

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR Maria Aparecida  
Larosa ..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 27 / 07 / 2010  
Paulo F. Bernardes  
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Maria Aparecida Larosa**

**Análise da Resistência à Corrosão e ao Desgaste  
do Aço Inoxidável Austenítico ASTM F 138  
Tratado por Laser**

Campinas, 2010.

**Maria Aparecida Larosa**

# **Análise da Resistência à Corrosão e ao Desgaste do Aço Inoxidável Austenítico ASTM F 138 Tratado por Laser**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi

Campinas  
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

L327a Larosa, Maria Aparecida  
Análise da resistência à corrosão e ao desgaste do aço  
inoxidável austenítico ASTM F 138 tratado por laser /  
Maria Aparecida Larosa. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Maria Clara Filippini Ierardi.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fusão a laser. 2. Aço inoxidável austenítico. 3.  
Implantes ortopédicos. 4. Corrosão. 5. Desgaste  
mecânico. I. Ierardi, Maria Clara Filippini. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Corrosion and wear resistance analysis of ASTM F 138  
austenitic stainless steel treated by laser

Palavras-chave em Inglês: Laser fusion, Austenitic stainless steel , Orthopaedic  
implants, Corrosion, Mechanical wear

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Célia Marina de  
Alvarenga Freire, Maria Aparecida Pinto, Otávio Fernandes  
Lima da Rocha

Data da defesa: 27/07/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

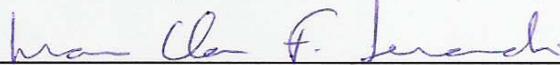
**TESE DE DOUTORADO**

**Análise da Resistência à Corrosão e ao Desgaste  
do Aço Inoxidável Austenítico ASTM F 138  
Tratado por Laser**

Autora: **Maria Aparecida Larosa**

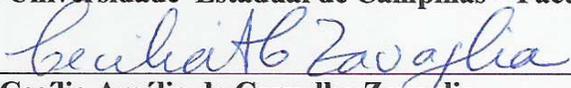
Orientadora: **Profª. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi**

A Banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



**Profª. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi, Presidente**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**



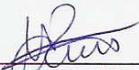
**Profª. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**



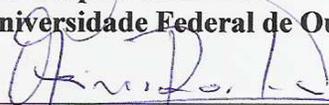
**Profª. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire**

**Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica**



**Profª. Dra. Maria Aparecida Pinto**

**Instituição: Universidade Federal de Ouro Preto**



**Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha**

**Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará**

Campinas, 27 de julho de 2010.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a minha mãe,

**Ivani Silva,**

Aos meus familiares e amigos.

## **Agradecimentos**

Durante o desenvolvimento desta tese, várias pessoas foram importantes pelo apoio, ensinamento e amizade que me proporcionaram. De forma especial gostaria de agradecer:

Aos meus familiares pelo incentivo e compreensão em todos os momentos da minha vida.

A Leandro Camara Ledel pela compreensão, paciência e companheirismo nos momentos difíceis da realização deste trabalho.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi pela oportunidade e orientação durante o período de desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também pela amizade e pelo apoio.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia e à Prof<sup>ª</sup>. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire pela possibilidade de utilizar o Laboratório de Biomateriais e Biomecânica e o Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimentos, respectivamente. Agradeço também pelas sugestões e discussões durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Amauri Garcia pelo apoio durante o período de realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Milton Sérgio Fernandes de Lima e ao Prof. Dr. Rudimar Riva pela atenção e colaboração para o desenvolvimento experimental em seu laboratório no Instituto de Estudos Avançados do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial.

Ao Prof. Dr. Nelson Batista de Lima, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela atenção e discussão técnica acerca das análises de difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso e a José Alfredo Fraymann, do Instituto de Física Gleb Wataghin, pela possibilidade de utilizar o difratômetro de raios-X do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais.

À Villares Metals S.A. pela doação da liga utilizada neste trabalho.

À amiga Maria Aparecida pelos ensinamentos, sugestões e discussões que muito me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

À Maria Eliziane Pires de Souza pelo apoio e sugestões dadas durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Noé Cheung e Felipe Toloí Gastaldo pelas sugestões, estímulo e apoio durante este período de convívio.

À Claudenete Vieira Leal pela colaboração para o desenvolvimento do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas pelo Programa de Pós-Graduação.

Aos amigos por todo apoio, companheirismo e amizade dedicada neste período.

A todos os professores e colegas do Departamento de Engenharia de Materiais que ajudaram de forma direta e indireta no desenvolvimento deste trabalho.

A Deus pela minha vida e por todas as boas coisas já concedidas, dentre elas, os amigos.

MUITO OBRIGADA.

“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor...

Lembre-se: se escolher o mundo ficará sem o amor,  
mas se escolher o amor, com ele conquistará o mundo.”

*Albert Einstein.*

## Resumo

No presente trabalho, o aço inoxidável austenítico ASTM F 138, empregado na fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes, foi submetido a tratamento de superfície por laser, com o intuito de analisar as modificações microestruturais resultantes deste tratamento e seus efeitos na resistência à corrosão e ao desgaste microabrasivo. A caracterização microestrutural foi feita por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microdureza Vickers e difração de raios-X. Para analisar o comportamento em corrosão do aço, antes e após o tratamento, foram realizados três tipos diferentes de ensaios eletroquímicos usando solução de Ringer como eletrólito. O comportamento em desgaste foi avaliado a partir de ensaios por microabrasão do tipo esfera-sobre-placa, utilizando como abrasivos uma suspensão de partículas de carboneto de silício (SiC) em água destilada e uma suspensão de SiC em solução de Ringer. Após o tratamento por laser, o aço apresentou uma microestrutura refinada constituída por dendritas de austenita, com um aumento de aproximadamente 23% na dureza e com melhoria frente à corrosão e ao desgaste.

*Palavras Chave:* Tratamentos de superfície por laser, implantes ortopédicos, aço inoxidável austenítico, resistência à corrosão, resistência ao desgaste.

## **Abstract**

In this work, ASTM F 138 austenitic stainless steel, used in temporary and permanent orthopaedic implants manufacture, was subjected to laser surface treatment. The purpose is analyze the microstructural changes resulting from this treatment and their effects on the microabrasive wear and corrosion resistance. The microstructural characterization was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy, Vickers microhardness and X-ray diffraction. In order to analyze the corrosion behavior, three different types of electrochemical tests were carried out before and after treatment, using Ringer's solution as electrolyte. The wear behavior was evaluated using ball-cratering microabrasive wear tests, using slurry of silicon carbide particles (SiC) in distilled water and slurry of SiC in Ringer's solution. After laser treatment, the steel presented a refined microstructure consisted of austenite dendrites, with a 23% hardness increase and improved corrosion and wear resistance.

*Key Words:* Laser surface treatments, orthopaedic implants, austenitic stainless steel, corrosion resistance, wear resistance.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1	Aplicações dos biomateriais [Adaptada de Sokei, 2007].....	04
Figura 2.2	Implantes temporários: (a) placas de compressão para pequenos fragmentos, (b) sistema de fixação para coluna, (c) placas de compressão especiais para ossos longos e (d) fixador externo circular [Ortosíntese, 2010].....	05
Figura 2.3	Implantes permanentes: (a) próteses de quadril tipo Muller, (b) próteses de quadril tipo Moore e Thompson, (c) implante de ombro tipo Neer e (d) próteses de joelho [Ortosíntese, 2010].....	06
Figura 2.4	Solubilidade do carbono na austenita em uma liga Fe-18%Cr-8%Ni [Sedriks, 1996].....	10
Figura 2.5	Diagrama de Schaeffler [Sedriks, 1996].....	11
Figura 2.6	Seção do diagrama de fase Fe-Ni-Cr mostrando os modos de solidificação [Schino et al., 2000].....	12
Figura 2.7	Diagrama dos possíveis modos de solidificação para os aços inoxidáveis austeníticos [Schino et al., 2000].....	13
Figura 2.8	Próteses com problemas retiradas em cirurgias de revisão: (a) afrouxamento, (b) fratura, (c) luxação, (d) fratura no fêmur e (e) desgaste dos componentes [Macedo, 2010].....	14
Figura 2.9	Processo de metalose desencadeado pela liberação de partículas do implante metálico: (a) região em contato com o implante e, (b) e (c) retirada do tecido necrosado [Barbosa, Tomachuk e Costa, 2006].....	15
Figura 2.10	Falhas em implantes permanentes e temporários: (a) haste femoral com fratura acelerada por corrosão, (b) fratura em haste causada por fadiga e corrosão e, (c) e (d) placas de compressão fraturadas devido à corrosão em frestas [Fonseca, Pereira e Silva, 2005; Gentil, 2003; Oliveira, Mesquita e Cavalcanti, 2002].....	17
Figura 3.1	Tipos de tratamentos superficiais a laser.....	19

Figura 3.2	Tratamento de fusão por laser: (a) poça líquida e (b) microestrutura da liga Al-15%Cu refundida por laser [Pinto et al., 2003].....	20
Figura 3.3	Direção de crescimento das dendritas segundo a orientação cristalográfica [Adaptada de Fukumoto e Kurz, 1998].....	21
Figura 4.1	Esquema do ensaio de desgaste microabrasivo do tipo esfera-sobre-placa.....	25
Figura 4.2	Mecanismos e superfícies de desgaste: (a) abrasão a dois corpos, (b) desgaste por sulcamento, (c) abrasão a três corpos e (d) desgaste por rolamento [Trezona, Allsopp e Hutchings, 1999; Hutchings, 1992].....	27
Figura 4.3	Representação esquemática da interação entre as partículas abrasivas e a superfície de desgaste: (a) microsulcamento, (b) microfadiga, (c) microcorte e (d) microtrincamento [Zum Gahr, 1998].....	28
Figura 5.1	Tipos de corrosão mais frequentes em implantes ortopédicos.....	32
Figura 5.2	Corrosão uniforme em chapa de aço carbono [Gentil, 2003].....	32
Figura 5.3	Corrosão por pites em tubo de aço inoxidável AISI 304 [Gentil, 2003].....	34
Figura 5.4	Corrosão em frestas em placa de aço inoxidável removida após dois anos de uso [Virtanen et al., 2008].....	35
Figura 5.5	Corrosão galvânica em uma haste femoral fabricada em liga de cobalto-cromo [Virtanen et al., 2008].....	36
Figura 5.6	Corrosão por atrito em uma prótese de quadril fabricada em liga de titânio [Virtanen et al., 2008].....	37
Figura 5.7	Falha em haste femoral de liga de titânio causada por corrosão sob tensão [Lam et al., 2008].....	38
Figura 6.1	Estrutura do aço ASTM F 138 como recebido: (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura.....	40
Figura 6.2	Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.....	41
Figura 6.3	Equipamento de laser a fibra utilizado (a), tratamento de superfície de uma amostra de aço (b) e esquema do tratamento utilizando gás de proteção (c).....	42
Figura 6.4	Fluxograma das etapas realizadas para definição dos parâmetros de processamento.....	43

Figura 6.5	Esquemas da realização de trilhas simples (a), da sobreposição de trilhas (b) e da seção transversal à direção de deslocamento do feixe de laser após a sobreposição (c).....	44
Figura 6.6	Esquema do perfil de microdureza Vickers traçado no material após o tratamento por laser.....	46
Figura 6.7	Equipamento utilizado para o ensaio de desgaste microabrasivo.....	47
Figura 6.8	Célula de corrosão utilizada nos ensaios eletroquímicos.....	49
Figura 6.9	Representação esquemática da extrapolação de Tafel (a) e da curva de polarização anódica (b) [ASTM G3, 2004].....	51
Figura 6.10	Representação esquemática de curvas de polarização cíclica mostrando o laço de histerese (a) e a resistência à corrosão de dois materiais diferentes (b) [ASTM G61, 2009].....	53
Figura 7.1	Fenômeno de <i>keyhole</i> em trilha fundida com potência de 300W, velocidade de varredura de 600mm/min e defocagem de 0mm.....	56
Figura 7.2	Trilha produzida com os parâmetros de processamento escolhidos para o tratamento de fusão da superfície do aço ASTM F 138 por laser.....	56
Figura 7.3	Seção transversal do aço ASTM F 138 após tratamento de fusão por laser mostrando a zona fundida (ZF) e o material base (MB).....	57
Figura 7.4	(a) Microestrutura da zona fundida; (b) detalhe da região destacada em (a)....	58
Figura 7.5	(a) Braços dendríticos primários e secundários presentes na microestrutura após o tratamento; (b) detalhe da região destacada em (a).....	59
Figura 7.6	(a) Crescimento epitaxial da estrutura de solidificação a partir do material base; (b) detalhe da região destacada em (a).....	60
Figura 7.7	(a) Crescimento epitaxial na sobreposição de trilhas da zona fundida do aço ASTM F 138; (b) detalhe da região destacada em (a).....	61
Figura 7.8	Mudança na direção de crescimento das dendritas.....	62
Figura 7.9	Difratogramas do aço inoxidável ASTM F 138 antes e após o tratamento com laser.....	63
Figura 7.10	Perfil de microdureza Vickers do aço ASTM F 138 após tratamento de fusão da superfície por laser.....	63

Figura 7.11	Volumes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície..	65
Figura 7.12	Taxas de desgaste obtidas para o aço sem e com tratamento de superfície.....	65
Figura 7.13	Coeficientes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície.....	66
Figura 7.14	Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 0,5N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.....	68
Figura 7.15	Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 1N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.....	69
Figura 7.16	Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 2N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.....	70
Figura 7.17	Volumes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.....	72
Figura 7.18	Taxas de desgaste obtidas para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.....	72
Figura 7.19	Coeficientes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.....	73
Figura 7.20	Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo em solução de Ringer utilizando carga de 0,5N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.....	74
Figura 7.21	Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo em solução de Ringer utilizando carga de 1N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.....	75
Figura 7.22	Curvas de polarização obtidas pelo método de Tafel para o aço ASTM F 138 com e sem tratamento por laser.....	77
Figura 7.23	Curvas obtidas em ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para o aço como recebido e com tratamento de fusão por laser.....	78

Figura 7.24	Pites formados durante os ensaios de polarização anódica na superfície do aço sem tratamento. Aumento de 250x (a) e (c). Aumento de 500x (b) e (d)....	79
Figura 7.25	Pites formados durante os ensaios de polarização anódica na superfície do aço tratado. a) aumento de 1000x. b) aumento de 2000x.....	79
Figura 7.26	Curvas obtidas pela técnica de polarização potenciodinâmica cíclica para o material com e sem tratamento de superfície por laser.....	81
Figura 7.27	Pites em estágio avançado de crescimento presentes no aço sem tratamento de superfície após os ensaios de polarização cíclica.....	82
Figura 7.28	Pequenos pites presentes no aço tratado pelo laser após os ensaios de polarização cíclica. a) aumento de 1000x. b) aumento de 2000x.....	83

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Comparação dos valores de módulo de elasticidade e densidade do osso cortical com alguns biomateriais metálicos [Black, 1988].....	07
Tabela 2.2	Composição química do aço inoxidável ASTM F 138 [ASTM F 138, 2008]....	09
Tabela 2.3	Causas mais comuns de falhas em implantes metálicos [Azevedo e Hippert, 2002].....	16
Tabela 6.1	Composição química do aço ASTM F 138 produzido pela Villares Metals S/A (% em peso).....	40
Tabela 6.2	Equivalentes cromo e níquel determinados para o aço ASTM F 138.....	40
Tabela 7.1	Parâmetros utilizados na definição do valor de potência do laser para o tratamento.....	55
Tabela 7.2	Parâmetros de processamento para o tratamento do aço inoxidável ASTM F 138.....	55
Tabela 7.3	Dureza média obtida após o tratamento a laser do aço ASTM F 138.....	64
Tabela 7.4	Diâmetro médio das calotas obtidas nos ensaios realizados com solução abrasiva de carboneto de silício em água destilada.....	64
Tabela 7.5	Diâmetro médio das calotas obtidas nos ensaios realizados com solução abrasiva de carboneto de silício em solução de Ringer.....	71
Tabela 7.6	Valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) obtidos nos ensaios de polarização pelo método de Tafel.....	76
Tabela 7.7	Valores de potencial de passivação ( $E_{pass}$ ), densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) e potencial transpassivo ( $E_t$ ) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.....	78
Tabela 7.8	Valores de potencial crítico de pite ( $E_{pite}$ ) e potencial de proteção ( $E_{prot}$ ) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.....	80

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras Latinas*

Cr<sub>eq</sub> – cromo equivalente

Ni<sub>eq</sub> – níquel equivalente

A – austenita

F – ferrita

M – martensita

L – fase líquida

G – gradiente térmico no líquido [K/m]

V<sub>s</sub> – velocidade de solidificação [m/s]

V<sub>l</sub> – velocidade do feixe de laser [m/s]

V<sub>hkl</sub> – velocidade de crescimento segundo a direção cristalográfica [m/s]

V – volume de desgaste [m<sup>3</sup>]

Q – taxa de desgaste [m<sup>3</sup>/m]

K – coeficiente de desgaste [m<sup>3</sup>/Nm]

E<sub>corr</sub> – potencial de corrosão [V]

i<sub>corr</sub> – densidade de corrente de corrosão [A/cm<sup>2</sup>]

E<sub>pass</sub> – potencial de passivação [V]

i<sub>pass</sub> – densidade de corrente de passivação [A/cm<sup>2</sup>]

E<sub>t</sub> – potencial transpassivo [V]

E<sub>pite</sub> – potencial crítico de pite [V]

E<sub>prot</sub> – potencial de proteção [V]

### *Letras Gregas*

γ – austenita

δ – ferrita delta

σ – fase sigma

χ – fase chi

$\lambda_1$  - espaçamento dendrítico primário [μm]  
 $\lambda_2$  - espaçamento dendrítico secundário [μm]

### *Abreviaturas*

a.C. – antes de Cristo

ZF – zona fundida

MB – material base

### *Siglas*

ASTM – American Society for Testing and Materials

SUS – Sistema Único de Saúde

PRE – Pitting Resistance Equivalent

VIM – Vacuum Induction Melting

ESR – Electro Slag Remelting

DEDALO – Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica

IEAv – Instituto de Estudos Avançados

CTA – Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

MO – Microscopia Óptica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

LABIOMEC – Laboratório de Biomateriais e Biomecânica

LPCM – Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais

IFGW – Instituto de Física Gleb Wataghin

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

OCP – potencial de circuito aberto [V]

ECS – eletrodo de Calomelano Saturado

Nd:YAG – Neodymium Yttrium Aluminum Garnet

## Sumário

1 INTRODUÇÃO	01
2 BIOMATERIAIS METÁLICOS	03
2.1 HISTÓRICO E GENERALIDADES	03
2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS	08
2.3 FALHAS EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	13
3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE POR LASER	18
3.1 TRATAMENTO DE FUSÃO DE SUPERFÍCIE POR LASER ( <i>LASER     MELTING</i> )	20
4 DESGASTE MICROABRASIVO	24
4.1 MECANISMOS DE DESGASTE MICROABRASIVO	26
5 CORROSÃO	29
5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	29
5.2 CORROSÃO EM IMPLANTES ORTOPÉDICOS	31
5.2.1 CORROSÃO UNIFORME	32
5.2.2 CORROSÃO LOCALIZADA	33
CORROSÃO POR PITES	33
CORROSÃO EM FRESTAS	34
CORROSÃO GALVÂNICA	35
CORROSÃO POR ATRITO	36
CORROSÃO SOB TENSÃO	37
6 MATERIAIS E MÉTODOS	39
6.1 TRATAMENTOS DE FUSÃO DE SUPERFÍCIE POR LASER	41
6.1.1 DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO	42
6.1.2 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	44
6.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL	45
6.3 ENSAIOS DE DESGASTE	46

6.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	48
6.4.1 MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL	50
6.4.2 TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA	50
6.4.3 TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA	51
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
7.1 PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO DEFINIDOS PARA O TRATAMENTO COM LASER	54
7.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO MATERIAL	57
7.3 ENSAIOS DE DESGASTE	64
7.4 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	76
7.4.1 MÉTODO DA EXTRAPOLAÇÃO DA RETA DE TAFEL	76
7.4.2 TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA ANÓDICA	77
7.4.3 TÉCNICA DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA CÍCLICA	80
8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	84
8.1 CONCLUSÕES	84
8.2 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	85
REFERÊNCIAS	86

# 1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da expectativa de vida nas últimas décadas, houve um aumento da população e, conseqüentemente, um grande crescimento no número de acidentes e casos de doenças que requerem a substituição parcial ou total de algumas partes do corpo humano. Anualmente, somente nos Estados Unidos, o uso de pinos, placas e parafusos de fixação de fraturas chega a 1,5 milhão de procedimentos e estima-se que sejam realizadas mais de 500 mil cirurgias de substituição das articulações de quadril e de joelho [Pereira et al.,2006]. Para atender a essa demanda, que cresce de 5 a 15% ao ano, é necessário o desenvolvimento de novos biomateriais e de técnicas cirúrgicas mais avançadas.

Atualmente, o aço inoxidável austenítico ASTM F138 é um dos materiais mais utilizados tanto para implantes temporários (fixação de fraturas) quanto permanentes (substituição de articulações). Seu uso se justifica principalmente pela combinação de propriedades como boa aceitação pelo organismo, boa usinabilidade, alta resistência mecânica e custo relativamente baixo quando comparado com as ligas de titânio e de cobalto-cromo-molibdênio. Os aços inoxidáveis apresentam uma excelente resistência à corrosão quando comparados a outros aços. Porém, quando estão expostos a determinados meios, como os fluidos internos do corpo humano, eles são susceptíveis à corrosão. Outro problema que pode ocorrer nesses dispositivos é o desgaste, ou seja, a perda de material a partir da superfície provocada pela interação com outra superfície ou material. Se o material implantado sofre desgaste, conseqüentemente ocorre perda do filme passivo desencadeando um processo de corrosão por atrito.

