do ângulo dos picos da difração de raios X, verificar quais foram formadas. Alguns estudos trabalham com a técnica de extração de precipitados para obter quantidade mínima detectável pela DRX.

É possível também que tenha havido a formação de carbonetos M₂₃C₆, apesar de não terem sido detectados pelo EDS. Já para a fase Sigma, acredita-se que esta não tenha sido formada, pois sua cinética de formação está muito associada à presença de ferrita nos aços, como abordado anteriormente, a velocidade de difusão na ferrita é bem maior que na austenita. Sendo esse aço livre de ferrita, a possibilidade de formação dessa fase é pequena, levando em conta o baixo tempo de tratamento térmico utilizado: 4 horas. Há a possibilidade de que tenha havido também a formação de fase HCP nos contornos, levando em conta sua composição química (Cr e Nb) e o resultado encontrado no EDS.

A seguir, na Figura 31, temos o comparativo das amostras A1, A2 e A3 no MEV, mostrando mais uma vez a diferença no tamanho de grão da amostra A1 para as demais.

Também nesta amostra, é possível notar uma maior dispersão de fase Z. Isso pode ter sido causado devido um aumento da cinética de formação dessa fase em alta temperatura (1100°C) e pode ser visto em mais detalhe na Figura 32, que traz A1 comparada à amostra do mesmo aço sem tratamento térmico.

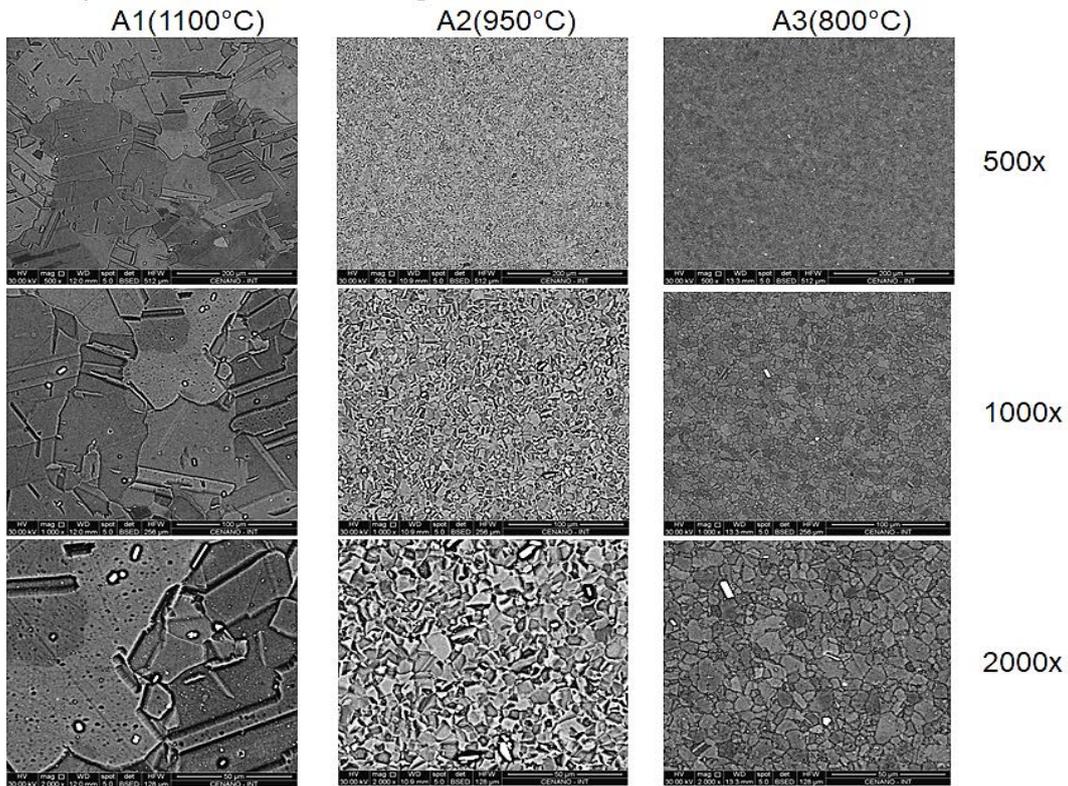


Figura 31: Comparação no MEV entre as amostras A1, A2 e A3 em todas as temperaturas.