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano pode, além de prejudicar a integridade do material, gerar problemas como infecções ou reações alérgicas, levando à retirada prematura desse implante. Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, ocasionando falha do implante.

Conhecendo os principais problemas que levam à falha ou rejeição dos implantes ortopédicos, é possível apresentar propostas que possam minimizar os processos de corrosão e desgaste a fim de aumentar a vida útil desses dispositivos, reduzindo os danos que podem ser

causados ao paciente e os gastos extras ao sistema de saúde responsável pelas cirurgias.

Nos últimos anos, o tratamento a laser com ou sem fusão de metais e ligas tem sido utilizado para modificação superficial, sendo possível refinar, homogeneizar e endurecer a superfície destes materiais. Esses tratamentos podem ser uma boa alternativa na melhoria das propriedades mecânicas e metalúrgicas dos materiais, inclusive quanto ao comportamento frente à corrosão e ao desgaste. A principal vantagem dos tratamentos a laser é a precisão, sendo possível tratar pequenas áreas superficiais sem afetar o restante do material, além de ser um processo quimicamente limpo, sem ruído e facilmente automatizado. As modificações microestruturais resultantes desse tipo de tratamento dependem dos parâmetros de processamento empregados.

O material de estudo desse trabalho é o aço inoxidável austenítico ASTM F138, que foi submetido a tratamento por laser para fusão da camada superficial com os seguintes objetivos:

1. Analisar o efeito dos parâmetros de processamento por laser sobre a microestrutura do aço inoxidável austenítico ASTM F138;
2. Determinar os parâmetros ótimos para o processamento a laser com fusão superficial e caracterizar a microestrutura resultante em função do tratamento;
3. Avaliar a resistência à corrosão e ao desgaste do aço tratado através de ensaios eletroquímicos e ensaios de desgaste por microabrasão do tipo esfera-sobre-placa.

Alguns temas relevantes ao trabalho são abordados na revisão bibliográfica. No capítulo 2, são apresentados os biomateriais metálicos, dando ênfase aos aços inoxidáveis austeníticos e discutindo suas características e propriedades. O capítulo 3 aborda os tratamentos de superfície por laser. Nos capítulos 4 e 5 são enfatizados os principais conceitos e tipos de corrosão e desgaste, respectivamente. A metodologia usada no trabalho é apresentada no capítulo 6 e os resultados obtidos e a discussão são apresentados no capítulo 7. No capítulo 8 são apresentadas as conclusões acerca do trabalho desenvolvido e algumas sugestões para trabalhos futuros.

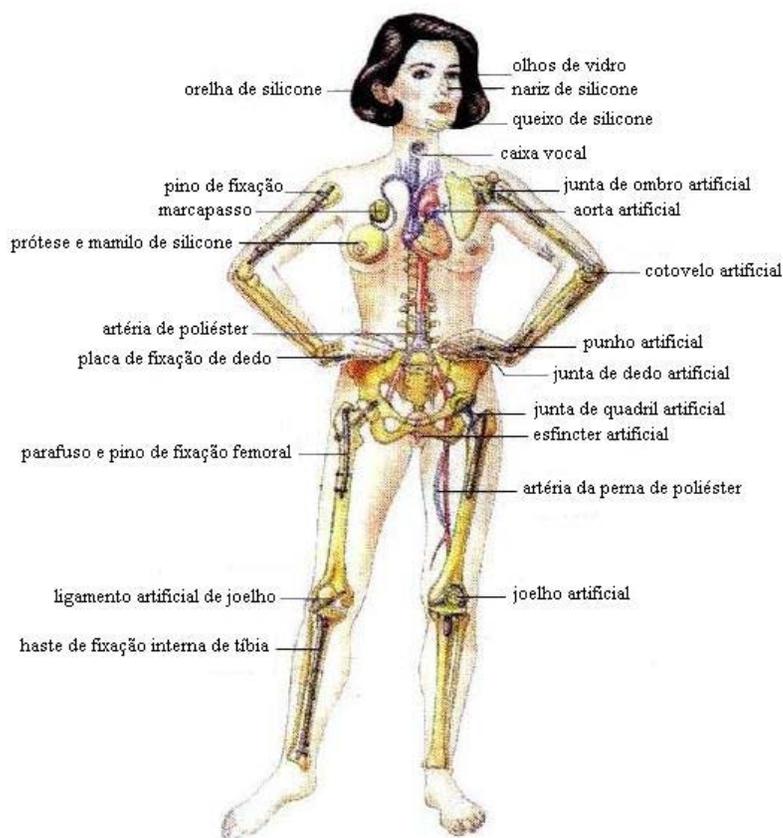
## **2 BIOMATERIAIS METÁLICOS**

### **2.1 Histórico e generalidades**

A história dos biomateriais remonta à antiguidade, pois as primeiras tentativas do homem para corrigir deformidades aconteceram antes mesmo da existência da anestesia e assepsia, limitando-se a procedimentos cirúrgicos na superfície do corpo. As primeiras cirurgias de restauração foram realizadas por cirurgiões hindus. Em 600 a.C., Susrutha fez a reparação de um nariz ferido utilizando um pedaço de carne viva retirada da região das bochechas [Balamurugan et al., 2008]. Esta técnica de reconstrução nasal migrou do Oriente ao Ocidente e foi aperfeiçoada em 1430, quando se passou a utilizar um retalho de pele retirado do braço. Estimulados pelas tragédias da Primeira Guerra Mundial (1914-1918), Von Graefe e Gillies na Inglaterra, Davis, Ivy e Kazanjian nos Estados Unidos e Filator na Rússia se tornaram pioneiros no desenvolvimento de novos métodos de transferência de tecidos e fechamento de feridas [Balamurugan et al., 2008; Walker, 1977].

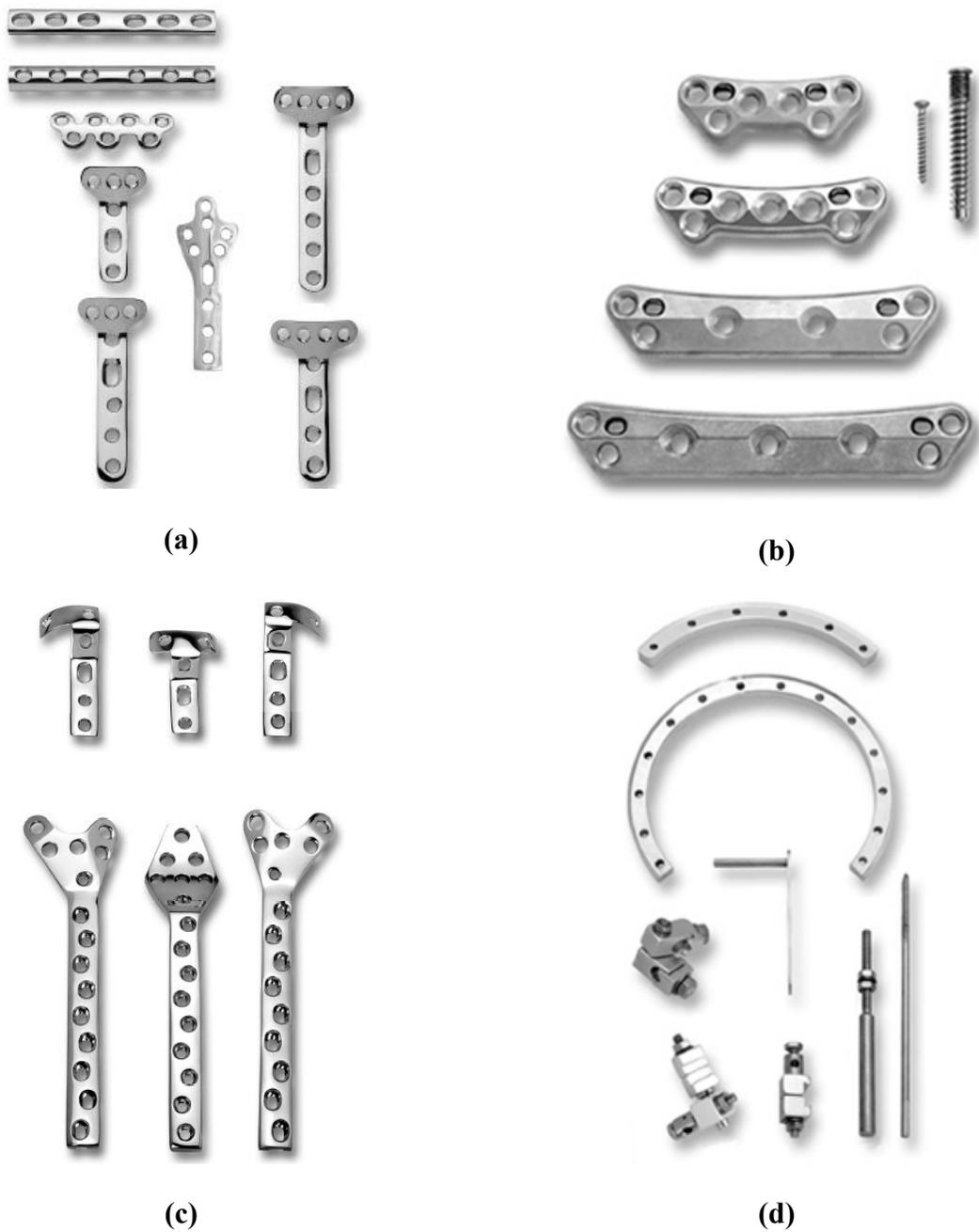
Ainda de acordo com Balamurugan et al. [2008], o registro mais antigo de uso de metal em procedimento cirúrgico é de 1565, quando Petronius fez a reparação de um palato utilizando uma placa de ouro. Porém, até o final do século XIX, as tentativas de introduzir dispositivos metálicos no interior do corpo humano foram, em sua maioria, frustradas. Na década de 1860 foram desenvolvidos diversos dispositivos metálicos como fios e pinos, confeccionados em ferro, ouro, prata e platina. Os primeiros aços formulados, além de se degradar rapidamente em ambiente fisiológico, também produziram efeitos adversos. A necessidade de materiais metálicos com elevada resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão levou ao desenvolvimento do aço inoxidável em 1926. A partir daí, foram criados novos materiais para aplicações ortopédicas, como as ligas de cobalto-cromo, em 1936, e o titânio e suas ligas na década de 60.

A capacidade de recuperar ou substituir partes danificadas do corpo tem melhorado a qualidade de vida de milhões de pessoas. A Figura 2.1 mostra as principais aplicações dos biomateriais no corpo humano.

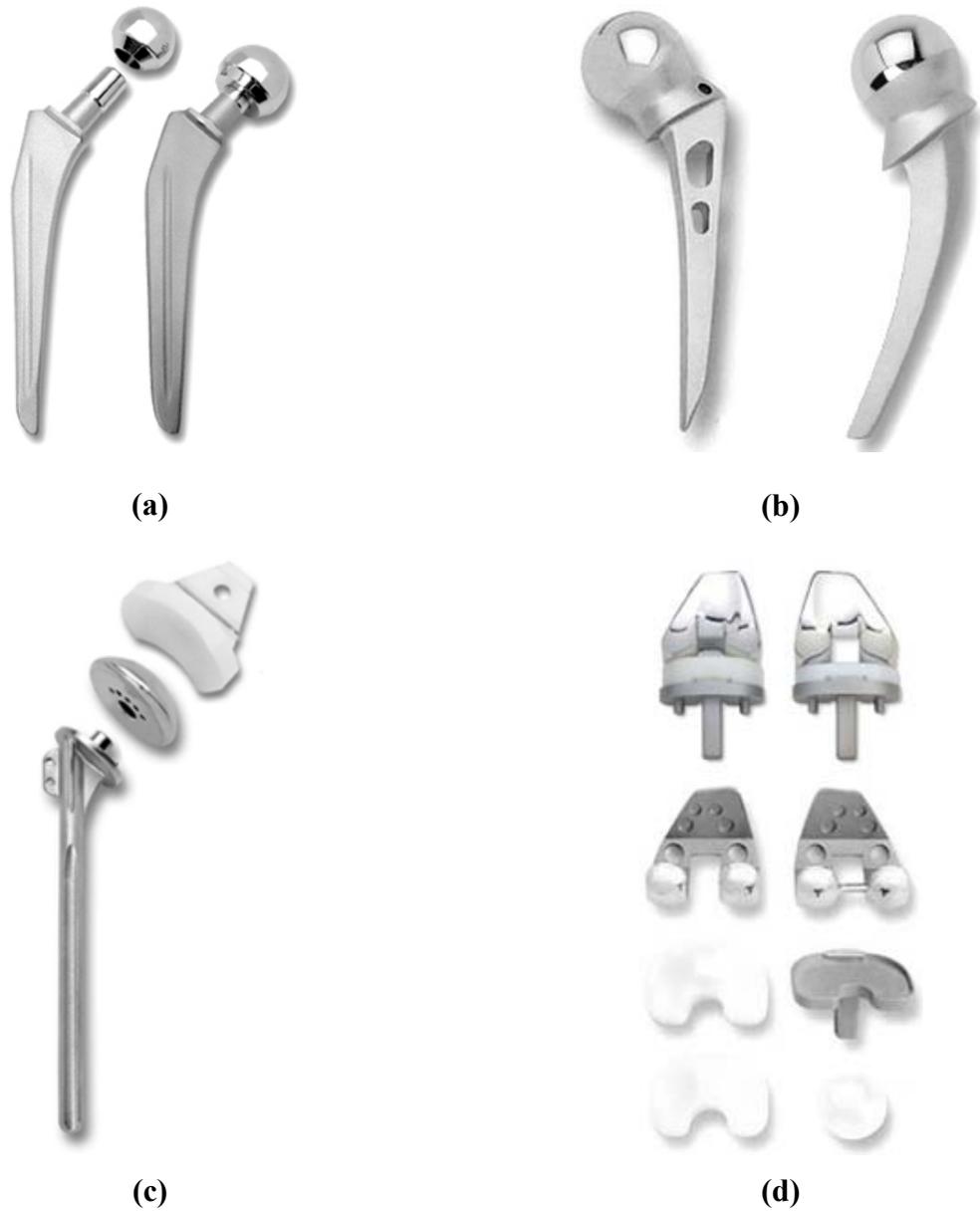


**Figura 2.1** – Aplicações dos biomateriais [Adaptada de Sokei, 2007].

Os implantes ortopédicos podem ser divididos em duas categorias: implantes temporários para fixação de fraturas e implantes permanentes para substituição de partes do corpo humano. Os implantes temporários desempenham sua função de fixar as fraturas por um período preestabelecido, até que ocorra a recuperação do membro danificado e eles possam ser retirados. As placas de compressão, parafusos, arames, pinos e hastes intramedulares para correção de ossos fraturados são exemplos de implantes temporários (Figura 2.2). Os implantes para aplicações ortopédicas permanentes precisam ter a sua qualidade assegurada para atuar por longos períodos, sem perder sua funcionalidade, evitando problemas que possam causar danos à vida do paciente. Alguns exemplos destes implantes são as próteses de quadril, joelho, ombro, cotovelo e pulso (Figura 2.3).



**Figura 2.2** – Implantes temporários: (a) placas de compressão para pequenos fragmentos, (b) sistema de fixação para coluna, (c) placas de compressão especiais para ossos longos e (d) fixador externo circular [Ortosíntese, 2010].



**Figura 2.3** – Implantes permanentes: (a) próteses de quadril tipo Muller, (b) próteses de quadril tipo Moore e Thompson, (c) implante de ombro tipo Neer e (d) próteses de joelho [Ortosíntese, 2010].

Todo biomaterial deve ser biocompatível, ou seja, deve ser capaz de desempenhar sua função com uma resposta satisfatória do organismo, sem provocar reações adversas. Um biomaterial não deve causar inflamação crônica, comprometimento das funções celulares, não deve ser tóxico e nem cancerígeno [Thomann e Uggowitzzer, 2000]. Por outro lado, deve

apresentar as propriedades físicas e mecânicas necessárias para atender as demandas exigidas pelo corpo. Os implantes, assim como outros componentes estruturais, estão sujeitos a falhas provenientes de fratura mecânica, desgaste ou corrosão. Como exemplo pode-se mencionar os implantes articulados que ficam expostos a altas cargas e intensos desgastes devido à movimentação do paciente, cujo efeito danoso é potencializado pelo meio fisiológico circundante, que é altamente agressivo em termos de corrosão. Sendo assim, os biomateriais metálicos devem apresentar propriedades como resistência à fadiga e ao desgaste, tenacidade à fratura e principalmente elevada resistência à corrosão [Wilches, Uribe e Toro, 2008; Pereira, Buono e Zavaglia, 2006].

As ligas de cobalto-cromo, o titânio puro e as ligas de titânio são mais resistentes à corrosão, sendo usados principalmente na confecção de próteses permanentes [Niinomi, 2002]. O titânio e suas ligas também têm a vantagem de possuir densidade e módulo de elasticidade relativamente baixo em relação aos outros biomateriais metálicos (Tabela 2.1). Porém, o alto custo e a baixa usinabilidade dessas ligas constituem desvantagens importantes a serem consideradas no projeto de um dispositivo ortopédico. Deste modo, entre os biomateriais metálicos, o aço inoxidável austenítico ASTM F 138 tem sido bastante utilizado devido às suas propriedades mecânicas adequadas e razoável resistência à corrosão, além de boa usinabilidade e principalmente ao custo relativamente baixo [Giordani, Ferreira e Balancin, 2007; Singh e Dahotre, 2005]. Segundo Sumita, Hanawa e Teoh [2004], o aço inoxidável custa de 5 a 10 vezes menos do que as ligas de cobalto-cromo e o titânio puro e suas ligas. Por exemplo, uma prótese total de quadril fabricada em aço inoxidável custa aproximadamente US\$600, enquanto uma prótese fabricada em outras ligas pode custar cerca de US\$4,5 mil [Remato, 2007].

**Tabela 2.1** – Comparação dos valores de módulo de elasticidade e densidade do osso cortical com alguns biomateriais metálicos [Black, 1988].

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Osso cortical	7 - 25	~ 2,0
Co-Cr-Mo	230	~ 8,5
Aço ASTM F 138	210	~ 8,0
Ti-6Al-4V	106	~ 4,5

## 2.2 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro com teor de cromo superior a 12%. Caracterizam-se, principalmente, por apresentar uma maior resistência à corrosão em meios líquidos, gasosos e até mesmo atmosféricos. O cromo é um elemento significativo contra a corrosão e, ao entrar em contato com o oxigênio, ocorre a formação de uma película de óxido de cromo sobre a superfície, conhecida como filme passivo. Estes aços podem também adquirir passividade quando ligados a outros elementos metálicos como níquel, cobre, titânio, nióbio, silício, molibdênio e alumínio [Silva, A., 1981].

O níquel melhora características do aço inoxidável como ductilidade, resistência mecânica e soldabilidade. O molibdênio geralmente aumenta a passividade e a resistência à corrosão em ambientes contendo ácidos sulfúrico e sulfuroso e em soluções neutras de cloreto. O cobre é adicionado nos aços inoxidáveis para melhorar sua resistência à corrosão a certos reagentes, como o ácido sulfúrico. O tântalo e o nióbio evitam o empobrecimento em cromo ao impedir que este, juntamente com o carbono, forme carbonetos de cromo, o que pode levar à corrosão intergranular [Chiaverini, 2005].

Os aços inoxidáveis são classificados em austeníticos, martensíticos, ferríticos e duplex, de acordo com a microestrutura que apresentam. Estes aços podem ser aplicados em cutelaria, equipamentos para processamento de alimentos, indústria química, turbinas, indústria automotiva, refinarias de petróleo, construção, indústria têxtil e médico-hospitalar, entre outros [Beddoes e Parr, 1999].

Particularmente, os aços inoxidáveis austeníticos possuem cromo e níquel como principais elementos de liga. Além disso, estes aços apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC), o que lhes confere a característica de materiais não magnéticos [Chiaverini, 2005].

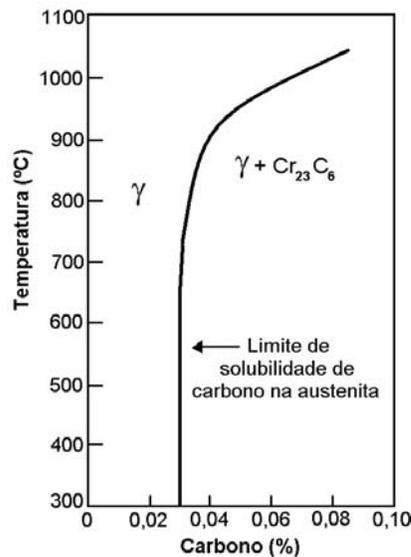
Quando ocorrem aquecimentos prolongados na faixa de 425°C a 815°C pode ocorrer precipitação de carbonetos de cromo ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) nos contornos de grão. Com isso, as regiões vizinhas ao carboneto ficam com a concentração de cromo abaixo dos 12% mínimos necessários à inoxidabilidade do aço e, portanto, susceptíveis a sofrerem corrosão intergranular. A este fenômeno dá-se o nome de sensitização. Uma forma de evitá-la é através da diminuição do teor

de carbono na liga. Outra forma é elevar a temperatura na faixa de 1040°C a 1150°C para dissolver os carbonetos, seguido de um resfriamento rápido para evitar uma nova precipitação [Padilha e Guedes, 1994; Akgun e Inal, 1992].

De acordo com a composição química, mostrada na Tabela 2.2, o aço inoxidável austenítico ASTM F 138 apresenta baixo teor de carbono, o que fornece uma maior garantia quanto à susceptibilidade à corrosão intergranular e, portanto, é recomendado para uso na confecção de implantes temporários e permanentes [Pereira, Buono e Zavaglia, 2006; Disegi e Eschbach, 2000]. De acordo com Sedriks [1996], a austenita contendo menos que 0,03%C deve ser estável e a austenita contendo mais de 0,03%C deve precipitar  $Cr_{23}C_6$  no resfriamento abaixo da linha de solubilidade, como mostrado na Figura 2.4.

**Tabela 2.2** – Composição química do aço inoxidável ASTM F 138 [ASTM F 138, 2008].

Elemento	Composição (%)	Tolerância (%)
C	0,030 máx.	0,005
Mn	2,00 máx.	0,04
P	0,025 máx.	0,005
S	0,010 máx.	0,005
Si	0,75 máx.	0,05
Cr	17,00 a 19,00	0,20
Ni	13,00 a 15,00	0,15
Mo	2,25 a 3,00	0,10
N	0,10 máx.	0,01
Cu	0,50 máx.	0,03
Fe	balanço	-----



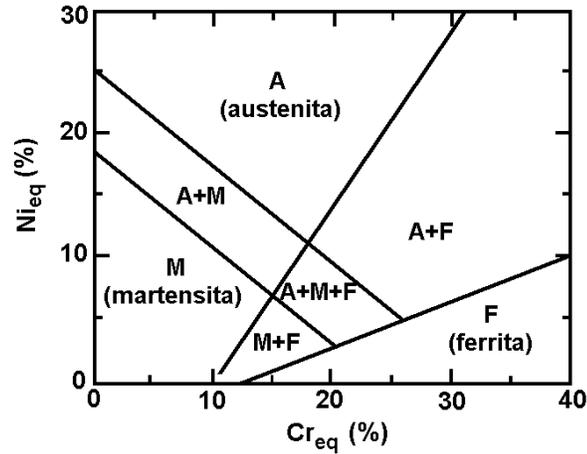
**Figura 2.4** – Solubilidade do carbono na austenita em uma liga Fe-18%Cr-8%Ni [Sedriks, 1996].

O que diferencia o aço ASTM F138 do aço AISI 316L, lançado na década de 70, em termos de composição química, é a maior quantidade de elementos como cromo, níquel e molibdênio e a diminuição do teor de enxofre. Estas modificações contribuem para o aumento da resistência à corrosão e redução de inclusões no material [Virtanen et al., 2008].

A norma ASTM F138 [2008] exige que este aço seja isento de ferrita delta ( $\delta$ ) e fases intermetálicas como sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ) quando analisado metalograficamente com aumento de 100x, conforme procedimento descrito na norma ASTM E 407 [2007]. O tratamento térmico empregado para eliminar as fases indesejáveis é a solubilização. O aço ASTM F 138 deve ser aquecido entre 1020°C e 1050°C e o resfriamento deve ser rápido, preferencialmente em água. A temperatura e o tempo de permanência devem ser controlados para garantir um tamanho de grão que não exceda ao especificado pela norma.

A microestrutura a ser obtida para uma determinada composição química de um aço inoxidável pode ser determinada através do diagrama de Schaeffler (Figura 2.5). Este diagrama foi estabelecido para estimar o conteúdo de ferrita nos aços austeníticos. Os elementos de liga cromo e níquel são considerados estabilizadores da ferrita e da austenita, respectivamente, sendo denominados cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ) [Beddoes e Parr, 1999; Sedriks, 1996; David, Vitek e Hebble, 1987; Delong, Ostrom e Szumachowski, 1956]. Os

equivalentes cromo e níquel podem ser calculados pelas Equações 2.1 e 2.2 [Silva e Mei, 2006].



**Figura 2.5** – Diagrama de Schaeffler [Sedriks, 1996].

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 1,5(\%Si) + (\%Mo) \quad (2.1)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 0,5(\%Co) + 30(\%C) + 30(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,5(\%Cu) \quad (2.2)$$

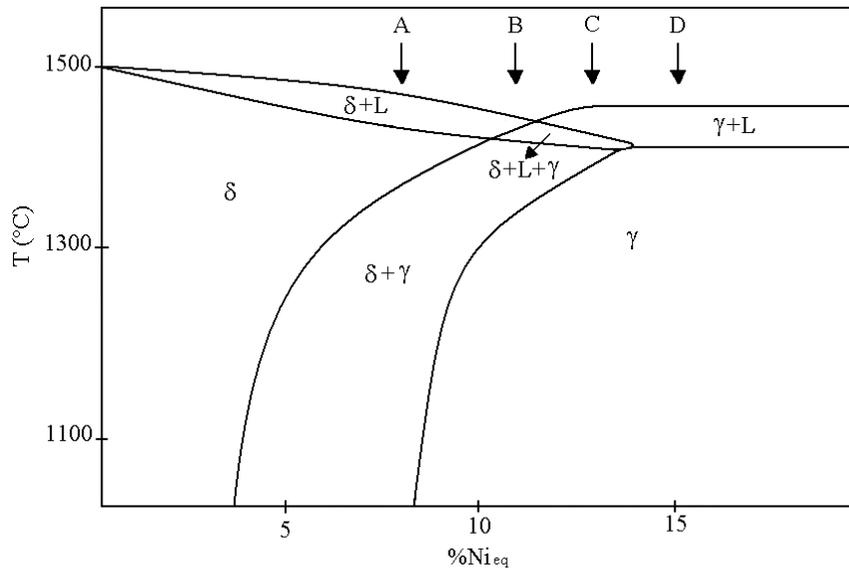
Segundo Padilha e Guedes [1994] e Schino et al. [2000], para ligas cuja composição química apresenta relações  $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,5$  tem-se a austenita ( $\gamma$ ) como fase primária na solidificação, podendo ocorrer a formação de ferrita ( $\delta$ ) ao final da solidificação. Para relações superiores a 1,5, a solidificação tem início com a formação de ferrita. Dependendo da sua composição química e das taxas de resfriamento, o aço exibe quatro modos de solidificação, descritos a seguir e ilustrados esquematicamente no diagrama de fase Fe-Ni-Cr apresentado na Figura 2.6.

**Modo A:**  $L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta+\gamma$

**Modo B:**  $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \delta+\gamma \rightarrow \gamma$

**Modo C:**  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow L+\gamma+\delta \rightarrow \gamma+\delta \rightarrow \gamma$

**Modo D:**  $L \rightarrow L+\gamma \rightarrow \gamma$

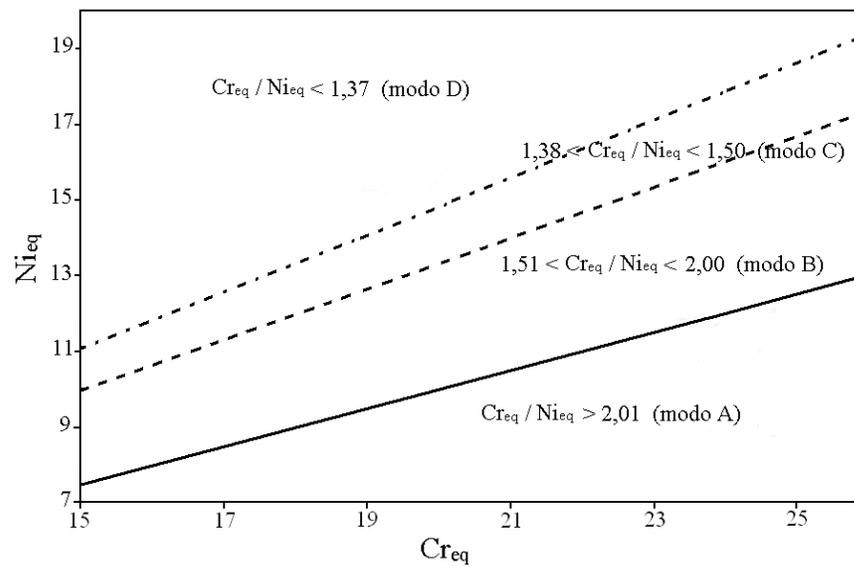


**Figura 2.6** – Seção do diagrama de fase Fe-Ni-Cr mostrando os modos de solidificação [Schino et al., 2000].

Hammar e Svensson [1997], citados por Schino et al. [2000], propuseram as Equações 2.3 e 2.4 para definir os modos de solidificação e o conteúdo de ferrita- $\delta$  nos aços inoxidáveis austeníticos. Usando os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  é possível aplicar o diagrama mostrado na Figura 2.7 para prever a sequência de solidificação.

$$\%Cr_{eq} = \%Cr + 1,37(\%Mo) + 1,5(\%Si) + 2(\%Nb) + 3(\%Ti) \quad (2.3)$$

$$\%Ni_{eq} = \%Ni + 22(\%C) + 14,2(\%N) + 0,31(\%Mn) + (\%Cu) \quad (2.4)$$



**Figura 2.7** – Diagrama dos possíveis modos de solidificação para os aços inoxidáveis austeníticos [Schino et al., 2000].

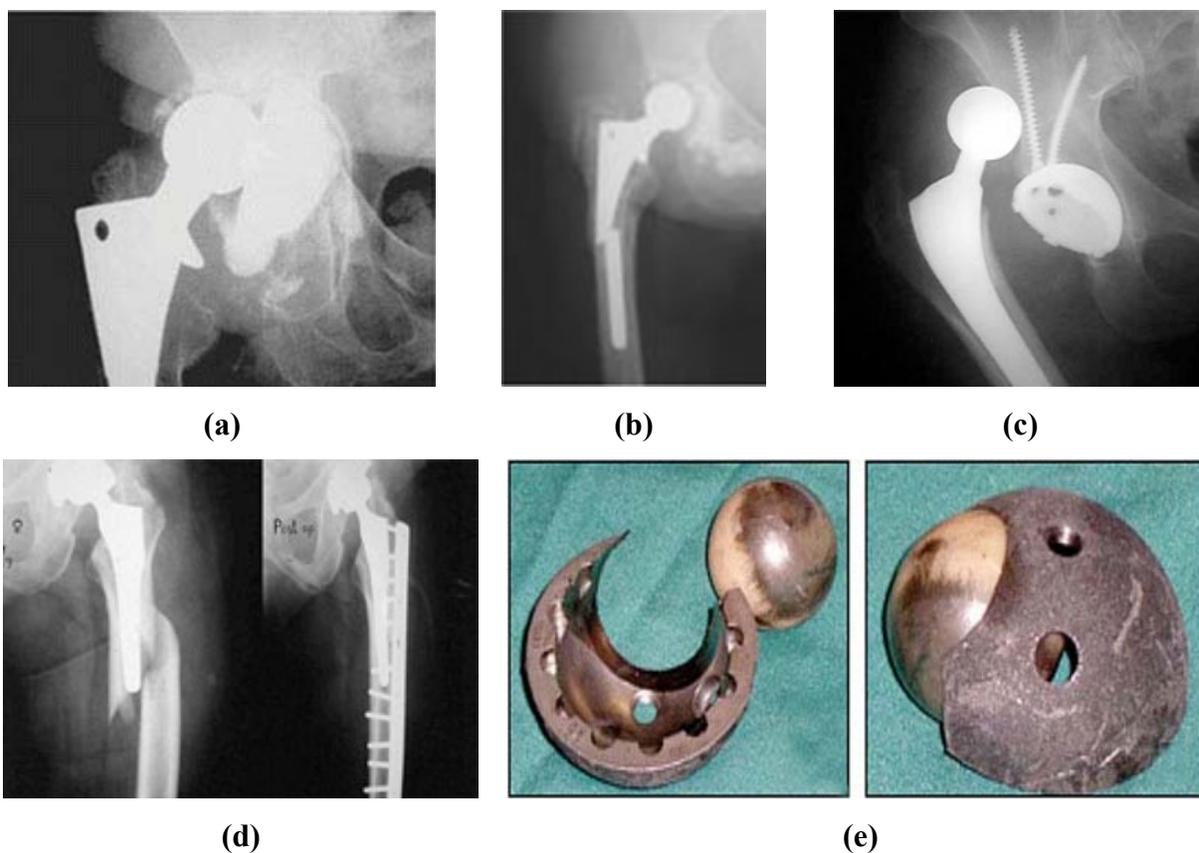
### 2.3 Falhas em implantes ortopédicos de aços inoxidáveis austeníticos

De acordo com a Remato [2007], no ano de 2004 foram gastos cerca de US\$40 bilhões em biomateriais no mundo todo. O Brasil gastou aproximadamente R\$103 milhões em implantes temporários e permanentes, sendo que 80% dos implantes adquiridos pelo Sistema Único de Saúde (SUS) são nacionais. Foram realizadas quase 10 mil cirurgias de artroplastia total de quadril, envolvendo um custo de R\$30 milhões somente na compra das próteses. Além disso, neste mesmo ano, foram realizadas em torno de 1500 cirurgias de revisão, o que resultou em um gasto de mais R\$7 milhões em próteses de quadril, sem mencionar os gastos com os procedimentos cirúrgicos. Por volta de 74% das cirurgias de revisão são para substituição de implantes de quadril.

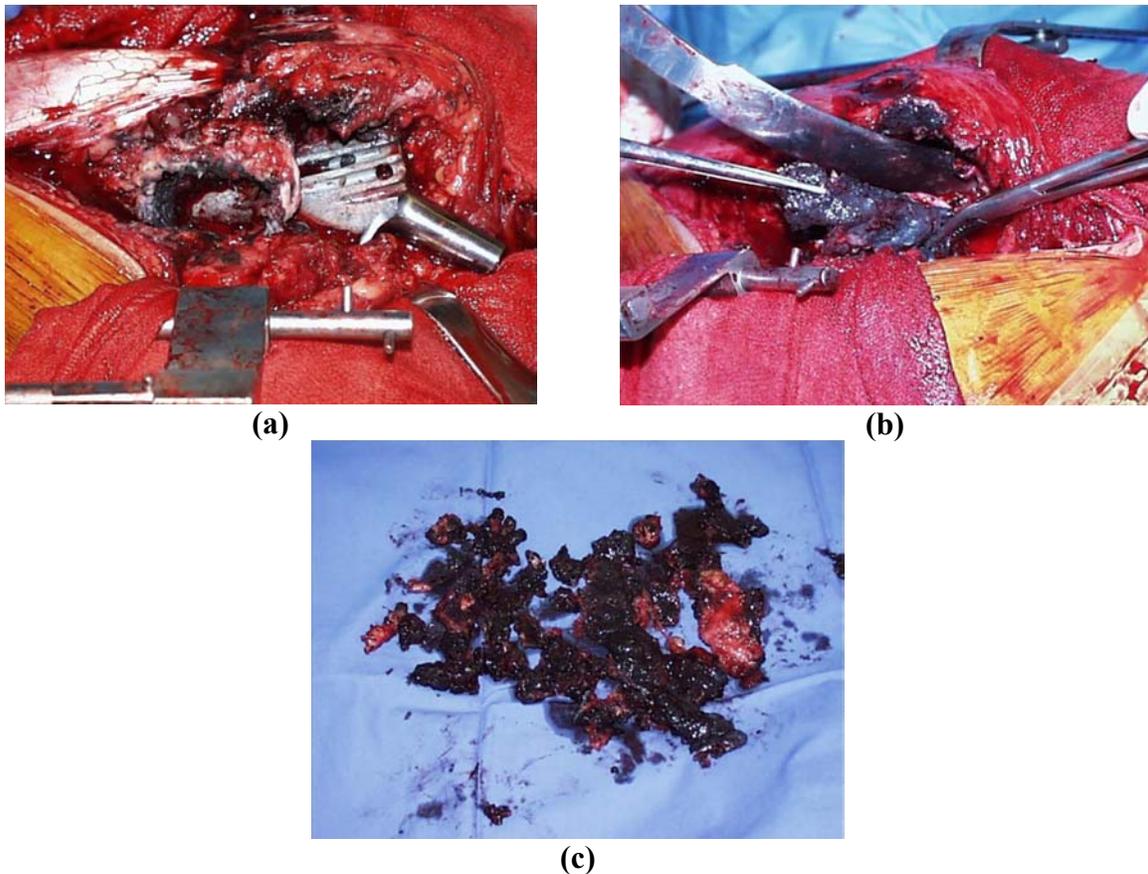
As cirurgias de revisão são procedimentos de grande porte realizados para reparação de algum problema no implante, podendo substituir apenas um ou todos os componentes da prótese. Os principais problemas que levam a uma cirurgia de revisão são afrouxamento, falha e desgaste

dos componentes, infecções, luxações e fraturas do fêmur (Figura 2.8). Geralmente, o afrouxamento pode ocorrer por excesso de solicitação mecânica, debilidade do osso, fixação cirúrgica inadequada ou falha do próprio dispositivo implantado [Macedo, 2010].

Quando uma prótese sofre desgaste dentro do organismo, partículas metálicas são liberadas para os tecidos vizinhos, acarretando necrose dos mesmos. Esse processo é conhecido por metalose [Barbosa, Tomachuk e Costa, 2006]. A Figura 2.9 mostra um caso onde ocorreu metalose nos tecidos ao redor do implante de quadril.



**Figura 2.8** – Próteses com problemas retiradas em cirurgias de revisão: (a) afrouxamento, (b) fratura, (c) luxação, (d) fratura no fêmur e (e) desgaste dos componentes [Macedo, 2010].



**Figura 2.9** – Processo de metalose desencadeado pela liberação de partículas do implante metálico: (a) região em contato com o implante e, (b) e (c) retirada do tecido necrosado [Barbosa, Tomachuk e Costa, 2006].

Atualmente, grande parte das falhas em implantes ocorre devido a fatores biomecânicos, bioquímicos ou clínicos que conduzem à fadiga e/ou corrosão. Na Tabela 2.3 estão listados alguns fatores que podem desencadear falhas nos implantes.

Fonseca, Pereira e Silva [2005] analisaram 16 próteses implantadas a menos de 5 anos e retiradas de pacientes por causa de falhas prematuras. Eles observaram que alguns fabricantes não seguem as especificações das normas. A Figura 2.10a mostra uma haste femoral retirada devido à fratura acelerada por corrosão. A presença de defeitos superficiais, por exemplo, favorece a nucleação de trincas de fadiga e de pontos de concentração de tensões. O crescimento das trincas é, via de regra, acelerado pelo mecanismo de corrosão, levando à falha prematura do

componente.

Oliveira, Mesquita e Cavalcanti [2002] estudaram um caso de fratura de haste femoral que ocorreu sem que houvesse afrouxamento do implante (Figura 2.10b). A partir de uma análise microscópica, eles identificaram propagação de trincas por fadiga e separação dos grãos na superfície fraturada, o que caracteriza um ataque corrosivo intergranular. O tamanho dos grãos e os teores de cromo e molibdênio estavam em desacordo com as exigências das normas.

Uma haste femoral analisada por Cavalcanti et al. [2002], retirada após um período de quatro anos de permanência no paciente, também apresentou composição química e tamanho de grão diferentes das especificações encontradas nas normas.

As falhas em implantes temporários também são frequentes. No caso de fraturas com presença de intensa fragmentação, a fixação interna é mais susceptível a carregamentos complexos, o que pode causar concentração de esforços mecânicos em pontos específicos e favorecer a nucleação de trincas por fadiga. Em um estudo realizado por Azevedo e Hippert [2002], as placas de compressão analisadas apresentavam fratura ao longo de um dos furos. As superfícies chanfradas dos furos da placa próximos à fratura tinham características de corrosão em frestas associada à corrosão por atrito, indicando a presença de movimento relativo entre a placa e a cabeça do parafuso. As Figuras 2.10c e 2.10d mostram duas placas de compressão com fratura na região dos furos.

**Tabela 2.3** – Causas mais comuns de falhas em implantes metálicos [Azevedo e Hippert, 2002].

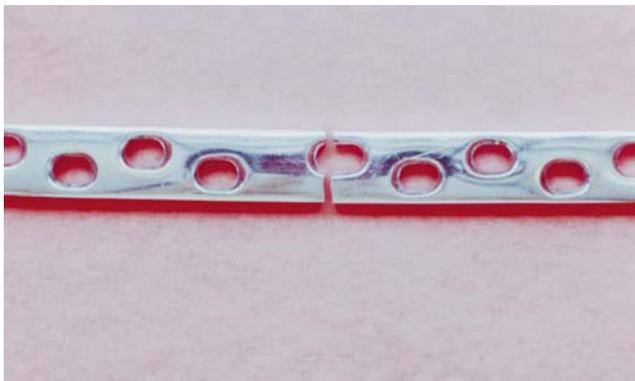
<b>Etapa</b>	<b>Causas das falhas</b>
Projeto do implante	Regiões de alta concentração de tensões como entalhes, marcações em relevo, entre outros.
Fabricação do implante	Presença de defeitos no material e no implante e falta de precisão dimensional.
Seleção do material	Material incompatível, propriedades físicas, magnéticas e mecânicas incompatíveis e sensibilidade do paciente.
Procedimento cirúrgico	Introdução de riscos, entalhes e deformação excessiva, danos pela utilização de ferramentas impróprias, procedimento de inserção incorreto, escolha de implante inadequado e uso de materiais dissimilares.
Reparação óssea	Reparação lenta que pode causar sobrecarga no material e afrouxamento devido à reabsorção óssea.
Uso impróprio	Acidentes com o paciente ou falta de informação sobre as restrições impostas com o uso do implante.



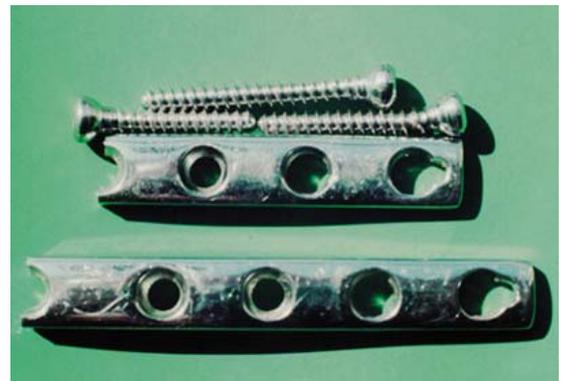
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 2.10** – Falhas em implantes permanentes e temporários: (a) haste femoral com fratura acelerada por corrosão, (b) fratura em haste causada por fadiga e corrosão e, (c) e (d) placas de compressão fraturadas devido à corrosão em frestas [Fonseca, Pereira e Silva, 2005; Gentil, 2003; Oliveira, Mesquita e Cavalcanti, 2002].