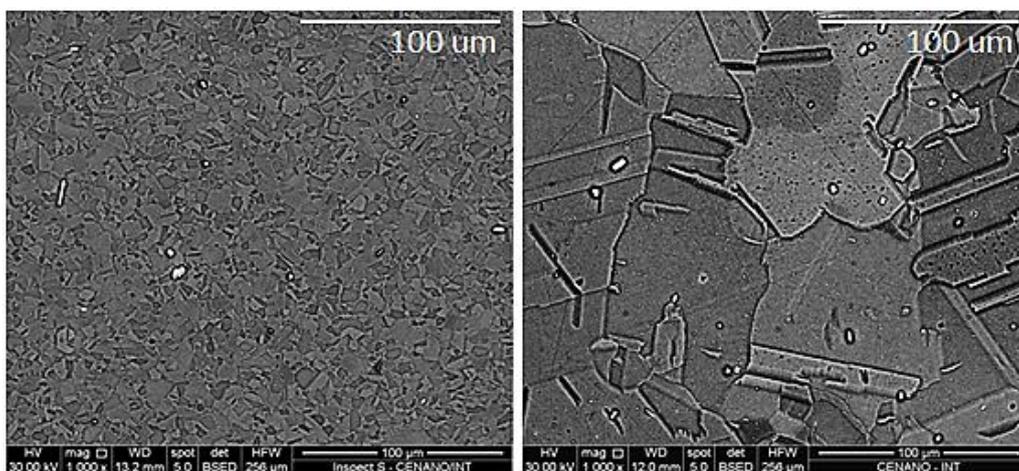


Figura 32: À esquerda, micrografia da amostra AT, sem tratamento térmico. À direita, A1, tratada a 1100°C.

ASTM F138:

A microestrutura obtida nas amostras com tratamento térmico variou de maneira menos pronunciada no aço ASTM F138, com exceção ao crescimento anormal de grão a 1100°C na amostra B1. Na Figura 33 podemos comparar os diferentes aumentos no microscópio eletrônico para as amostras B1, B2 e B3.

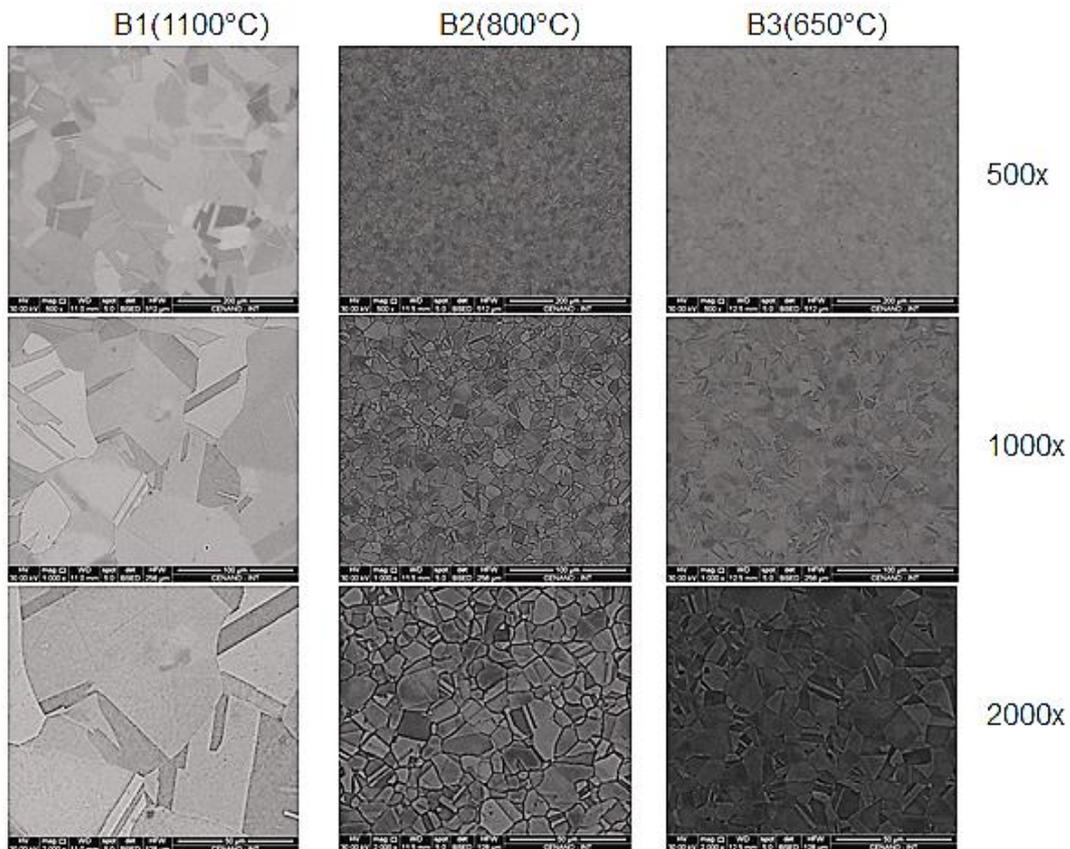


Figura 33: Comparação no MEV entre as amostras B1, B2 e B3 em todas as temperaturas.