### 3 TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE POR LASER

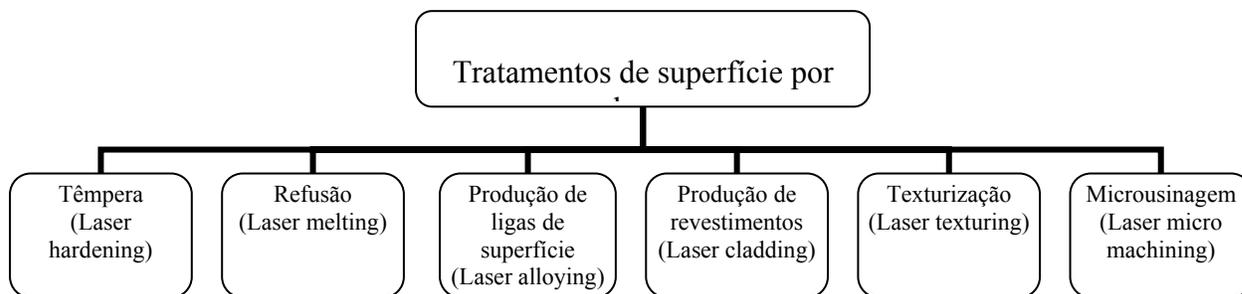
Em 1954, alguns físicos desenvolveram um método para amplificar micro-ondas, através de um dispositivo conhecido como *maser*. Seis anos depois, os princípios do *maser* foram aplicados para a amplificação de ondas de luz, resultando na criação de um novo dispositivo, desta vez chamado de *LASER* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Ao contrário das fontes de luz comum que emitem ondas de diversos comprimentos, a luz emitida pelos lasers é uma forma de onda eletromagnética com frequência bem definida [Brown, 1968].

Atualmente, os lasers são aplicados em diversas áreas como medicina, comunicação e indústria. Existem dois principais tipos de laser industrial, o de granada de alumínio e ítrio dopada com neodímio (*Neodymium Yttrium Aluminum Garnet*), conhecido como Nd:YAG, e o laser de dióxido de carbono (*Carbon Dioxide Laser*). O Nd:YAG é um laser de estado sólido constituído por cristais e vidros isolantes, sendo excitado por meio de lâmpadas e emite um raio infravermelho com comprimento de onda de 1,06 $\mu$ m. Com este comprimento de onda, o feixe de laser pode ser transportado por meio de fibras ópticas. O laser de CO<sub>2</sub> é excitado por uma descarga elétrica no interior de um tubo contendo o gás e emite um raio também na região infravermelha do espectro, com comprimento de onda de 10,6 $\mu$ m. Em ambos os casos, um par de espelhos molda a produção estimulada para um raio de luz colimada [Crafer e Oakley, 1993; Halliday, Renisck e Walker, 1995].

Estes lasers são utilizados em processos que envolvem corte, soldagem, tratamento de superfície, perfuração e gravações, sendo aplicados no processamento de diversos materiais como metal, plástico, borracha, madeira, papel, tecido, cerâmica, materiais semicondutores e cristais. O tratamento de superfície de metais por laser tem sido aplicado em aços, ferro fundido, alumínio, magnésio, titânio e em muitas outras ligas metálicas. As características superficiais destes materiais, como tamanho de grão, defeitos, variações na composição e tensões residuais, determinam suas propriedades de corrosão, fadiga e desgaste. A otimização destas propriedades em todo o volume de um produto é difícil de ser obtida e eleva seu custo, o que favorece a utilização de tratamentos por laser para melhoria das propriedades superficiais [Akgun, Urgen e Çakir, 1995a; Bass, 1983; Allan, 1979].

Os tratamentos de superfície por laser apresentam algumas vantagens quando comparados aos tratamentos convencionais. A alta densidade de potência do raio laser aquece a superfície do material muito mais rapidamente que uma fonte de calor convencional, tornando-o apropriado para tratamentos a quente e aplicações de revestimentos. Estes tratamentos são rápidos, não requerem vácuo, oferecem desprezível distorção térmica do componente em tratamento e as áreas quase inacessíveis do componente podem ser tratadas pelo direcionamento do laser através de espelhos ou fibras. O processo a laser é quimicamente limpo, sem ruído e sem necessidade de tocar a peça, reduzindo os problemas de contaminação. É facilmente automatizado e possibilita a utilização do material de revestimento somente na região de interesse, evitando desperdício de materiais caros. Oferece uma vantagem única para os tratamentos de superfície que é a precisão, sendo possível tratar pequenas áreas superficiais sem afetar o restante do material. A principal desvantagem do processamento a laser continua sendo o custo elevado do equipamento. Em relação às propriedades do material, pode aumentar a resistência e a dureza em áreas específicas e reduzir o desgaste [Steen, 2003; Ramous, 1996; Wollenweber, 1996; Soares e Perez-Amor, 1987; Von Allmen, 1987; Sayegh, Cazes e Sciaky, 1979].

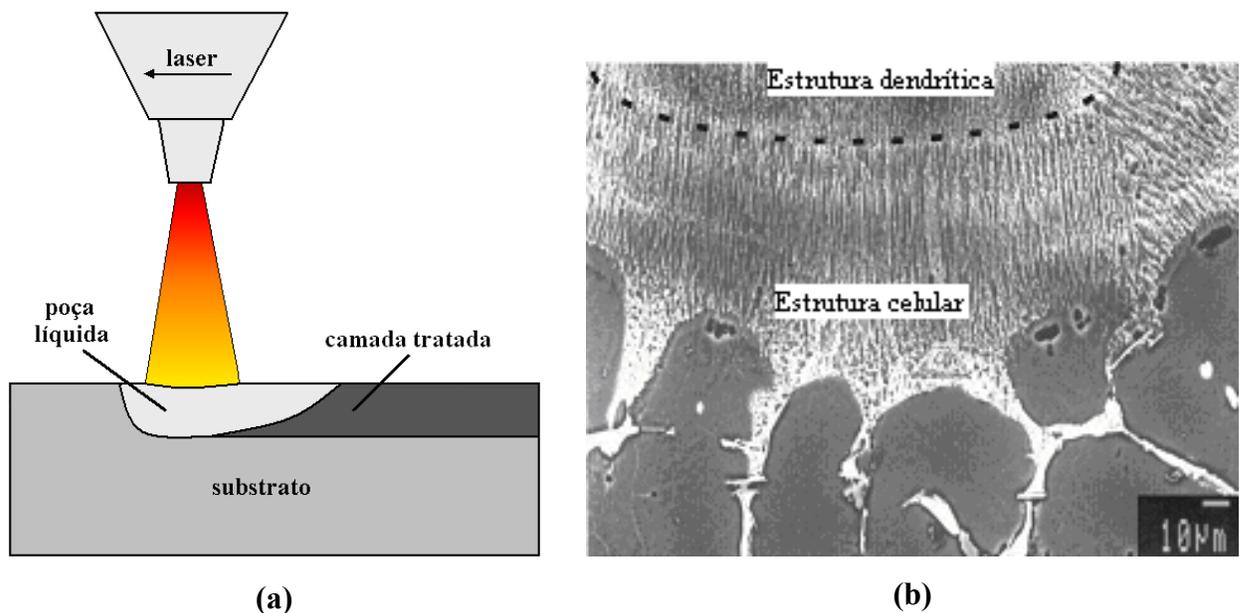
Nas últimas décadas o tratamento a laser de metais e ligas tornou-se uma técnica bastante explorada como alternativa para modificação superficial, sendo possível endurecer a superfície destes materiais com ou sem fusão, produzir revestimentos ou alterar a composição química, como esquematizado na Figura 3.1. Neste trabalho foi utilizado o tratamento por laser envolvendo fusão de superfície. Este tipo de tratamento encontra-se descrito no item 3.1.



**Figura 3.1** – Tipos de tratamentos superficiais a laser.

### 3.1 Tratamento de fusão de superfície por laser (*Laser melting*)

No tratamento de fusão por laser, o feixe aquece a superfície do material a uma temperatura superior à temperatura de fusão, e abaixo da temperatura de ebulição do mesmo, originando uma poça líquida nessa região (Figura 3.2a). Este processo é seguido por uma solidificação rápida podendo resultar em microestruturas muito refinadas e homogêneas e, como consequência, melhorar propriedades como dureza, resistência à corrosão e ao desgaste devido à dissolução de precipitados, refino de grãos e precipitação de fases fora do equilíbrio [Burakowski e Wierzchon, 1999; Pan et al., 1998; Olainek e Ruge, 1996; Crafer e Oakley, 1993; Von Allmen, 1987]. A Figura 3.2b mostra a microestrutura refinada de uma amostra de liga alumínio-cobre após o tratamento de fusão por laser.



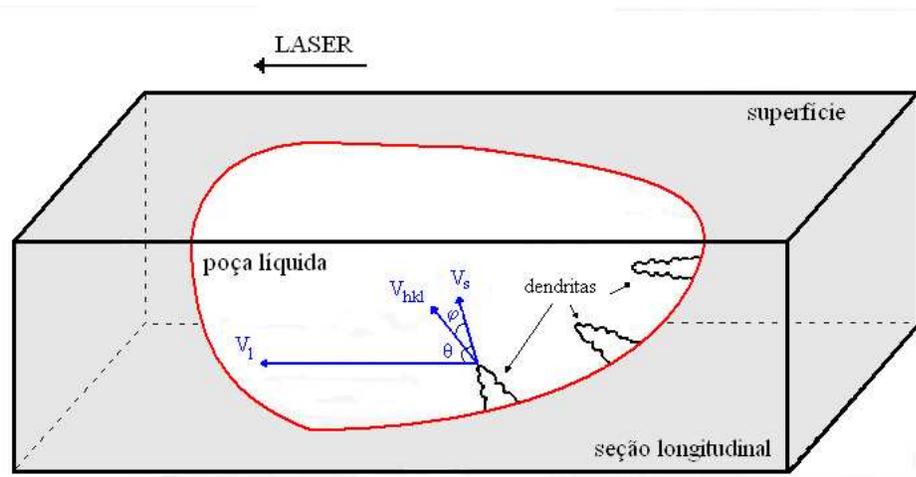
**Figura 3.2** – Tratamento de fusão por laser: (a) poça líquida e (b) microestrutura da liga Al-15%Cu refundida por laser [Pinto et al., 2003].

É importante compreender que a camada fundida sofre diferentes taxas de resfriamento a diferentes profundidades durante a solidificação, devido às características de transferência de calor do substrato e do ambiente que o circunda, como o gás de proteção. A taxa de resfriamento

está diretamente relacionada à taxa de dissipação do calor absorvido. No caso da fusão por laser, o calor absorvido é função da densidade de potência, da velocidade de varredura e da capacidade de absorção do substrato ou da superfície tratada [Han, Liou e Musti, 2005; Majumdar et al., 2005; Klimpel, Lisiecki e Janicki, 2004; Damborenea, 1998; Akgun e Inal, 1995b].

O fato do substrato ter dimensões muito maiores do que a poça fundida faz com que o calor proveniente dessa região seja escoado por condução através do próprio substrato. Como consequência, a solidificação se inicia sobre o substrato e ocorre segundo a direção e sentido do gradiente térmico. A velocidade de solidificação parte de zero no fundo da poça de material líquido e aumenta de forma extremamente rápida até um valor que se aproxima, na superfície, da velocidade do feixe. O gradiente térmico ( $G$ ) parte de valores altos no fundo da poça e diminui até a superfície. Isso faz com que a relação  $G/V_s$  seja inferior ao valor crítico necessário para estabilizar uma frente plana de solidificação e leva à solidificação dendrítica [Ierardi et al., 1999; Kurz e Fisher, 1992; Elmer, Allen e Eagar, 1989; Suutala, 1983].

A direção de crescimento das dendritas ocorre de acordo com a variação dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  formados entre os vetores  $V_s$  e  $V_l$  e os vetores  $V_s$  e  $V_{hkl}$ , respectivamente, com influência da direção de extração de calor (Figura 3.3); sendo  $V_s$  a velocidade da frente de solidificação,  $V_l$  a velocidade do feixe de laser e  $V_{hkl}$  a velocidade de crescimento segundo a direção cristalográfica [Fukumoto e Kurz, 1998; Colaço e Vilar, 1997].



**Figura 3.3** – Direção de crescimento das dendritas segundo a orientação cristalográfica [Adaptada de Fukumoto e Kurz, 1998].

A modificação microestrutural obtida na solidificação, após o tratamento por laser, depende de vários parâmetros, mas principalmente da velocidade de solidificação, dos gradientes térmicos envolvidos e da composição química do material. Várias microestruturas podem ser obtidas ao se variar a potência e a velocidade de varredura do feixe de laser [Ierardi et al., 1995; Amende, 1984].

Pinto et al. [2003] submeteram amostras de liga alumínio-cobre a tratamento de fusão superficial a laser com o objetivo de analisar as possíveis variações na dureza e na microestrutura deste material. A análise das amostras revelou a existência de três regiões diferentes com microestruturas refinadas e um aumento de dureza de três vezes em relação à dureza do substrato.

Alguns pesquisadores, como Oliveira et al. [2001], Conde et al. [2000] e Carbucicchio et al. [1998], estudaram as modificações microestruturais ocorridas no aço austenítico AISI 304 após tratamento a laser. A superfície das amostras tratadas apresentou uma estrutura dendrítica refinada, típica da solidificação rápida envolvida no processo, desenvolvida como uma consequência dos gradientes térmicos no material. Esta microestrutura é formada por austenita e por uma pequena quantidade de ferrita- $\delta$ . Nenhum aumento significativo de dureza foi observado nestes estudos.

Akgun e Inal [1992] utilizaram a técnica de fusão superficial a laser para estudar a desensitização de um aço AISI 304 sensitizado. Durante o tratamento a laser, a camada superficial do aço atingiu valores muito altos de temperatura (entre a temperatura de fusão e de vaporização do material) em um curto período de tempo. Sendo assim, os carbonetos de cromo formados na sensitização, e que não são estáveis a 1000°C, foram dissolvidos na região fundida pelo laser. Além disso, foi observado um aumento de 30% na dureza do material.

Em outro trabalho, Akgun e Inal [1995b] fundiram a laser o aço inoxidável austenítico AISI 304L e obtiveram uma microestrutura cuja fase de solidificação primária foi a ferrita- $\delta$ . A solidificação se iniciou com uma estrutura de frente plana que posteriormente se converteu à estrutura colunar dendrítica. As modificações microestruturais ocorridas foram o refino dos grãos e a formação de uma estrutura composta por austenita e ferrita- $\delta$ . A taxa de resfriamento e o gás de proteção tiveram efeito significativo na quantidade de ferrita- $\delta$  retida.

Mudali et al. [1991] submeteram o aço austenítico do tipo 316 a tratamento de fusão por laser. Eles obtiveram uma camada fundida livre de sensitização e com melhoria na resistência à

corrosão por pites. As mudanças microestruturais na camada fundida do aço 316 também resultaram em uma melhoria na resistência à corrosão intergranular [Mudali, Dayal e Goswami, 1998].

Chong et al. [2004] e Conde, García e Damborenea [2001] estudaram o comportamento em corrosão por pites dos aços austeníticos 304L e 304, respectivamente. Em ambos os estudos foi observado uma melhoria quanto à corrosão nos materiais após os tratamentos por laser.

## 4 DESGASTE MICROABRASIVO

O desgaste pode ser definido como a perda progressiva de material que ocorre em uma superfície sólida em função de uma ação mecânica, ou seja, devido ao movimento relativo entre a superfície e o contato com outro material [ASTM G40, 2010; Rabinowicz, 1995].

Os quatro principais tipos de desgaste são: adesivo, abrasivo, corrosivo e por fadiga superficial. O desgaste abrasivo, estudado nesse trabalho, é causado pelo deslocamento de partículas ou protuberâncias duras que se encontram forçadas contra uma superfície sólida [ASTM G40, 2010].

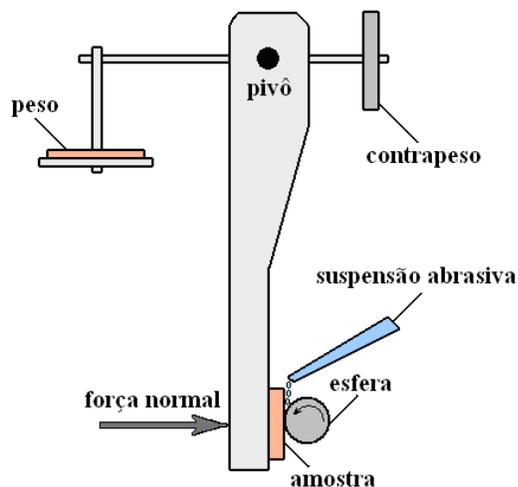
Em muitas aplicações de engenharia, os revestimentos e outros tratamentos de superfície são usados com o intuito de aumentar a vida útil de componentes expostos ao desgaste abrasivo. Métodos reprodutíveis e bem caracterizados são necessários para determinar a resistência da superfície dos materiais de engenharia a este tipo de desgaste [Hutchings, 1998].

De acordo com Gee et al. [2003], as técnicas tradicionais de desgaste como pino-sobre-disco, desgaste por deslizamento, abrasão com roda de borracha e teste de riscamento têm sido usadas com sucesso, mas, particularmente para materiais com tratamento de superfície, pode haver dificuldade na execução destes ensaios. Esta dificuldade, muitas vezes, está relacionada ao fato que a espessura da camada tratada restringe o volume ou a profundidade do material que pode ser removido antes que essa camada seja perfurada. Por isso, apenas uma pequena quantidade de desgaste pode ser tolerada na determinação adequada da resistência ao desgaste de superfícies tratadas, tornando ineficientes os métodos tradicionais que envolvem perda de massa.

Consequentemente, nas últimas décadas houve um grande incentivo e progresso no desenvolvimento de métodos para avaliação do desgaste abrasivo de superfícies tratadas [Rutherford e Hutchings, 1996; Kassman et al., 1991]. Uma técnica que tem se mostrado promissora na avaliação do desgaste abrasivo de materiais com tratamento de superfície é o ensaio de desgaste abrasivo à escala micro, também conhecido como ensaio por microabrasão ou ensaio da esfera-sobre-placa.

O ensaio por microabrasão consiste em girar uma esfera contra uma amostra na presença de uma suspensão de finas partículas de abrasivo. Um esquema do ensaio de desgaste por

microabrasão do tipo esfera-sobre-placa é mostrado na Figura 4.1. Este tipo de ensaio permite testar amostras muito pequenas, sendo aplicável a amostras planas ou curvas, e permite a determinação das propriedades de revestimentos finos e de superfícies tratadas, independentemente de sua espessura e resistência adesiva [Rutherford e Hutchings, 1997].



**Figura 4.1** – Esquema do ensaio de desgaste microabrasivo do tipo esfera-sobre-placa.

As partículas abrasivas utilizadas no ensaio de desgaste microabrasivo apresentam tamanho médio entre  $3\mu\text{m}$  e  $6\mu\text{m}$ , enquanto que o desgaste abrasivo é gerado por partículas maiores, entre  $50\mu\text{m}$  e  $250\mu\text{m}$ . Além do tamanho das partículas abrasivas, o coeficiente de desgaste ( $K$ ) é muito menor no desgaste microabrasivo [Adachi e Hutchings, 2003; Gee et al., 2003; Trezona, Allsopp e Hutchings, 1999; Hutchings, 1998; Hutchings, 1992; Misra e Finnie, 1982].

Como o desgaste é uma resposta do sistema e não uma propriedade do material, a resistência ao desgaste de um material pode variar muito se diferentes mecanismos de desgaste foram induzidos por diferentes condições de teste. Para que ocorra repetibilidade e reprodutibilidade das medidas de resistência ao desgaste em ensaios padronizados, as condições de ensaio devem ser cuidadosamente controladas de modo que o mecanismo de desgaste seja previsível e reprodutível [Adachi e Hutchings, 2003].

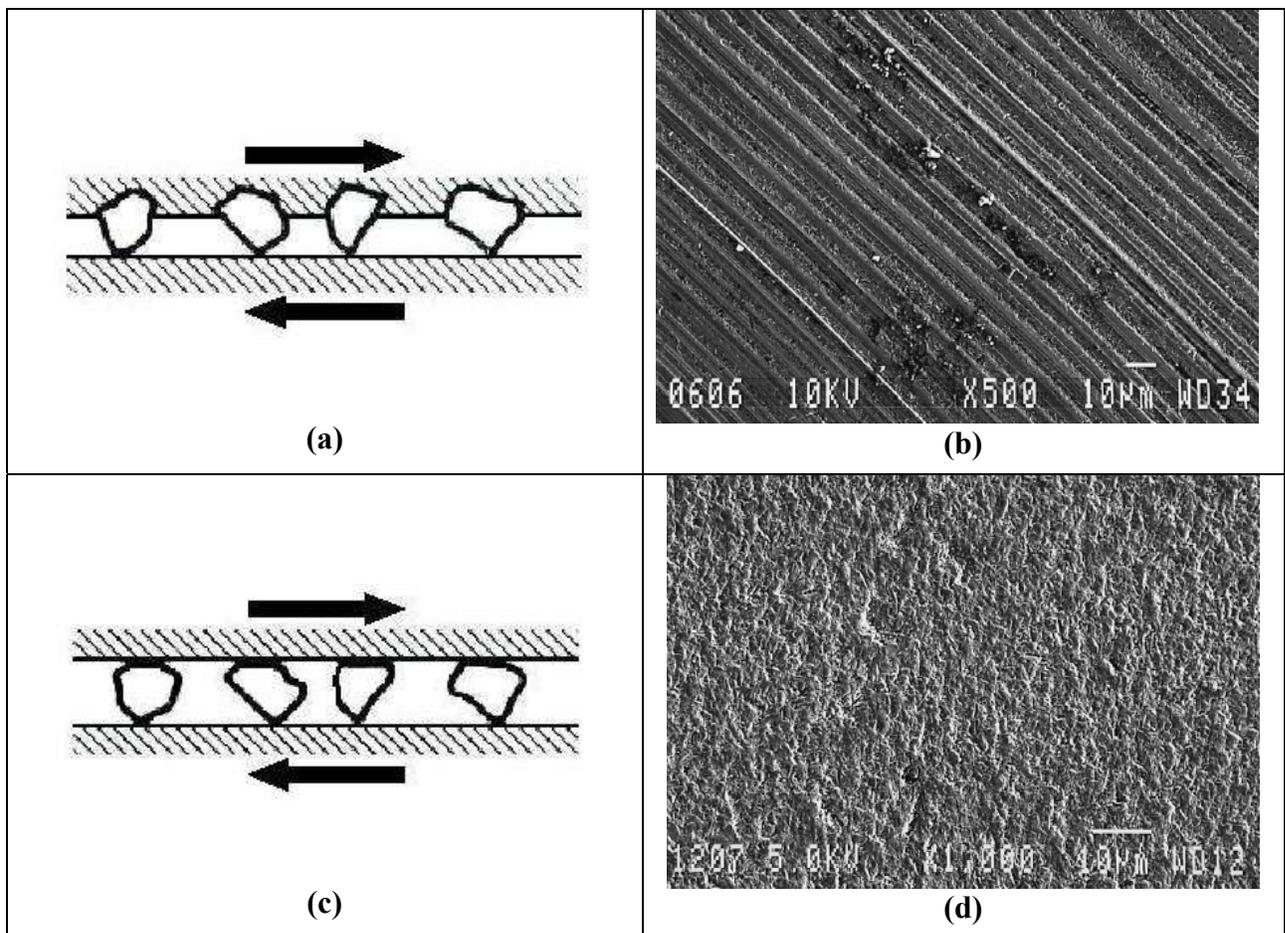
## 4.1 Mecanismos de desgaste microabrasivo

Os mecanismos de microabrasão têm sido identificados com base nas marcas de desgaste, geradas pelas partículas abrasivas, em diferentes condições de ensaio. No entanto, ainda existe alguma confusão entre o número possível de regimes de abrasão e a nomenclatura usada para definir tais transições [Stack e Mathew, 2003]. De acordo com Trezona, Allsopp e Hutchings [1999], dois diferentes mecanismos de desgaste podem ser identificados no ensaio de microabrasão: o desgaste por abrasão a dois corpos e o desgaste por abrasão a três corpos. Estes mecanismos ocorrem de acordo com o movimento das partículas abrasivas na região de contato com a esfera e a amostra.

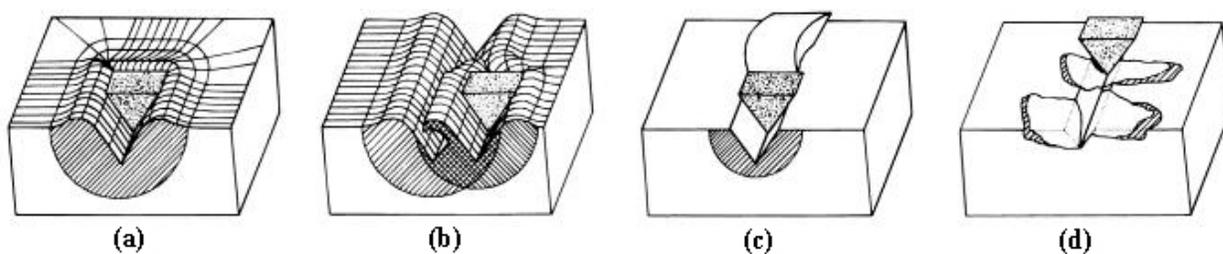
O desgaste por abrasão a dois corpos, também conhecido por sulcamento, ocorre quando as partículas abrasivas não têm movimento em relação à superfície da esfera, agindo como um indentador fixo e movendo-se através da amostra (Figura 4.2a). Este movimento das partículas produz uma série de sulcos finos e paralelos na superfície da amostra (Figura 4.2b). Por outro lado, quando as partículas abrasivas rolam entre a superfície da esfera e da amostra (Figura 4.2c), múltiplas indentações sem direção evidente são formadas na superfície do material, originando o desgaste por abrasão a três corpos ou abrasão por rolamento (Figura 4.2d) [Bose e Wood, 2005; Adachi e Hutchings, 2003; Trezona, Allsopp e Hutchings, 1999; Gates, 1998; Rutherford e Hutchings, 1996; Kassman et al., 1991].

Segundo Zum Gahr [1998], um modelo mais geral para descrever o desgaste abrasivo foi desenvolvido, fazendo distinção entre quatro tipos de interação entre as partículas abrasivas e a superfície de desgaste, conhecidos por microsulcamento, microfadiga, microcorte e microtrincamento. No caso ideal, o microsulcamento produzido por uma única passada de uma partícula abrasiva, não resulta em qualquer arrancamento de material da superfície de desgaste. Uma rebarba é formada à frente da partícula abrasiva e o material é continuamente deslocado lateralmente, formando bordas adjacentes ao sulco produzido (Figura 4.3a). Entretanto, a perda de massa pode ocorrer devido à ação de muitas partículas abrasivas ou repetidas ações de uma única partícula. O material pode ser sulcado para o lado repetidamente pela passagem das partículas e pode se quebrar por um ciclo de fadiga, caracterizando assim o desgaste por

microfadiga (Figura 4.3b). O microcorte puro resulta na perda de massa por lascas iguais ao volume dos sulcos de desgaste (Figura 4.3c). O microtrincamento ocorre quando tensões altamente concentradas são impostas pelas partículas abrasivas, particularmente sobre a superfície de materiais frágeis. Neste caso, grandes rebarbas (debris) de desgaste são arrancadas da superfície devido à formação e propagação de trincas (Figura 4.3d). O microsulcamento e o microcorte são os processos dominantes nos materiais dúcteis, enquanto o microtrincamento torna-se importante nos materiais frágeis.



**Figura 4.2** – Mecanismos e superfícies de desgaste: (a) abrasão a dois corpos, (b) desgaste por sulcamento, (c) abrasão a três corpos e (d) desgaste por rolamento [Trezona, Allsopp e Hutchings, 1999; Hutchings, 1992].



**Figura 4.3** – Representação esquemática da interação entre as partículas abrasivas e a superfície de desgaste: (a) microsulcamento, (b) microfadiga, (c) microcorte e (d) microtrincamento [Zum Gahr, 1998].

O mecanismo de desgaste dominante no ensaio microabrasivo pode ser influenciado pelo material abrasivo, tamanho e forma das partículas abrasivas, fração volumétrica de abrasivo na suspensão, carga aplicada, velocidade do ensaio, materiais da amostra e da esfera e condições da superfície da esfera [Bello e Wood, 2005; Gee et al., 2003].

Allsopp, Trezona e Hutchings [1998] verificaram que o mecanismo e o coeficiente de desgaste são fortemente influenciados pela condição superficial da esfera utilizada no ensaio microabrasivo. O uso de uma esfera nova e polida pode resultar em um atraso no início do desgaste, gerando um coeficiente de desgaste que dificilmente será reproduzido, além de ser baixo e incerto. Dessa forma, recomenda-se a utilização de uma esfera usada ou artificialmente corroída para se obter maior reprodutibilidade dos coeficientes de desgaste.

Colaço, Pina e Vilar [1999] confirmaram que o comportamento em desgaste de um material depende criticamente de sua microestrutura. Ao analisar a resistência ao desgaste abrasivo de um aço ferramenta refundido por laser, esses autores notaram que quanto maior a proporção de austenita retida nesse material, menor a sua resistência ao desgaste.

De acordo com Walker [1977], nas articulações artificiais ocorrem geralmente duas combinações de materiais: metal com metal e metal com polímero. O deslizamento de um material sobre o outro é restrito a poucos centímetros, mas, por outro lado, a carga aplicada sobre essa articulação pode atingir até seis vezes o peso corporal. O desgaste por abrasão a três corpos pode ocorrer nessas articulações, por exemplo, quando fragmentos do cimento ósseo, utilizado na fixação do implante, se alojam entre as superfícies de contato dos materiais.

## 5 CORROSÃO

### 5.1 Considerações gerais

A corrosão é a transformação de um material pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra [Panossian, 1993]. Os principais meios corrosivos são atmosfera, solos, águas naturais, água do mar e produtos químicos. Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. São, portanto, consideradas reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo [Gentil, 2003].

Conforme Tanaka [1979], o mecanismo da maioria dos casos de corrosão pelos líquidos, sólidos e gases pode ser interpretado como eletroquímico, ocorrendo dois processos diferentes:

1) Processo anódico: ocorre a reação anódica que consiste na produção de elétrons ou ainda reação de oxidação.

2) Processo catódico: ocorre o consumo de elétrons no processo de corrosão ou ainda a reação de redução.

Gemelli [2001] relata que todo tipo de corrosão que ocorre em presença de umidade faz parte da chamada corrosão úmida. A umidade, juntamente com a presença de sais e poluentes gasosos, forma uma solução eletrolítica, ou seja, uma solução que contém íons. Esta solução aquosa é condutora de eletricidade, sendo chamada de eletrólito. Portanto, na corrosão úmida o material metálico encontra-se em contato com um eletrólito.

Coutinho [1992] classifica os processos gerais de corrosão de acordo com dois critérios: segundo o meio onde ocorre e segundo a sua forma. No primeiro caso podem-se distinguir dois tipos de corrosão conforme a ação do meio corrosivo sobre os metais: corrosão química que ocorre em um meio não iônico e corrosão eletroquímica que ocorre em meio iônico. Na classificação segundo a forma da corrosão avaliam-se os danos causados com base na aparência do metal corroído.

As reações de corrosão envolvem basicamente anodos, catodos e eletrólitos. O catodo é o

metal para onde a corrente se dirige, o anodo é o metal que é corroído e o eletrólito é a solução através da qual a corrente é conduzida na forma de íons. O anodo e o catodo são também conhecidos como eletrodos, podendo ser de metais diferentes ou áreas de um mesmo metal [Callister, 2002].

De acordo com Silva, P. [1981], quando um metal é exposto ao contato com a água ou soluções contendo gases e sais dissolvidos, há uma tendência de sofrer a ação deste meio eletrolítico e, através de um mecanismo de natureza eletroquímica, ocorrerá sua corrosão. Para isto, é indispensável: o contato do metal com o meio, que este meio seja condutor de corrente elétrica e que haja uma diferença de potencial entre dois metais diferentes ou entre diferentes áreas de uma mesma superfície metálica. A água contendo íons ou sais dissolvidos é uma solução condutora de corrente elétrica, agindo como eletrólito que fecha o circuito de uma pilha elétrica, onde na região anódica o metal se dissolve, promovendo corrosão.

Segundo Kerber e Tverberget al. [2000], a resistência à corrosão do aço inoxidável, que contém no mínimo 50% de ferro e 10,5% de cromo, é resultado da proteção oferecida pela camada passiva rica em cromo. Esta camada é invisível, altamente protetora e muito fina, geralmente apresenta de 3nm a 5nm de espessura. Além disso, é considerada insolúvel, não-porosa e auto-regenerável, pois quando ela se rompe, pode ser reparada pela reexposição do metal ao meio oxidante. Caso essa camada não seja formada ou ocorra seu rompimento, o aço poderá sofrer corrosão generalizada ou galvânica. A quebra da passividade ocorre quando há a remoção do filme passivo por fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos.

Reis [1993] define polarização como sendo a variação de um potencial de eletrodo causada pela passagem de uma corrente elétrica, tendo como origem o potencial de repouso do eletrodo, e resulta do contato de metais diferentes, gerando um potencial entre esses metais. Se a polarização ocorre no sentido positivo chama-se polarização anódica e no sentido negativo denomina-se polarização catódica.

A determinação experimental da curva de polarização de um material, num dado eletrólito, pode ser feita por dois métodos distintos, o galvanostático e o potenciostático. O primeiro é caracterizado por ter como variável de controle a intensidade da corrente que circula no sistema, a qual é variada por meio de uma resistência. O segundo método é caracterizado por ter como variável de controle o potencial e não a intensidade da corrente [Wolyneq, 2003].

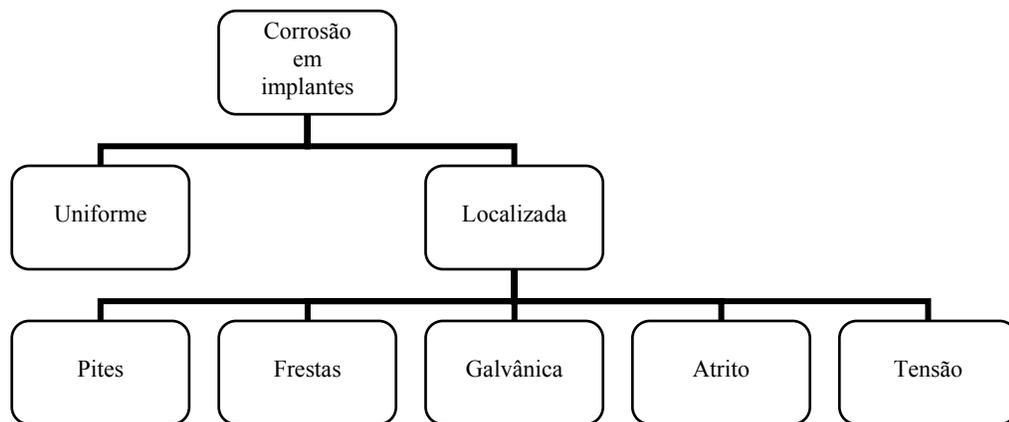
## 5.2 Corrosão em implantes ortopédicos

A degradação de implantes metálicos no interior do corpo humano pode, além de prejudicar a integridade do material, gerar problemas de biocompatibilidade como infecções ou reações alérgicas, ocasionando a necessidade de retirada do implante [Tyssen et al., 2009; Terada et al., 2007; Rondelli, Vicentini e Cigada, 1997]. Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos pode acelerar a liberação de partículas e íons metálicos, levando à falha estrutural prematura [Giordani, Ferreira e Balancin, 2007; Gurappa, 2002]. Os detritos originados são nocivos aos tecidos que estão em contato com o implante e podem ser carregados pela corrente sanguínea, instalando-se em órgãos e prejudicando suas funções.

O comportamento em corrosão de um implante é influenciado por uma variedade de fatores, como por exemplo, a composição química, microestrutura e condição da superfície do material, o pH, temperatura e concentração de oxigênio no ambiente e a presença de frestas entre as partes que compõe o dispositivo. Mudanças nessas variáveis podem ter uma influência maior sobre o modo e a taxa de liberação de íons metálicos. A reação dos tecidos em função dos íons metálicos liberados pode variar consideravelmente, desde uma resposta ligeira até uma grave perturbação que resulta na retirada do implante [Ratner et al., 2004].

Os filmes passivos devem apresentar características capazes de limitar o processo corrosivo no material. Dentre elas estão a não porosidade, de forma a proporcionar a completa cobertura da superfície do metal; uma estrutura atômica que limite a migração de íons e elétrons através da interface metal/solução e a capacidade de manter sua integridade, mesmo sob condição de solitação mecânica, que geralmente estão associadas com implantes ortopédicos [Schmuki, 2002; Jacobs, Gilbert e Urban, 1998].

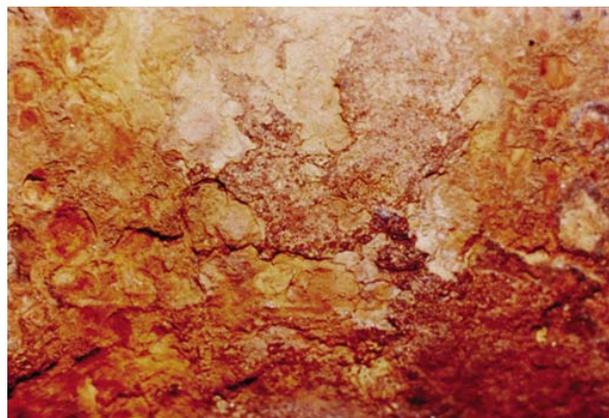
O processo de corrosão pode ocorrer de forma uniforme ou localizada sobre a superfície. As formas de corrosão podem ser avaliadas considerando-se a morfologia, as diferentes causas e os mecanismos envolvidos no ataque. A Figura 5.1 apresenta os tipos de corrosão mais comuns em implantes ortopédicos fabricados em aços inoxidáveis.



**Figura 5.1** – Tipos de corrosão mais frequentes em implantes ortopédicos.

### 5.2.1 Corrosão uniforme

Também conhecida por corrosão generalizada, a corrosão uniforme consiste no ataque de toda a superfície metálica em contato com o meio corrosivo, ocorrendo perda uniforme de espessura (Figura 5.2). Todos os implantes ortopédicos em contato com fluidos biológicos estão sujeitos a sofrer corrosão uniforme [Gentil, 2003].



**Figura 5.2** – Corrosão uniforme em chapa de aço carbono [Gentil, 2003].

### 5.2.2 Corrosão localizada

Ramanathan [1988] define a corrosão localizada como a remoção seletiva do metal pela corrosão em pequenas áreas sobre a superfície metálica. Ela geralmente se inicia em regiões que apresentam alguma heterogeneidade, seja no material ou no ambiente, e ocorre sob condições nas quais uma grande parte da superfície permanece sem ataque ou somente ligeiramente atacada.

A ocorrência deste tipo de corrosão em implantes fabricados em aço inoxidável austenítico pode ser explicada pela quebra localizada do filme passivo (óxido de cromo) presente na superfície desses materiais. Embora a maior parte da superfície ainda esteja intacta por causa do filme passivo, a taxa de corrosão nos locais onde houve o ataque corrosivo pode atingir valores muito elevados. Este tipo de corrosão pode levar à deterioração inesperada de todo o dispositivo, com consequências desastrosas, embora a perda total de massa seja muito pequena [Virtanen et al., 2008].

### Corrosão por pites

A corrosão por pites, também conhecida por corrosão puntiforme, consiste no ataque localizado da superfície devido à presença de íons agressivos no eletrólito (Figura 5.3). Este tipo de corrosão se manifesta pela formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade, classificadas morfologicamente como pite profundo, ocluso ou hemisférico. Ocorre em determinados pontos da superfície enquanto o restante do material pode permanecer praticamente inalterado. É característico de metais formadores de películas protetoras que, sob ação de certos agentes agressivos, são destruídas em pontos localizados, possibilitando a ocorrência de corrosão [Gemelli, 2001].

A norma ASTM F 138 [2008] determina que o fator de resistência à corrosão por pites ou fator PRE (*Pitting Resistance Equivalent*), calculada com base na composição química, deve ser maior ou igual a 26 para que o material seja considerado aceitável para implante (Equação 5.1).

$$\%Cr + 3,3 (\%Mo) \geq 26,0 \quad (5.1)$$

Segundo Villamil et al. [2002], no caso de implantes ortopédicos, um pite pode ser resultado do manuseio incorreto, causando imperfeições superficiais, como riscos. Um exemplo é o emprego de pinças na fixação do implante. As imperfeições superficiais podem desencadear o processo de corrosão por pites na peça implantada se a camada protetora de óxido for destruída.



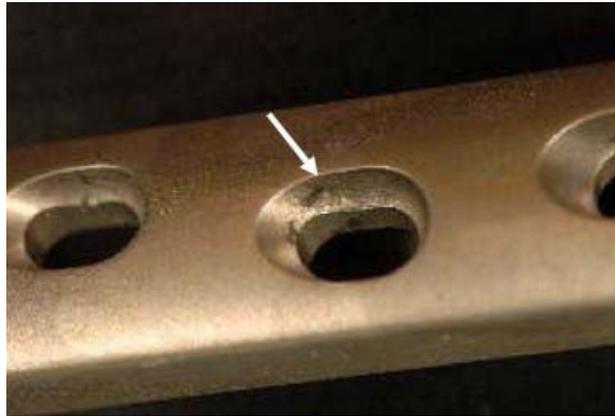
**Figura 5.3** – Corrosão por pites em tubo de aço inoxidável AISI 304 [Gentil, 2003].

### **Corrosão em frestas**

A corrosão em frestas ocorre quando uma peça metálica fica em contato com uma parte do eletrólito que não é renovada, permitindo uma deficiência de oxigênio para formação da camada de óxido, acumulando produtos de corrosão. Diferente da corrosão por pites, que avança em profundidade, a corrosão em frestas avança em largura na superfície [Eleazer, 1991].

Em implantes ortopédicos, este tipo de corrosão pode ter início em uma fresta existente entre a cabeça do parafuso e a placa de fixação de fratura, mesmo quando estes são do mesmo material (Figura 5.4), pois no interior da fresta não há renovação do fluido biológico [Duisabeau,

Combrade e Forest, 2004; Pan, Karlén e Ulfin, 2000]. Segundo Black [1988], diversos estudos mostram que mais de 50% dos dispositivos para fixação interna de fraturas, fabricados em aço inoxidável, apresentam corrosão na junção entre a cabeça do parafuso e a placa.



**Figura 5.4** – Corrosão em frestas em placa de aço inoxidável removida após dois anos de uso [Virtanen et al., 2008].

### **Corrosão galvânica**

Este tipo de corrosão ocorre quando dois metais diferentes, em contato físico, ou nas heterogeneidades químicas de um único material metálico, são imersos em um eletrólito, existindo entre eles uma diferença de potencial, causando uma transferência de carga elétrica de um para outro [Gentil, 2003].

No caso dos implantes, um dos problemas mais comuns de corrosão ocorre na utilização de placas de osteossíntese fixadas com parafusos. Muitas vezes o material utilizado na placa é diferente do material do parafuso, podendo desencadear um processo de corrosão galvânica na presença dos fluidos corpóreos [Jacobs, Gilbert e Urban, 1998]. Este processo de corrosão também pode ocorrer quando os dispositivos são do mesmo material, mas de diferentes fabricantes. A Figura 5.5 mostra a presença de corrosão galvânica na região de contato da haste com a cabeça femoral.