É possível notar que os grãos na amostra com tratamento térmico em maior temperatura apresentaram um crescimento anormal (DIETER, 1981). Em comparação com o aço ISO 5832-9, no mesmo tratamento térmico, a microestrutura não apresentou tantas heterogeneidades de tamanho de grão como os grãos visíveis a olho nu expostos anteriormente na amostra A1.

Na amostra B2 (800°C) pôde-se observar, de maneira mais sutil do que na amostra A3, a presença de precipitados nos contornos de grão. Esses precipitados se manifestaram de maneira mais discreta e fina, de forma que não podem ser analisados separadamente pelo EDS pontual. Acredita-se que esta fase possa ser o carboneto $M_{23}C_6$, passível de formação conforme a simulação termodinâmica para essa faixa de temperatura e, de acordo com a literatura, tal como já encontrada nos contornos de grão em diferentes tratamentos térmicos (MAGNABOSCO, 2009; CALDERÓN-HERNÁNDEZ, 2016). Esse precipitado foi formado na amostra B2 e não na B3, apesar de termodinamicamente viável em ambas segundo a simulação do Thermo-Calc. Isso ocorreu por provavelmente não ter havido tempo suficiente a 650°C (amostra B3) para o crescimento dessa fase, diferentemente de 800°C (amostra B2), condição na qual a temperatura mais elevada forneceu mais energia para aumentar a cinética de crescimento. É importante sempre lembrar que a simulação do Thermo-Calc não leva em consideração o tempo para o surgimento da fase. Não acredita-se que tenha se formado a fase Sigma por razão semelhante ao exposto anteriormente para o aço ISO 5832-9.

A Figura 34 é apresentada uma comparação dessas amostras B2 e B3 no microscópio ótico. Na Figura 35, capturada no microscópio eletrônico, não foi possível observar diferenças entre as amostras. Isso pode ter acontecido devido à dissolução dos precipitados nos contornos pelo ataque químico, sendo assim possível apenas observar os contornos mais profundos e espessos na imagem do MO.

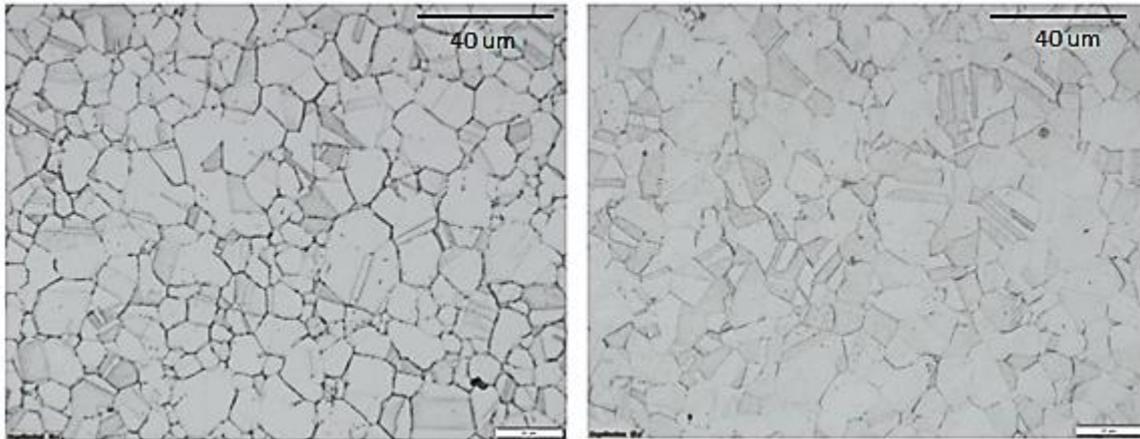


Figura 34: Comparação entre B2 e B3, no MO.

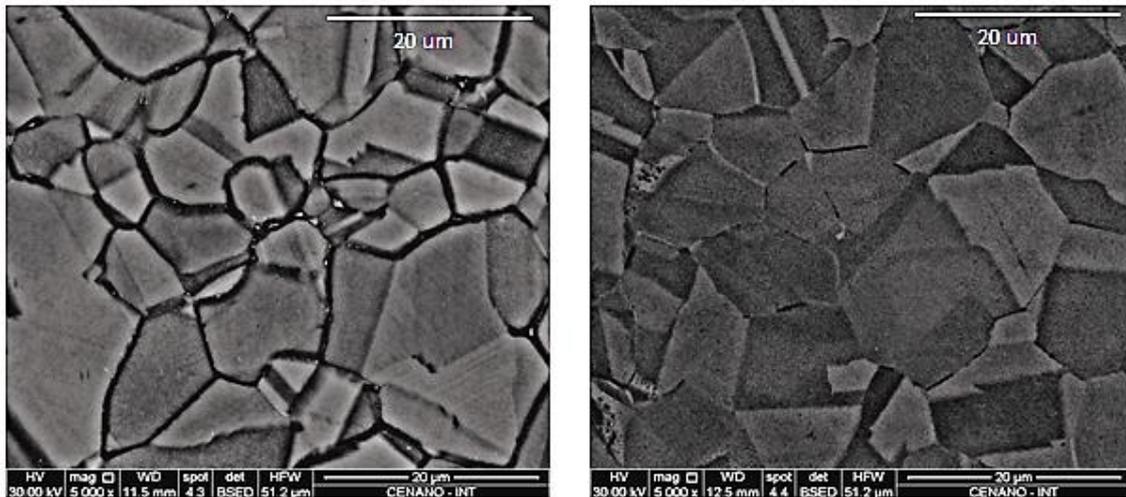


Figura 35: Comparação entre B2 e B3, no MEV.

4.4.4. Ensaio de Dureza Vickers

Os resultados obtidos nos testes de dureza Vickers para as amostras do aço ISO 5832-9 permaneceram superiores aos do aço ASTM F138, tal como apresentado nas figuras 36 e 37. Foi possível observar também que, a amostra B1 (1100°C) apresentou uma queda de dureza maior do que a amostra A1 (1100°C), proporcionalmente, significando que a dureza do aço ASTM F138 a 1100°C foi mais afetada pela temperatura. Dessa maneira, é possível dizer que, nessa temperatura, as propriedades mecânicas de ambos os aços são fortemente prejudicadas, não sendo então recomendada a permanência

na temperatura de 1100°C por períodos longos. É possível que isso tenha ocorrido devido ao crescimento exagerado dos grãos (REED-HILL, 1982).

Nota-se, também, que apesar da nucleação de precipitados nos contornos de grão na amostra B2 no aço ASTM F 138, não houve variação tão significativa na dureza. Já no aço ISO 5832-9, apesar de ter havido nucleação de fase nos contornos de grão da amostra A3, supostamente afetando a sua dureza, foi possível notar que os valores encontrados na amostra A2 foram bem próximos.

Para tratamentos térmicos em torno das temperaturas de 650°C e de 800°C para o ASTM F138 e 800°C e 950°C para o aço ISO 5832-9 não há, portanto, redução na dureza do material. Isso não elimina o fato de tratamentos térmicos nessas faixas de temperatura poderem resultar na formação de fases indesejáveis que causem outros problemas na liga, como por exemplo, os já citados: diminuição da vida em fadiga, diminuição da resistência a corrosão e formação de fase Z, nos contornos como verificado no presente trabalho para o aço ISO 5832-9 (GIORDANI; GUIMARÃES et al., 2004).