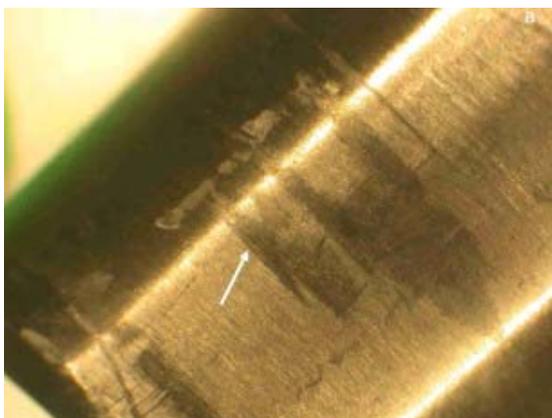


**Figura 5.5** – Corrosão galvânica em uma haste femoral fabricada em liga de cobalto-cromo [Virtanen et al., 2008].

### **Corrosão por atrito**

Villamil et al. [2002] descreveram que a corrosão por atrito ocorre quando duas superfícies, das quais pelo menos uma é metálica, são friccionadas uma contra a outra a ponto do filme passivo se romper e perder as suas características de proteção. Este tipo de corrosão é um dos principais fatores que causa o afrouxamento de prótese total de articulação de quadril (Figura 5.6) [Geringer, Forest e Combrade, 2006; Shahgaldi e Compson, 2000].

Sharan [1999] relatou que a corrosão por atrito também pode ocorrer entre placa e parafuso caso a fixação interna da fratura seja instável. Quando esses componentes são submetidos a esforços cíclicos em soluções salinas, a corrosão geralmente é desencadeada nas regiões de contato da cabeça do parafuso com a placa, pois há o rompimento da camada passiva devido ao movimento relativo entre as duas superfícies.



**Figura 5.6** – Corrosão por atrito em uma prótese de quadril fabricada em liga de titânio [Virtanen et al., 2008].

### **Corrosão sob tensão**

A corrosão sob tensão resulta da ação combinada de uma tensão de tração que é aplicada e de um ambiente corrosivo. É caracterizada pela formação de pequenas trincas que podem se propagar rapidamente e resultar na falha do componente, como mostrado na Figura 5.7 [Callister, 2002; Gemelli, 2001].

Segundo Black [1988], ao flexionar uma placa reta de fixação de fratura, ocorrerá uma tensão de tração em sua superfície convexa e uma tensão de compressão em sua superfície côncava. Isso produz uma diferença de potencial eletroquímico, o que torna a superfície convexa anódica em relação ao restante da placa. Em função da ruptura do filme passivo, o processo corrosivo se desenvolverá preferencialmente na superfície convexa.



**Figura 5.7** – Falha em haste femoral de liga de titânio causada por corrosão sob tensão [Lam et al., 2008].

## 6 MATERIAIS E MÉTODOS

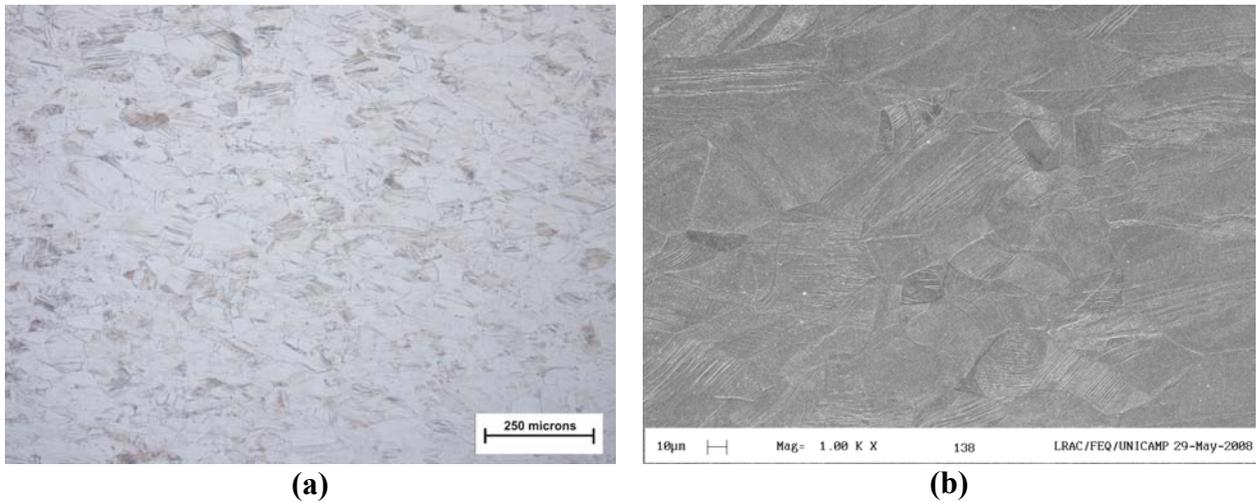
O material estudado neste trabalho foi o aço inoxidável austenítico ASTM F 138 utilizado na fabricação de implantes ortopédicos temporários e permanentes. O aço foi produzido e fornecido pela Villares Metals S/A na forma de barra com diâmetro de 57mm, no estado solubilizado. A partir desta barra de aço, foram confeccionadas amostras com espessura de 10mm para realização dos tratamentos de fusão da superfície por laser.

Esse material foi produzido pelo processo de fusão em forno de indução sob vácuo (*Vacuum Induction Melting – VIM*) e, em seguida, submetido ao processo de refusão sob escória eletrocondutora (*Electro Slag Remelting – ESR*). O processo ESR garante o controle da composição química, elevada homogeneidade da estrutura, ausência de porosidade e alto grau de limpeza, ou seja, quantidade muito baixa de microinclusões não-metálicas. O resultado é um aço com propriedades mecânicas mais elevadas, principalmente resistência ao impacto, resistência à fadiga e ductilidade [Silva e Mei, 2006].

A estrutura do aço estudado no estado de recebimento, mostrada na Figura 6.1, é constituída por grãos de austenita sem a presença de ferrita delta e de fases intermetálicas. A composição química, mostrada na Tabela 6.1, foi fornecida pelo fabricante e também determinada via espectrômetro de emissão ótica da Espectrolab, modelo Spectrocast. Comparando com os dados da Tabela 2.2, verifica-se que a composição está de acordo com a especificação da norma ASTM F 138 [2008].

Para os equivalentes cromo e níquel, determinados a partir das Equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 e mostrados na Tabela 6.2, a relação  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  é menor que 1,5, o que determina a austenita como fase primária, podendo ocorrer a formação de ferrita ao final da solidificação. Porém, o alto teor de níquel presente no aço em estudo elimina totalmente a formação da ferrita, apresentando somente austenita na temperatura ambiente. O fator de resistência à corrosão por pites, calculado a partir da Equação 5.1, é de 26,74, o que também está de acordo com a norma.

A parte experimental deste trabalho encontra-se dividida nas etapas representadas no fluxograma da Figura 6.2.



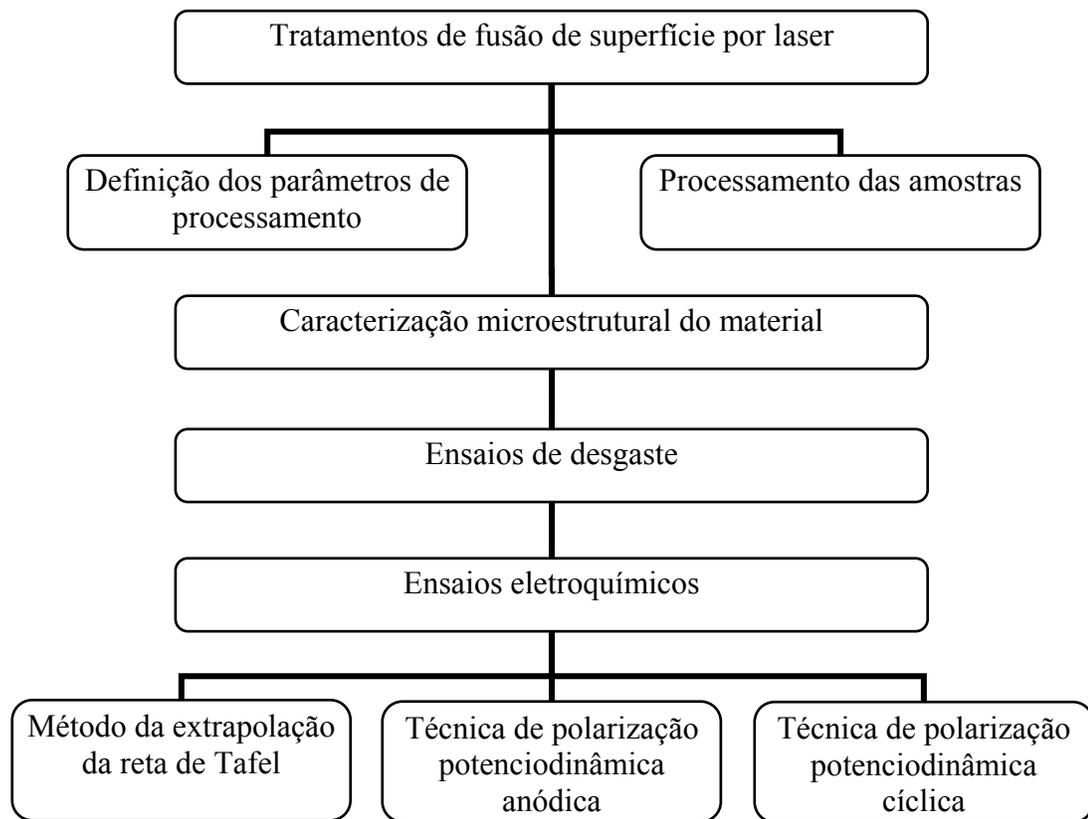
**Figura 6.1** – Estrutura do aço ASTM F 138 como recebido: (a) microscopia óptica e (b) microscopia eletrônica de varredura.

**Tabela 6.1** – Composição química do aço ASTM F 138 produzido pela Villares Metals S/A (% em peso).

Composição fornecida pelo fabricante										
C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Cu (%)	Fe (%)
0,025	1,80	0,025	0,003	0,40	17,50	14,00	2,80	0,10	0,10	balanço
máx.		máx.	máx.					máx.	máx.	
Composição determinada por espectrometria de emissão ótica										
C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Si (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Cu (%)	Fe (%)
0,0162	1,816	0,0171	0,0092	0,2018	17,55	14,72	2,889	0,0847	0,0502	balanço

**Tabela 6.2** – Equivalentes cromo e níquel determinados para o aço ASTM F 138.

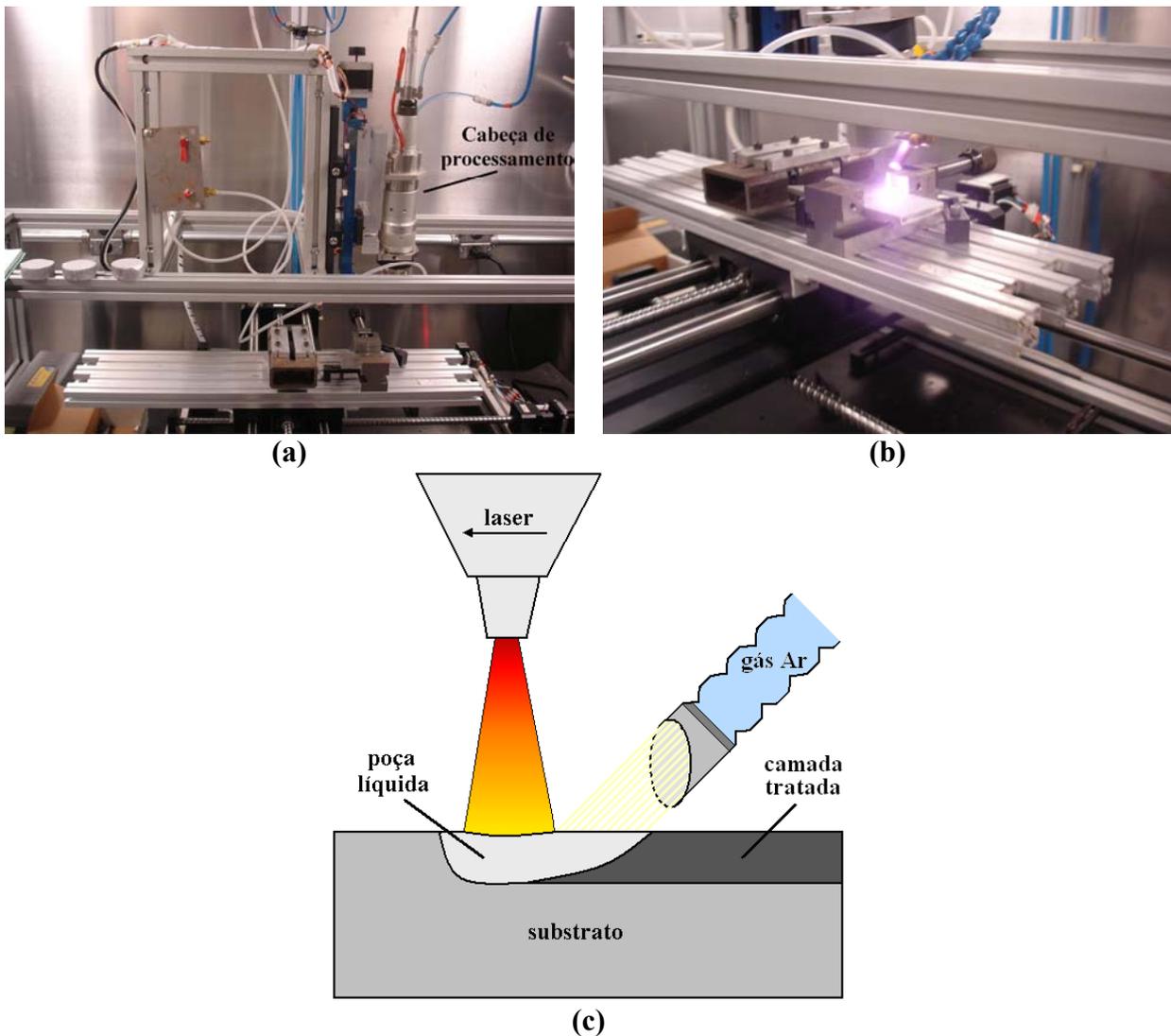
Diagrama	Cr <sub>eq</sub>	Ni <sub>eq</sub>	Cr <sub>eq</sub> /Ni <sub>eq</sub>
Schaeffler	22,29	18,25	1,22
Hammar e Svensson	21,81	16,89	1,29



**Figura 6.2** – Fluxograma das etapas envolvidas na parte experimental.

### 6.1 Tratamentos de fusão de superfície por laser

Os tratamentos de superfície com laser foram feitos no Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica (DEDALO) do Instituto de Estudos Avançados do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (IEAv/CTA). O equipamento utilizado para realização dos tratamentos foi o laser a fibra da IPG Photonics, modelo YLR-2000 com potência nominal de 2kW (Figura 6.3a). A cabeça de processamento do laser foi inclinada 5° em relação à superfície da amostra para evitar que a energia refletida pelo material interferisse no equipamento. Durante os tratamentos foi utilizado argônio como gás de proteção a uma vazão de 20 l/min. As Figuras 6.3b e 6.3c mostram o tratamento de uma amostra de aço e o esquema do tratamento a laser utilizando gás de proteção, respectivamente.



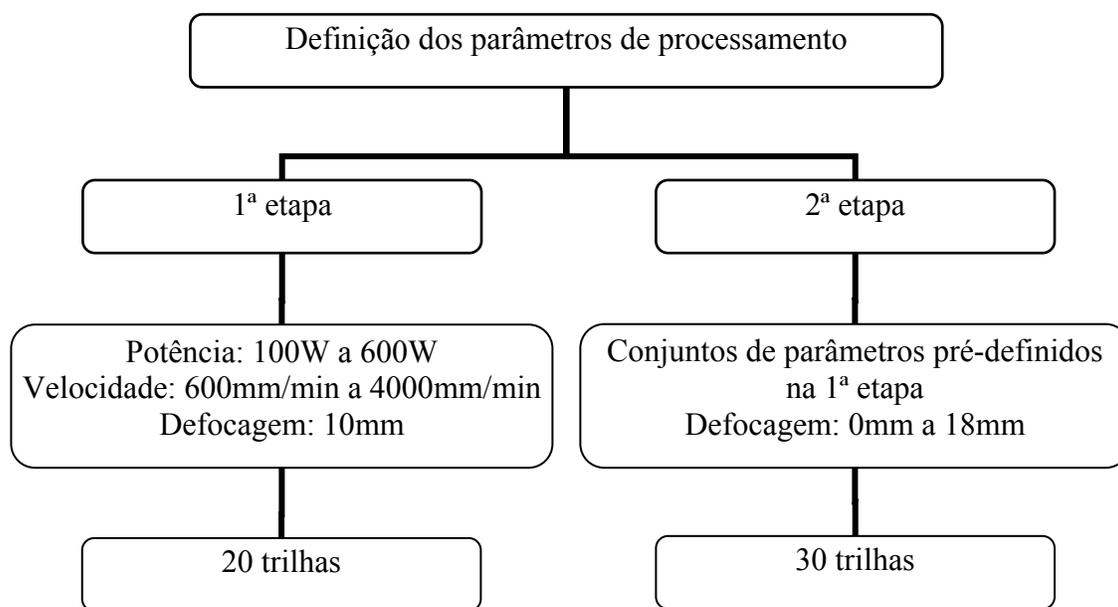
**Figura 6.3** – Equipamento de laser a fibra utilizado (a), tratamento de superfície de uma amostra de aço (b) e esquema do tratamento utilizando gás de proteção (c).

### 6.1.1 Definição dos parâmetros de processamento

Previamente ao tratamento a laser, as amostras foram jateadas com alumina para se obter uma superfície homogênea, livre de oxidação e impurezas e melhorar a absorção da radiação do laser, visto que os aços inoxidáveis apresentam alta refletividade. Após o jateamento, as amostras

foram submetidas a tratamentos com laser para definição do conjunto de parâmetros ótimos de processamento. A determinação desses parâmetros para o tratamento de fusão do aço inoxidável austenítico ASTM F 138 foi realizada em duas etapas (Figura 6.4). Na primeira delas, várias trilhas foram feitas no material com o intuito de definir previamente qual seria o valor de potência do laser a ser utilizado no tratamento (Figura 6.5a). Para isso, variou-se a potência de 100W a 600W e a velocidade de varredura de 600mm/min a 4000mm/min, mantendo a defocagem do feixe de laser em 10mm, gerando 20 trilhas para análise. A segunda etapa foi realizada variando-se a defocagem, de 0mm a 18mm, para um conjunto de parâmetros pré-definidos na etapa anterior, resultando na formação de mais 30 trilhas.

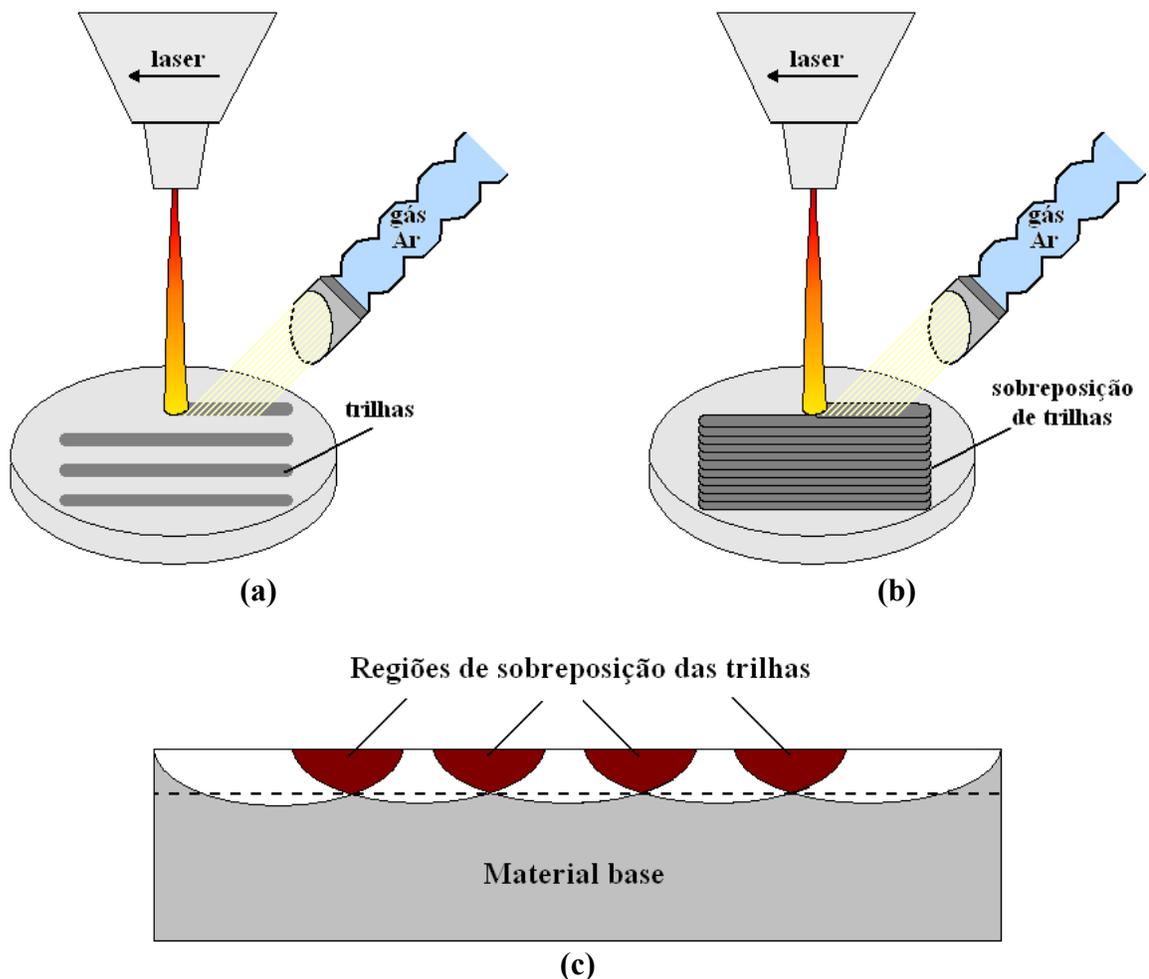
Após a realização das trilhas, as amostras foram cortadas na secção transversal à direção de deslocamento do feixe de laser, embutidas em baquelite e preparadas de acordo com o procedimento padrão para análise metalográfica. Em seguida, as amostras foram analisadas por microscopia óptica (MO) para avaliar as modificações microestruturais promovidas pelo tratamento, a homogeneidade das trilhas e a presença de trincas. A partir destas análises foi possível definir os parâmetros ótimos para o processamento das amostras de aço.



**Figura 6.4** – Fluxograma das etapas realizadas para definição dos parâmetros de processamento.

### 6.1.2 Processamento das amostras

Uma vez definidos os parâmetros de processamento do laser, amostras do material em estudo tiveram toda sua superfície tratada através da sobreposição de trilhas (Figura 6.5b). A sobreposição foi de aproximadamente 50%, o que resultou na formação de camadas livres de grandes regiões intermediárias sem tratamento, conforme esquema mostrado na Figura 6.5c.



**Figura 6.5** – Esquemas da realização de trilhas simples (a), da sobreposição de trilhas (b) e da seção transversal à direção de deslocamento do feixe de laser após a sobreposição (c).

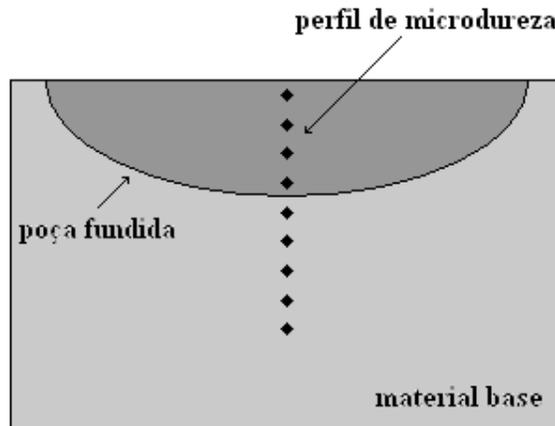
## 6.2 Caracterização microestrutural do material

As amostras processadas foram cortadas, embutidas e preparadas para análise metalográfica de acordo com o procedimento padrão. Essa etapa de preparação metalográfica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM/UNICAMP). Para revelar a estrutura do material foi feito ataque eletrolítico com ácido oxálico a 10% por aproximadamente 30 segundos sob potencial de 6V e corrente de 100mA.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada a partir de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de microdureza Vickers e difração de raios-X. As análises por microscopia óptica foram realizadas fazendo uso do microscópio Olympus, modelo GX 51, e do analisador de imagens Image Pro Express da Media Cybernetics, pertencentes ao Laboratório de Biomateriais e Biomecânica (LABIOMEK/DEMA). A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi feita utilizando-se o microscópio Jeol, modelo JXA-840A, pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais.

No ensaio de microdureza Vickers foram traçados perfis desde a camada fundida pelo laser até o substrato da amostra (Figura 6.6). Essas medidas foram realizadas utilizando o microdurômetro digital Shimadzu, modelo HMV-2T, com carga de 100gf. Esse equipamento também pertence ao LABIOMEK. Os espaçamentos dendríticos primário e secundário foram medidos através do software Image Pro Express da Media Cybernetics. Para cada estrutura dendrítica foi medida a extensão entre o centro de um braço e o centro de outro braço alinhado com o primeiro. Foram feitas 20 medidas para cada estrutura e o resultado apresentado é a média dos valores.

Os ensaios de difração de raios-X foram feitos no difratômetro Philips, modelo PW 1700, do Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), localizado no Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW/UNICAMP), e no difratômetro Rigaku, modelo Multiflex, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). A fonte de radiação utilizada foi de Cu ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ) e o ângulo de varredura variou de 20° a 80°. As informações obtidas foram analisadas no software X'Pert HighScore da Philips Analytical.



**Figura 6.6** – Esquema do perfil de microdureza Vickers traçado no material após o tratamento por laser.

### 6.3 Ensaios de desgaste

O aço inoxidável austenítico ASTM F 138 teve sua resistência ao desgaste avaliada através de ensaios por microabrasão do tipo esfera-sobre-placa. Os testes foram realizados na máquina de desgaste microabrasivo construída pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Pinto em seu projeto de pós-doutorado – Processo FAPESP 03/11255-8 (Figura 6.7). Esse equipamento encontra-se instalado no Laboratório de Caracterização de Materiais da FEM/UNICAMP.

Para os ensaios foi utilizada uma esfera de aço inoxidável martensítico AISI 420 com diâmetro de 25mm. Alguns autores como Trezona, Allsopp e Hutchings [1999] e Allsopp, Trezona e Hutchings [1998] observaram que o uso de uma esfera nova e polida pode ocasionar um atraso no início do desgaste, prejudicando a reprodutibilidade dos ensaios. Dessa forma, um ataque químico utilizando o reagente Fry, por 2 segundos, foi realizado na esfera antes dos ensaios. A distância percorrida foi de 180m a uma velocidade de 100rpm. As cargas utilizadas foram de 0,5N, 1N e 2N. Como abrasivo foram utilizadas uma suspensão de partículas de carboneto de silício (SiC) em água destilada e outra suspensão de SiC em solução de Ringer, ambas a uma concentração de 0,25g/cm<sup>3</sup> e vazão de 25ml/min. Os ensaios foram repetidos três vezes para cada carga adotada, sendo que o resultado apresentado é a média destes ensaios. Os

mecanismos de desgaste presentes foram analisados e os resultados comparados para determinar se o aço apresenta maior resistência ao desgaste após o tratamento por laser.



**Figura 6.7** – Equipamento utilizado para o ensaio de desgaste microabrasivo.

Nesse tipo de ensaio de desgaste microabrasivo, uma calota esférica é gerada sobre a superfície ensaiada devido à perda de material resultante do contato da esfera com a amostra e da ação do abrasivo. De acordo com Allsopp e Hutchings [2001], o volume de desgaste pode ser calculado através do diâmetro da calota esférica e é dado por:

$$V = \frac{\pi d^4}{64R} \quad (6.1)$$

onde:

$V$  = volume da calota de desgaste [ $\text{m}^3$ ];

$d$  = diâmetro da calota formada no material [m] e;

$R$  = raio da esfera [m].

A partir do volume de desgaste (Equação 6.1) é possível determinar a taxa e o coeficiente de desgaste do material [Colaço e Vilar, 2005]. A taxa de desgaste é dada por:

$$Q = \frac{V}{L} \quad (6.2)$$

onde:

$Q$  = taxa de desgaste [ $\text{m}^3/\text{m}$ ] e;

$L$  = distância percorrida pela esfera [m].

Substituindo a Equação 6.1 na Equação 6.2, temos que a taxa de desgaste é dada por:

$$Q = \frac{\pi d^4}{64RL} \quad (6.3)$$

Segundo Gee et al. [2003], o coeficiente de desgaste é dado por :

$$K = \frac{Q}{F_N} \quad (6.4)$$

onde:

$K$  = coeficiente de desgaste [ $\text{m}^3/\text{Nm}$ ] e;

$F_N$  = força normal aplicada à superfície da amostra [N].

Então, ao substituir a Equação 6.3 na Equação 6.4, temos:

$$K = \frac{\pi d^4}{64RF_N L} \quad (6.5)$$

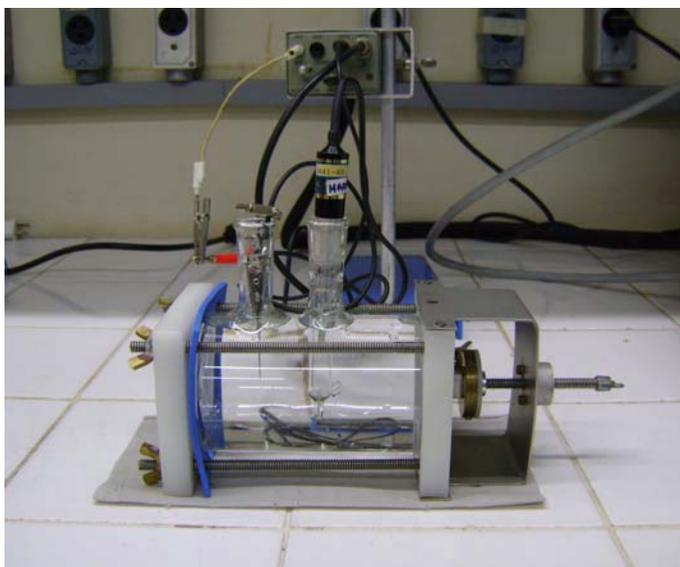
## 6.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Degradação de Materiais e Desenvolvimento de Revestimentos do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA/FEM/UNICAMP). Para o levantamento das curvas de polarização foram utilizados o

potenciostato EG&G Princeton Applied Research, modelo 273A, e o software Power Suite, também da Princeton Applied Research.

Todas as amostras (eletrodo de trabalho) foram ensaiadas em célula eletroquímica junto ao eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência) e ao contra-eletrodo de platina, como mostrado na Figura 6.8. A área útil para cada ensaio foi de  $0,78\text{cm}^2$ . O eletrólito utilizado nos ensaios foi a solução de Ringer, composta por 8,6 gramas de cloreto de sódio (NaCl), 0,3 gramas de cloreto de potássio (KCl) e 0,33 gramas de cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) dissolvidos em 1 litro de água destilada. Essa solução, que apresenta pH 7,0, tem sido utilizada por diversos autores [Souza et al., 2009; Geringer, Forest e Combrade, 2006; Singh e Dahotre et al., 2005] com o intuito de simular a composição do fluido fisiológico.

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos a temperatura ambiente ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Antes do início de cada ensaio, os corpos de prova ficaram em contato com o eletrólito por um período de 30 minutos para estabilização do potencial de equilíbrio. Nesse trabalho foram realizados três diferentes tipos de ensaios eletroquímicos, sendo eles o método de extrapolação da reta de Tafel, a técnica de polarização potenciodinâmica anódica e a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica. Para cada técnica utilizada, as amostras foram ensaiadas por 4 vezes com o intuito de observar a reprodutibilidade dos resultados.



**Figura 6.8** – Célula de corrosão utilizada nos ensaios eletroquímicos.

#### 6.4.1 Método de extrapolação da reta de Tafel

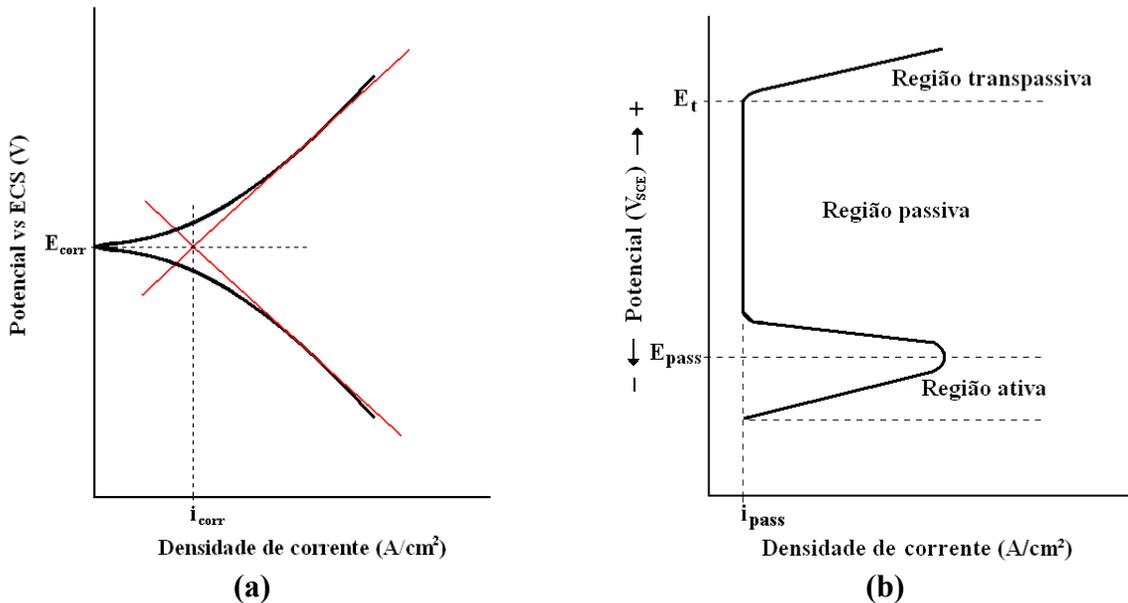
Esse método é um dos principais ensaios eletroquímicos utilizados na avaliação da corrosão generalizada dos metais e suas ligas. Os parâmetros obtidos nesse ensaio são o potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e a densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) [Wolyneq, 2003]. O potencial de corrosão é determinado pela intersecção das curvas anódica e catódica, enquanto que a densidade de corrente é determinada pela extrapolação dessas curvas, como pode ser visto na Figura 6.9a [Scully, 2000; Mello, 1999]. A velocidade de varredura utilizada nos ensaios foi de 1mV/s, variando-se o potencial de -0,3V a +0,5V em relação ao potencial de circuito aberto (OCP).

#### 6.4.2 Técnica de polarização potenciodinâmica anódica

Nesse trabalho, a técnica de polarização anódica foi utilizada para determinação da passividade do material com e sem tratamento de superfície por laser. Para isso foi realizado o levantamento da curva de polarização na direção anódica, variando o potencial de -0,1V a +3V, em relação ao OCP, e com taxa de varredura de 1mV/s. Os ensaios foram realizados com base na norma ASTM G5 [2004]. Os parâmetros de interesse determinados por esse ensaio são:

- Potencial de passivação ( $E_{\text{pass}}$ ): é o potencial no qual é formada a camada passiva na superfície do material;
- Densidade de corrente de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ): é a corrente presente no eletrodo enquanto a camada passiva encontra-se estável, protegendo o material (região passiva).
- Potencial transpassivo ( $E_t$ ): é o potencial que representa a quebra do filme passivo, a partir do qual a densidade de corrente aumenta rapidamente.

Como pode ser observado na Figura 6.9b, quando o potencial de passivação ( $E_{pass}$ ) é atingido, a densidade de corrente diminui com o aumento do potencial aplicado e o material encontra-se passivado (região passiva), até atingir a região transpassiva [Beddoes e Parr; 1999, Sedriks, 1996; Fontana, 1986].



**Figura 6.9** – Representação esquemática da extrapolação de Tafel (a) e da curva de polarização anódica (b) [ASTM G3, 2004].

### 6.4.3 Técnica de polarização potenciodinâmica cíclica

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica é usada qualitativamente para avaliar a tendência à corrosão por pites de metais e ligas. Os ensaios foram conduzidos com base na norma ASTM G61 [2009]. A varredura do potencial foi feita a uma taxa de 2mV/s e o potencial foi revertido ao atingir uma corrente de 5mA.

O ensaio consiste na realização de um ciclo completo de varredura de potencial, monitorando a densidade de corrente desenvolvida durante a varredura. Quando a densidade de

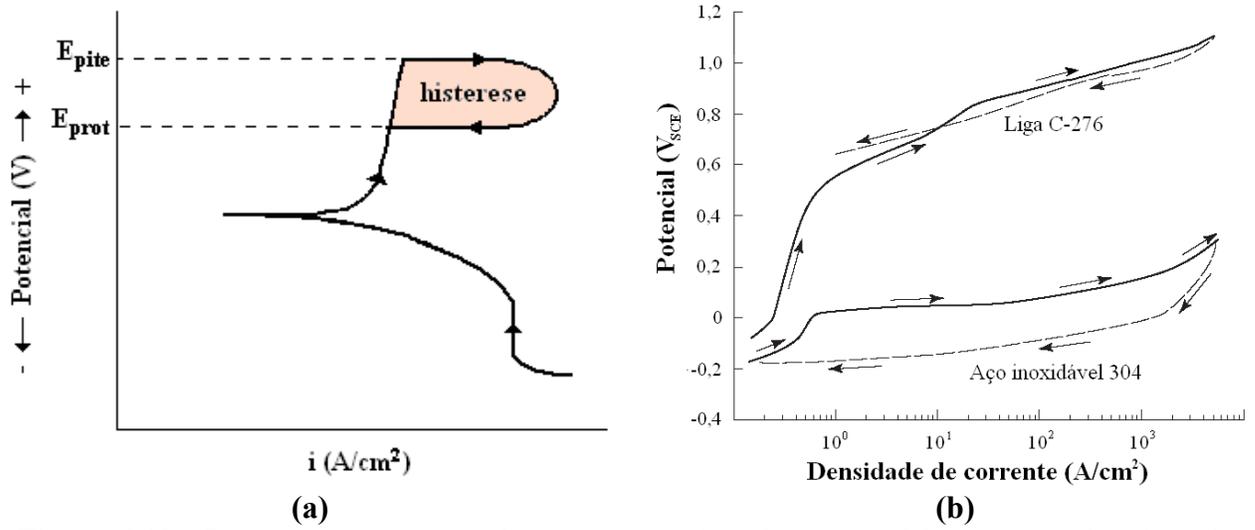
corrente, após um aumento brusco, atinge um determinado valor, a direção de varredura do potencial é invertida até que o laço de histerese seja completado (Figura 6.10a) [Kelly et al., 2003; Pan et al., 2000; Rondelli, Vicentini e Cigada, 1997; Yang, 2008]. Os principais parâmetros determinados por esse ensaio são:

- Potencial crítico de pite ( $E_{\text{pite}}$ ): é o potencial a partir do qual se inicia a corrosão localizada, ocorrendo a ruptura do filme passivo e a nucleação e propagação estável de pites. É observado quando a densidade de corrente anódica aumenta rapidamente. Quanto maior o valor deste potencial, menor a susceptibilidade à corrosão localizada do material;

- Potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ): é o potencial mais nobre (mais positivo) onde os pites de corrosão não se propagam mais, ou seja, ocorre a repassivação dos pites. Desta forma, o potencial de proteção é definido como o potencial em que o laço de histerese é completado (fechado). Quanto menor o valor deste potencial, maior a susceptibilidade à corrosão localizada do material.

Segundo a norma ASTM G61 [2009], as curvas de polarização mostradas na Figura 6.19b indicam que para o aço inoxidável AISI 304, o início e a propagação de corrosão localizada ocorrem a potenciais mais eletronegativos que o potencial de evolução do oxigênio. A curva da liga C-276 (Ni-15Cr-2Co-3,5W-6Fe), não mostra ciclo de histerese, ou seja, não indica a ocorrência de corrosão localizada, mas sim de corrosão uniforme na região transpassiva ou de evolução de oxigênio. Assumindo que os potenciais de corrosão das duas ligas são similares, essas curvas indicam que a liga C-276 é mais resistente ao início e a propagação de corrosão localizada do que o aço inoxidável AISI 304.

Nesse método os resultados são obtidos em função da taxa de varredura, tamanho e profundidade do pite, forma da curva de polarização e geometria da amostra. Portanto, os resultados devem ser considerados mais como qualitativos do que quantitativos.



**Figura 6.10** – Representação esquemática de curvas de polarização cíclica mostrando o laço de histerese (a) e a resistência à corrosão de dois materiais diferentes (b) [ASTM G61, 2009].

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 Parâmetros de processamento definidos para o tratamento com laser

Os parâmetros ótimos de processamento foram definidos após análise das modificações microestruturais proporcionadas pelos diferentes conjuntos de parâmetros testados, levando em consideração a homogeneidade das trilhas e a ausência de defeitos como trincas e poros. Os primeiros conjuntos de parâmetros utilizados na produção de trilhas no aço inoxidável ASTM F 138, com o intuito de definir a potência a ser usada no tratamento, são mostrados na Tabela 7.1.

Nenhum dos conjuntos de parâmetros testados com a potência de 100W resultou em mudanças microestruturais no material. Para potências de 200W a 300W, combinadas com diferentes valores de velocidade de varredura, houve fusão da superfície do material, sendo que as dimensões (largura e profundidade) e a homogeneidade das trilhas foram melhores para os conjuntos nos quais foi utilizada a potência de 300W. No caso das potências de 450W e 600W houve vaporização do material.

Sendo assim, três conjuntos de parâmetros, com potência de 300W e velocidade de 600mm/min, 1000mm/min e 2000mm/min, foram testados variando a defocagem do feixe de laser para cada um deles, como mostrado na Tabela 7.2. A defocagem do feixe altera de forma significativa as características da poça fundida. Nas trilhas produzidas com defocagem de 0mm, ou seja, feixe do laser no foco, ocorreu o fenômeno de *keyhole* (buraco de fechadura). De acordo com Milewski e Barbe [1999] e Crafer e Oakley [1993], esse fenômeno consiste na fusão e vaporização do metal formando um buraco na poça fundida que, geralmente, é caracterizado por apresentar uma profundidade maior que sua largura. Este buraco é estabilizado pela pressão do vapor gerado e comporta-se como um corpo negro na óptica, em que a radiação entra no buraco e está sujeita a múltiplas reflexões, antes de ser capaz de escapar [Steen, 2003]. A Figura 7.1 apresenta uma das trilhas na qual ocorreu *keyhole*. Após análise detalhada de cada trilha, os parâmetros de processamento escolhidos para o tratamento do aço em estudo foram a potência de 300W, a velocidade de 600mm/min e a defocagem de 18mm. Esse conjunto de parâmetros

proporcionou a formação de uma poça fundida com estrutura homogênea e livre de trincas (Figura 7.2).