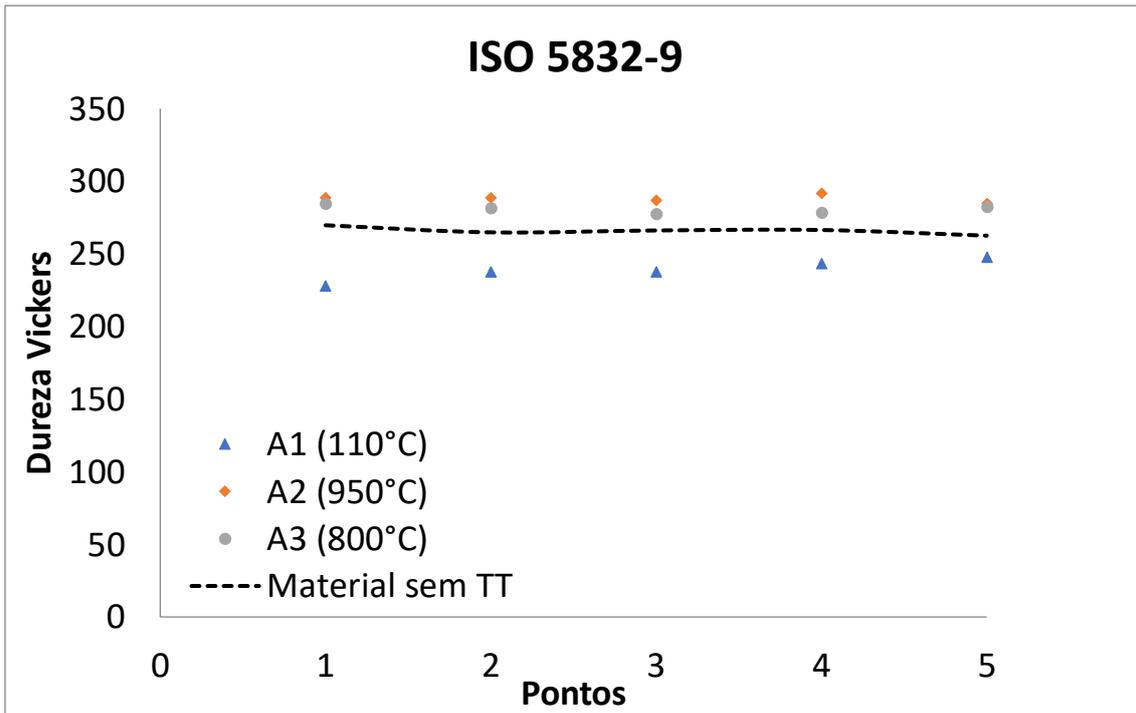


Figura 36: Resultado da dureza Vickers HV10 para todas as amostras tratadas e não tratadas do aço ISO 5832-9.

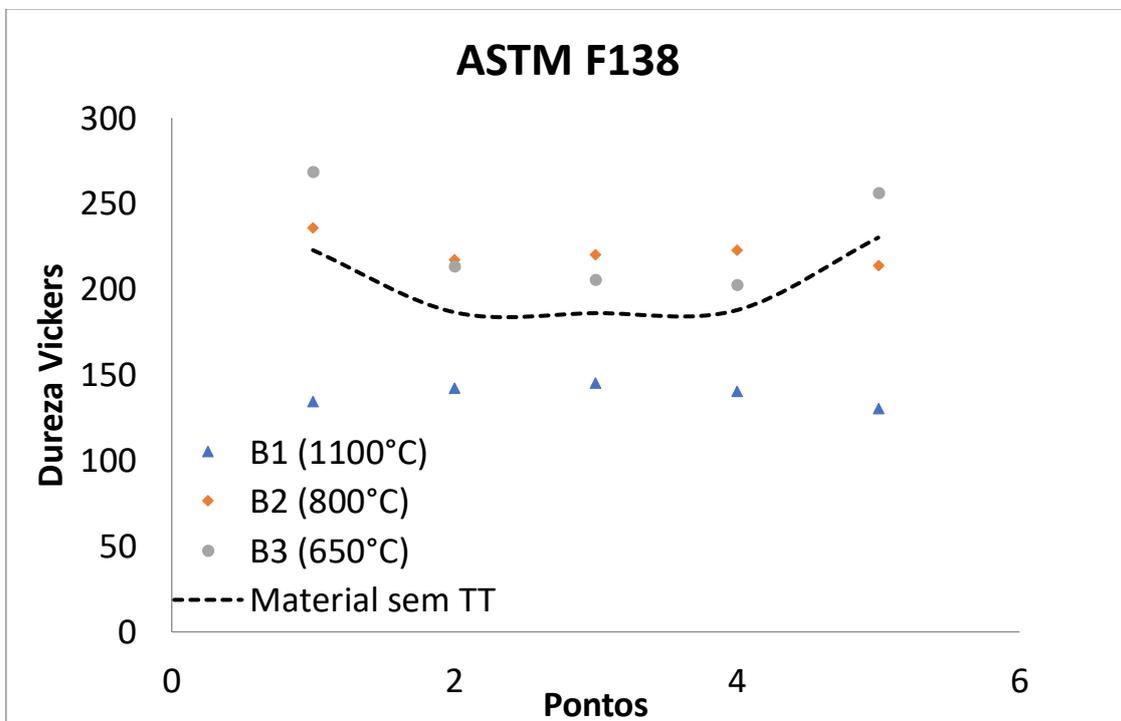


Figura 37: Resultado da dureza Vickers HV10 para todas as amostras tratadas e não tratadas do aço ASTM F138.

5. Conclusões

As simulações de resfriamento do software Thermo-Calc para os aços estudados se mostraram eficientes para prever a possível formação de fases na microestrutura. Várias das fases previstas nos diagramas puderam ser atestadas pela caracterização microestrutural.

A comparação direta entre os aços mostrou que a dureza e a resistência mecânica do aço ISO 5832-9 são superiores às do aço ASTM F138. Isso pode ser relacionado ao nióbio em solução sólida, a presença de fases intermetálicas (fase Z), que podem agir como barreiras à movimentação de discordâncias no aço ISO 5832-9, e o maior refino de grão. Viu-se que a fase Z, porém, não teve marcante atuação como inibidor do crescimento de grão, uma vez que, quando tratado a 1100°C, não há solubilização da fase Z, mas há crescimento anormal de grão. Sugere-se que o tratamento de 1030°C a 1060°C, realizado pelo fabricante no aço ISO 5832-9, objetive manter o nitreto de cromo, como indicado pela simulação termodinâmica.

Para ambos os aços, o tratamento a 1100°C promoveu intenso crescimento de grão e redução na dureza. Dessa forma, caso estes aços venham a ser trabalhados à quente, é importante se atentar ao tempo do tratamento, a fim de evitar o rápido crescimento de grão e uma diminuição significativa na dureza.

Para tratamentos térmicos nas temperaturas de 650°C, 800°C e 950°C, não houve significativo crescimento de grão. Porém, considera-se a possibilidade de formação de carbonetos $M_{23}C_6$, o qual pode ser formado em tempos prolongados de tratamento. No aço ISO 5832-9, ainda há a possibilidade de formação de fase Z e fase HCP nos contornos de grão.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Testes de suscetibilidade à corrosão – Uma possível verificação de como a resistência à corrosão variou de acordo com as fases formadas, principalmente nas amostras onde houve formação de fase nos contornos de grão.

Testes de fadiga em ambiente corrosivo nas amostras tratadas e não tratadas – Possível comparação da resistência à fadiga num ambiente simulando o organismo humano.

Testes de tração nas amostras tratadas – Verificar como a resistência mecânica se alterou em relação às amostras não tratadas.

Laminação a quente e a frio - Verificar o comportamento da microestrutura e das outras fases formadas. Se possível realizar testes mecânicos para verificar as mudanças nas propriedades.

Envelhecimento por tempo maior – Possivelmente observar o aparecimento de outras fases na estrutura e de forma mais grosseira, verificar assim os limites de tempo e temperatura para tratamento térmico sem deterioração das propriedades ou microestrutura.

7. Referências Bibliográficas

- ABNT NBR ISO 5832-1. **Implantes cirúrgicos - Materiais metálicos Parte 1: Aço inoxidável conformado**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2008.
- ABNT NBR ISO 5832-9. **Implantes para cirurgia - Materiais metálicos Parte 9: Aço inoxidável conformado de alto nitrogênio**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2008.
- ALVES, H. L. R.; STAINER, D.; BERGMANN, C. P. Método alternativo para a fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, v.20, n. 2/3, p. 81-88, 2004.
- ALVES, J. Tecnologia em Metalurgia. *Materiais e Mineração*, v. 13, n. 2, p.188-192, 2016.
- ANDERSSON, J. O.; HELANDER, T.; HÖGLUND, L. *et al.* THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science. *Calphad*, v. 26, n. 2, p. 273-312, 2002.
- ANDRADE, T. F. 2006, *Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb*. Tese de M.Sc, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- ASTM E112-13. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. American Society for Testing and Materials. 2013.
- ASTM E3-11. *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*. American Society for Testing and Materials, 2011.
- ASTM E407-07. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. American Society for Testing and Materials, 2007.
- ASTM E45-05e3. *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*, American Society for Testing and Materials, 2005.
- ASTM E45-18. *Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel*. American Society for Testing and Materials, 2018.
- ASTM E8/8M-16a. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. American Society for Testing and Materials, 2016.
- ASTM F138-13a. *Standard Specification for Wrought 18Chromium - 14Nickel - 2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)*. American Society for Testing and Materials, 2013.
- ASTM F1586-13. *Standard Specification for Wrought Nitrogen Strengthened 21Chromium - 10Nickel - 3Manganese - 2.5Molybdenum Stainless Steel Alloy Bar for Surgical Implants (UNS S31675)*. American Society for Testing and Materials. 2013.

- AZEVEDO, C. R. F.; HIPPERT Jr., E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 5, p. 1347-1358, 2002.
- BARBOSA, A. D. 2006, *Avaliação da Sensitização em Aços Inoxidáveis Ferríticos Estabilizados e Não Estabilizados Usando a Técnica Reativação Eletroquímica Potenciocinética Em Meio Sulfúrico*. Tese de M.Sc, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, MG, Brasil.
- BARROS, E. C.; CAMBRUZZI, G. S.; SOUZA, J. *et al.* *Cuidados e Orientações ao paciente submetido a artroplastia de quadril*. Perse: e-book, 2017. Disponível em: <http://www.cefid.udesc.br/arquivos/id_submenu/2263/cuidados_e_orientacoes_ao_paciente_submetido_a_artroplastia_de_quadril.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2018.
- BEZERRA, E. O. T.; NASCIMENTO, J. J. S.; LUNA, C. B. B. *et al.* Avaliação de não conformidades de próteses de quadril fabricadas com ligas de titânio e aço inox. *Revista Matéria*, v. 22, n. 01, 2017.
- BRASIL. Resolução RDC nº 59, de 25 de agosto de 2008. Institui o regulamento técnico com os requisitos gerais para o agrupamento em famílias e sistemas de implantes ortopédicos para fins registro. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 ago. 2008.
- BUSS, G. A. M.; DONATH, K. S.; VICENTE, M. G. Utilização de aços inoxidáveis em implantes. *BIT – Boletim Informativo de Tecnovigilância*, Brasília, n. esp, dez, 2011.
- CALDERÓN-HERNÁNDEZ, J. W., 2016, *Efeito da temperatura de revenimento sobre o grau de sensitização e resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis supermartensíticos contendo 13% Cr, 5% Ni, com e sem adições de Nb e Mo*. Tese de D. Sc, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- CHAVES, R., 2001, *Obtenção e caracterização de ligas Ti-Al-Nb para uso em implantes ortopédicos*. Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- CIPOLLA, L.; DANIELSEN, H. K; DI NUNZIO, P. E. *et al.* On the role of Nb in Z-phase formation in a 12% Cr steel. *Scripta Materialia*, v. 63, p. 324–327, 2010.
- COHEN, M. *Tratado de ortopedia*. São Paulo: Roca, 2007.
- COSTA E SILVA, A. Aplicação da termodinâmica. *Metalurgia e Materiais*, v. 57, n. 516, p. 694-694, 2001.
- CROOKES, R., 2007, *Pickling and passivating stainless steel*. 2 ed. Luxemburg. Euro Inox.
- CUBILLOS, P. O. ; SANTOS, C. T. ; CAMINHA, I. M. V. *et al.* *Caracterização Química e Microestrutural de Hastes Femorais Modulares Fabricados em Aço*

- Inoxidável ABNT NBR ISO 5832-9***. In: 71° CONGRESSO ANUAL ABM, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- DANIELSEN, H. K; HALD, J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V,Nb)N. *Calphad*, v. 31, n. 4, p. 505-14, 2007.
- DARYL L. ROLL, P. E. ***Passivation and the passive layer***. AstroPak, 2014. Disponível em: <https://astropak.com/wp-content/uploads/2014/07/the_passive_layer.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2018.
- DEMAI, F. M., 2006, ***Um dicionário terminológico da área de ortopedia técnica: descrição e análise***. Tese de M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- DI NUNZIO, P. E.; CIPOLLA, L.; VIPRAIO, S. T. *et al.* Quantitative X-ray diffraction analysis of development of Z phase in 12%Cr–Nb–V–N steel. ***Materials Science and Technology***, v. 26, n. 12, p. 1423-28, 2010.
- DIETER, G. E., 1981, ***Metarlurgia Mecânica***. 2 ed. Rio de Janeiro. Editora Guanabara Koogan.
- DOERR, C.; KIM, J.; SINGH, P. *et al.* Evaluation of sensitization in stainless steel 304 and 304L using nonlinear Rayleigh waves. ***NDT&E International***, v. 88, p. 17-23, 2017.
- FERREIRA, R. C. 2009, ***Estudo da formação da fase Sigma em aços inoxidáveis austeníticos: foco nas ligas 317, 317L e 317LN***. Tese de M.Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, RS, Brasil.
- FONSECA, G. S.; RIOS, P. R. Modelagem Cinética do Crescimento Anormal de Grão. ***Tecnol. Metal. Mater. Miner.***, v. 7, n. 1-2, p. 49-53, 2010.
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. ***Concerns about Metal-on-Metal Hip Implants***, 2017. Disponível em: <<https://www.fda.gov/medicaldevices/productsandmedicalprocedures/implantsandprosthetics/metalonmetalhipimplants/ucm241604.htm>> . Acesso em: 10 fev. 2018.
- FREIRE, F. M.; ARAGÃO, K. G. C. B., 2004, ***Osteoporose: um artigo de atualização***. Tese de M.Sc, Curso de Fisioterapia, Universidade Católica de Goiás, Goiânia, Goiás, GO, Brasil.
- GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R. *et al.* Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. ***Progress in Materials Science***, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009.
- GIORDANI, E. J. 2001, ***Propriedades, Microestruturas e Mecanismos de Fratura de Trincas por Fadiga de dois Aços Inoxidáveis Austeníticos utilizados como Biomateriais***. 2001. 285f. Tese de D.Sc, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, SP, Brasil.

- GIORDANI, E. J.; GUIMARÃES, V. A.; PINTO, T. B. *et al.* Effect of precipitates on the corrosion-fatigue crack initiation of ISO 5832-9 stainless steel biomaterial. *Int J Fatigue* [Internet], n. 26, v. 10, p. 1129–36, 2004.
- GRABKE, H. J. High nitrogen steels: the role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. *ISIJ International*, v. 36, n. 7, p. 777-786, 1996.
- ISO 6507-1-18. *Metallic Materials - Vickers Hardness Test - Part I: Test Methods*. International Organization for Standardization, 2018.
- LUKAS, H.; FRIES, S.; SUNDMAN, B. Computational thermodynamics: the calphad method. *Cambridge University Press*, UK, 2007.
- LV, Z. Q. *et al.* Atomistic study on phase stability and electronic structures of Z phase CrNbN_x (x = 1, 2, 3). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 598, p. 89–94, 2014.
- MACHADO, I.F. 1999, *Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio*. Tese de D. Sc. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.
- MAGALHÃES, H. L. G., 2010, *Melhoria da limpidez do aço SAE 1045 desoxidado ao alumínio com aplicação na indústria automobilística*, utilizando termodinâmica computacional. Tese de M.Sc, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, MG, Brasil.
- MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v. 12, n. 3, p. 321-327, 2009.
- NEVES, G. O. 2016, *Termodinâmica computacional aplicada a materiais produzidos via metalurgia do pó*. Tese de M.Sc, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, SC, Brasil.
- OLIVEIRA, F. S. 2013, *Caracterização e propriedades mecânicas de próteses para quadril*. Tese de M.Sc, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C., 1994, *Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades*. 1 ed. São Paulo. Editora Hemus.
- PASCHOAL, M. B.; ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R. Quantificação de fases intermetálicas em aço inoxidável superdúplex por estereologia quantitativa – efeito de diferentes fontes de imagens. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 310-317, 2015.
- REED-HILL, R. E., 1982, *Princípios da metalurgia física*. 2 ed. São Paulo, Editora Guanabara Dois S. A.
- SILVEIRA, V. A. S.; PEREIRA, A. C.; AMADEI, S. U. Aspecto interdisciplinar na pesquisa da biocompatibilidade dos materiais dentários. *Revista Biociência*, Taubaté, v. 10, n. 4, p. 209-213, 2004.

- SIMIONI, S., 2012, *Manual da qualidade de implante em artroplastia de quadril*. 1 ed. Curitiba. Editora Universitária Champagnat.
- SOBRINHO, J. H. O. S.; RODRIGUES, S. F.; SILVA, E. S. *et al.* Plastic Instability in ISO 5832-9 High-nitrogen Austenitic Stainless Steel. *ISIJ International*, v. 55, n. 3, p. 670-678, 2015.
- SOKEI, C. R. ; FERREIRA, I. ; TOKIMATSU, R. C. *et al.* *Avaliação da Dureza do Aço Inoxidável ISO 5832-9 em Função da Variação da Temperatura de Envelhecimento*. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Brasil, 2006.
- STEIN, F.; PALM, M.; SAUTHOFF, G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics*, v. 12, p. 713-720, 2004.
- TADDEI, E. B., 2007, *Obtenção da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas*. Tese de D.Sc, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo, SP, Brasil.
- VILLARES METALS. *Aço Inoxidável para Implantes Ortopédicos: ASTM F138*. 2003. Disponível em:<
<https://www.yumpu.com/pt/document/read/12772671/aco-inoxidavel-para-implantes-ortopedicos-vi-138-villares-metals>> . Acesso em: 12 dez. 2017.
- VILLARES METALS. *Aço Inoxidável para Implantes Ortopédicos: ISO 5832-9*. 2003. Disponível em:<<https://www.yumpu.com/pt/document/view/12772704/vi-58329-villares-metals>> . Acesso em: 12 dez. 2017.
- ZENG, Y. P.; FAN, H. M.; XIE, X. S. Effects of the shape and size of rectangular inclusions on the fatigue cracking behavior of ultra-high strength steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, v. 20, n. 4, p. 360-64, 2013.
- ZEPON, G.; ANTONIALI, A. Í. S.; BOLFARINI, C. *Estudo de viabilidade da utilização de ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade em próteses de quadril*. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 2012.
- ZHANG, X. Z.; WU, X. J.; LIU, R. *et al.* Influence of Laves phase on creep strength of modified 9Cr-1Mo steel. *Materials Science & Engineering A*, v. 706, p. 279-286, 2017.