**Tabela 7.1** – Parâmetros utilizados na definição do valor de potência do laser para o tratamento.

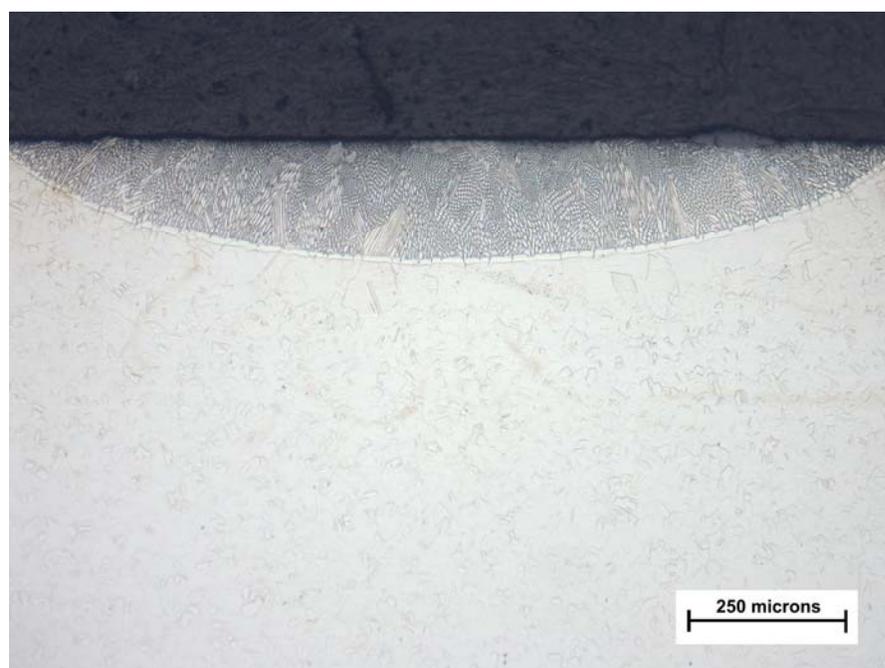
Potência (W)	Velocidade de varredura (mm/min)	Potência (W)	Velocidade de varredura (mm/min)
100	600	300	2000
100	1000	300	4000
100	2000	450	600
100	4000	450	1000
200	600	450	2000
200	1000	450	4000
200	2000	600	600
200	4000	600	1000
300	600	600	2000
300	1000	600	4000

**Tabela 7.2** – Parâmetros de processamento para o tratamento do aço inoxidável ASTM F 138.

Defocagem (mm)	Potência (W)	Velocidade de varredura (mm/min)
0	300	600
2		
4		
6		
8		1000
10		
12		
14		2000
16		
18		



**Figura 7.1** – Fenômeno de *keyhole* em trilha fundida com potência de 300W, velocidade de varredura de 600mm/min e defocagem de 0mm.



**Figura 7.2** – Trilha produzida com os parâmetros de processamento escolhidos para o tratamento de fusão da superfície do aço ASTM F 138 por laser.

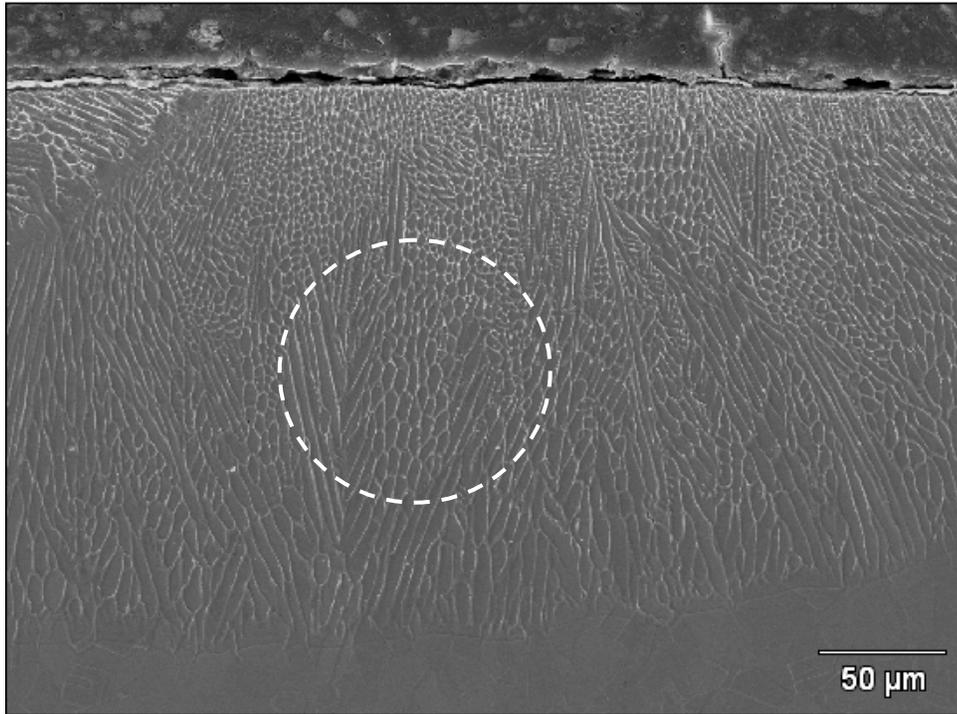
## 7.2 Caracterização microestrutural do material

O tratamento de fusão por laser da superfície do aço, após a sobreposição de trilhas, resultou em uma zona fundida (ZF) de espessura uniforme, apresentando profundidade de aproximadamente 230 $\mu\text{m}$ , conforme pode ser observado na Figura 7.3.

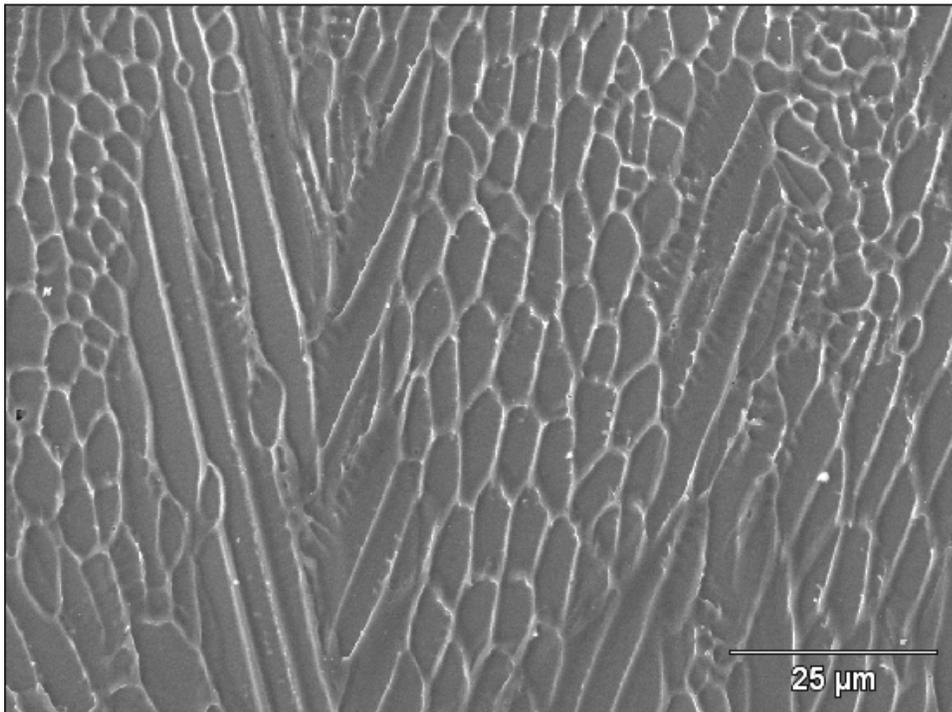


**Figura 7.3** – Seção transversal do aço ASTM F 138 após tratamento de fusão por laser mostrando a zona fundida (ZF) e o material base (MB).

A estrutura de solidificação formada por esse tratamento é constituída por dendritas colunares de austenita (Figura 7.4), e apresenta-se altamente refinada, sendo o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) médio encontrado de 4 $\mu\text{m}$  e o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) médio de 2,3 $\mu\text{m}$  (Figura 7.5). As Figuras 7.6a e 7.6b mostram que não houve frente plana de solidificação na interface substrato/zona fundida, e sim um crescimento epitaxial que ocorre a partir do material base. A região de sobreposição de trilhas também apresenta crescimento epitaxial e é mostrada nas Figuras 7.7a e 7.7b.

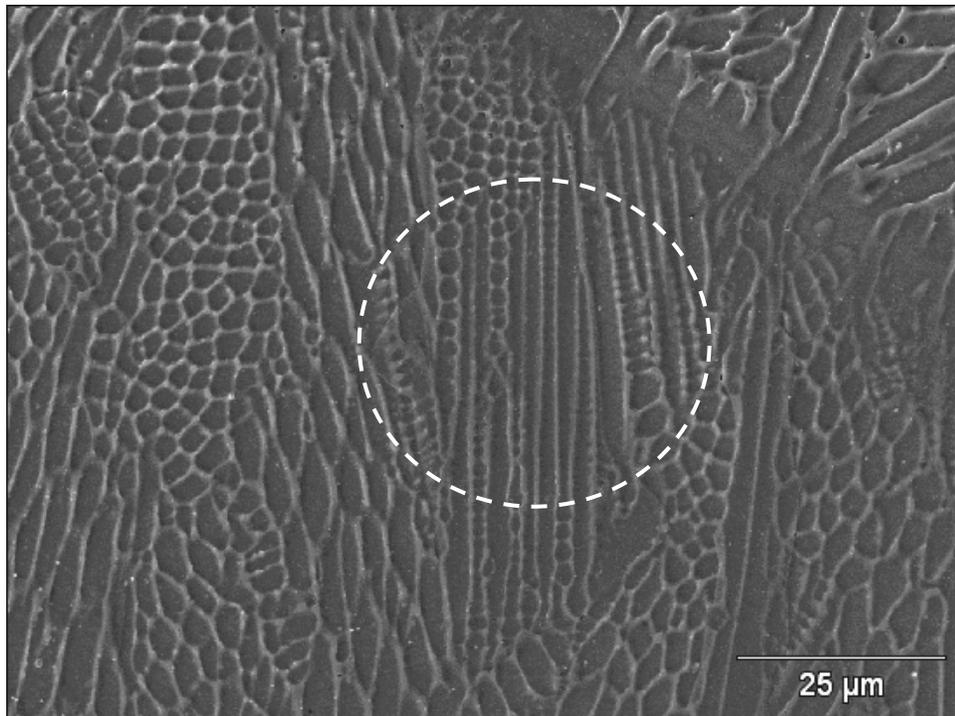


(a)

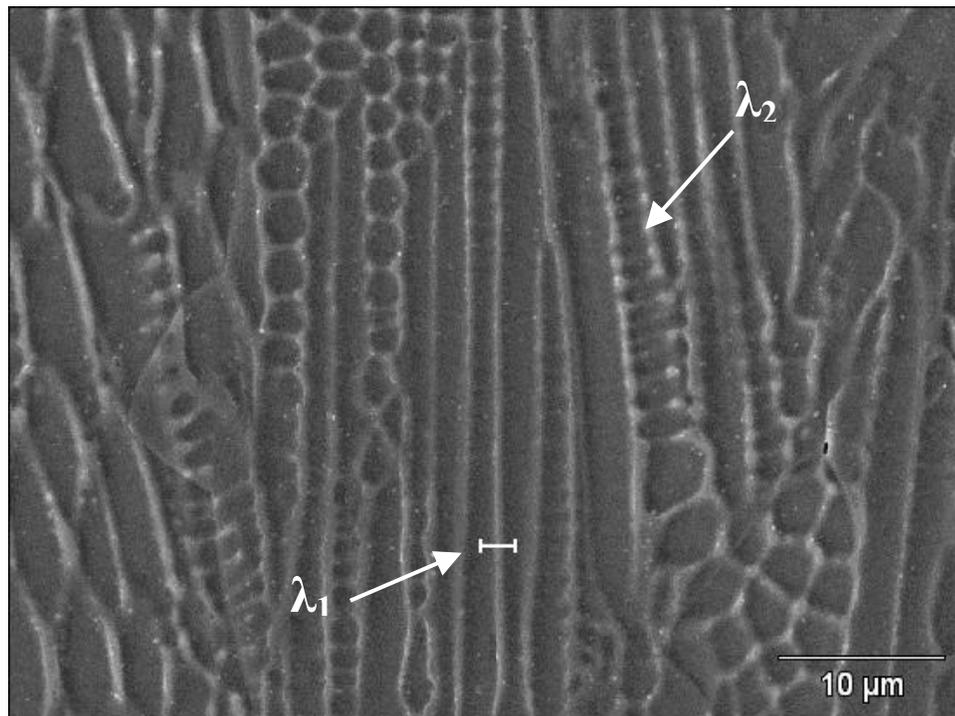


(b)

**Figura 7.4** – (a) Microestrutura da zona fundida; (b) detalhe da região destacada em (a).

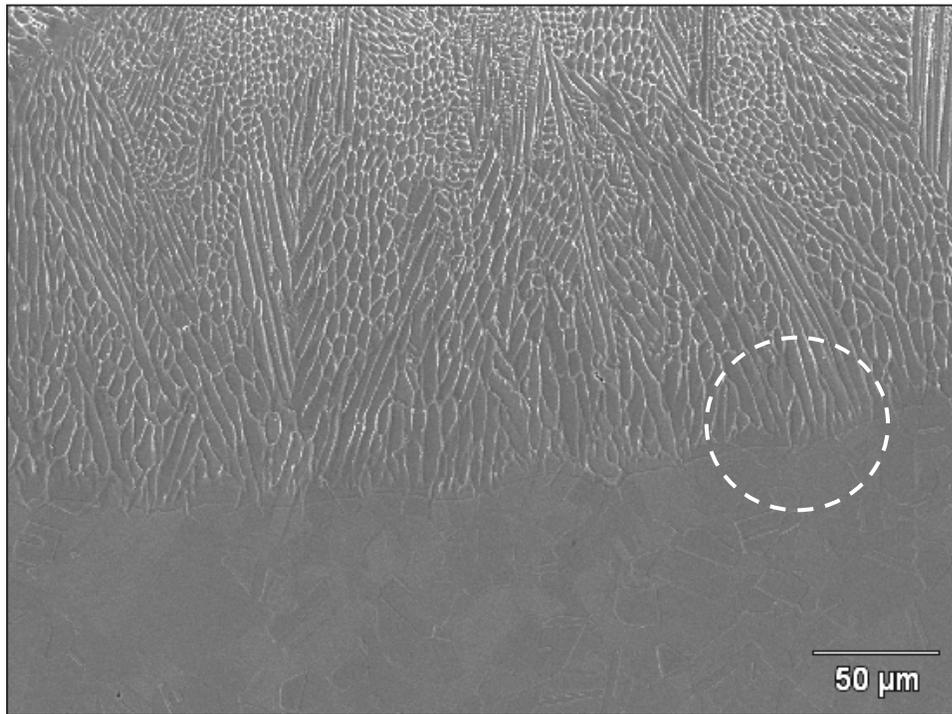


(a)

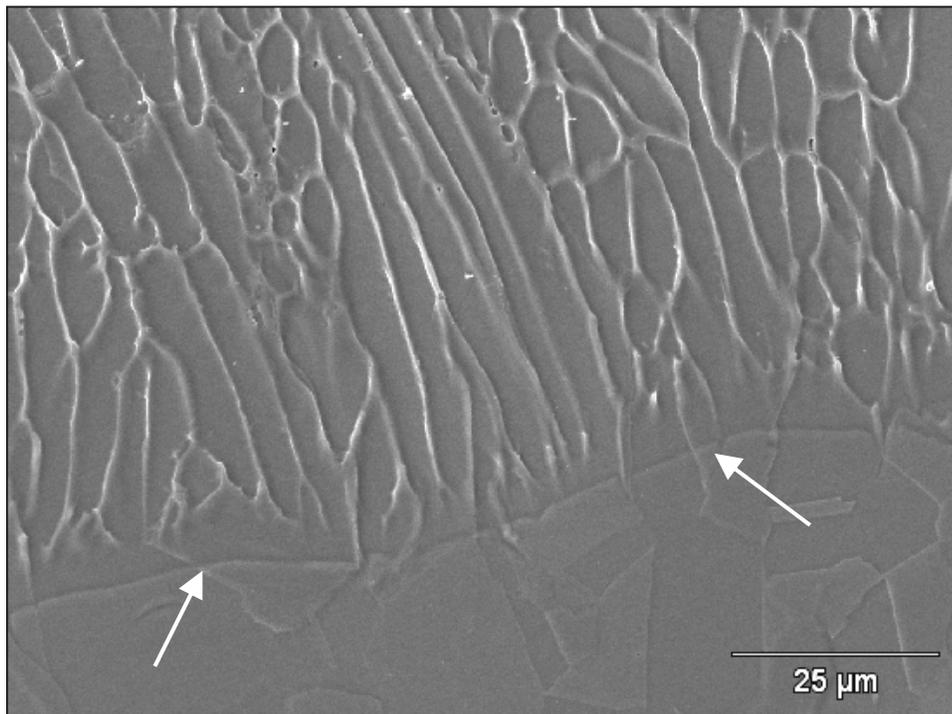


(b)

**Figura 7.5** – (a) Braços dendríticos primários e secundários presentes na microestrutura após o tratamento; (b) detalhe da região destacada em (a).

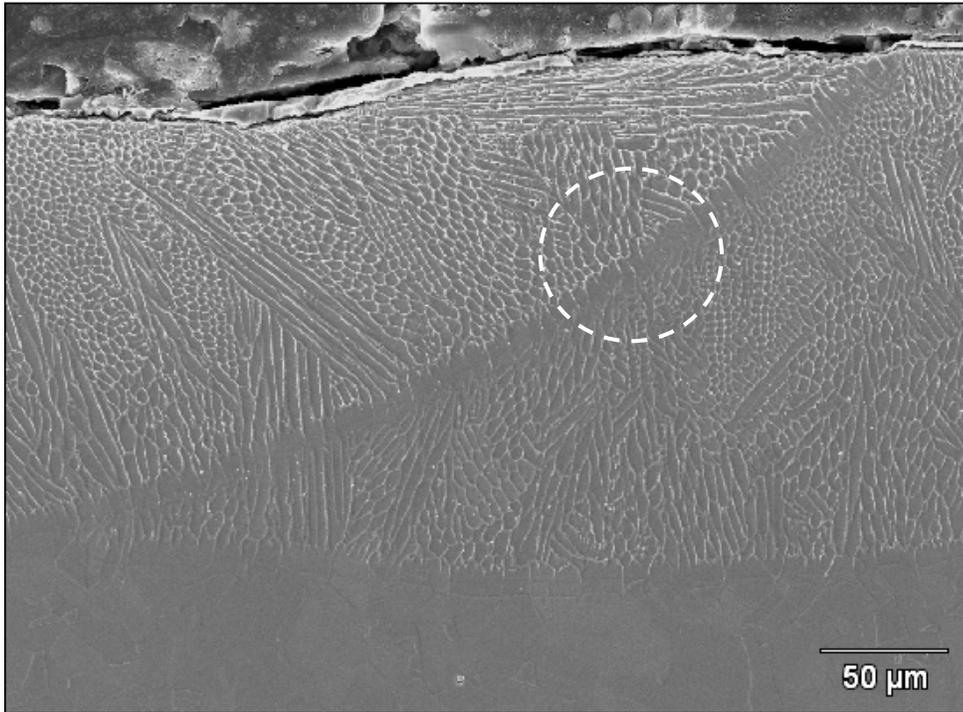


(a)

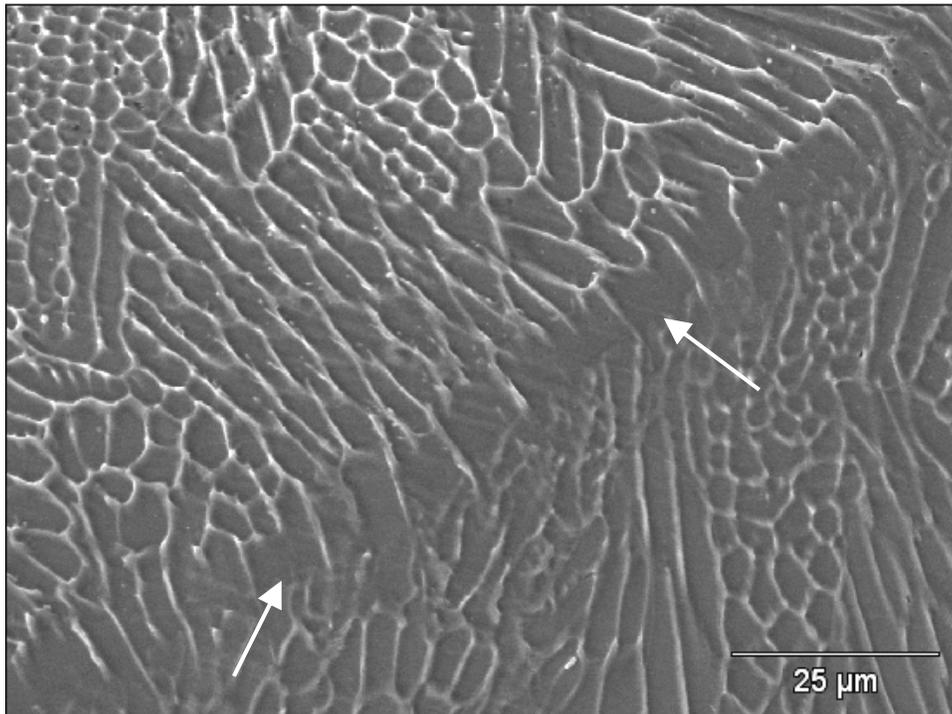


(b)

**Figura 7.6** – (a) Crescimento epitaxial da estrutura de solidificação a partir do material base; (b) detalhe da região destacada em (a).



(a)



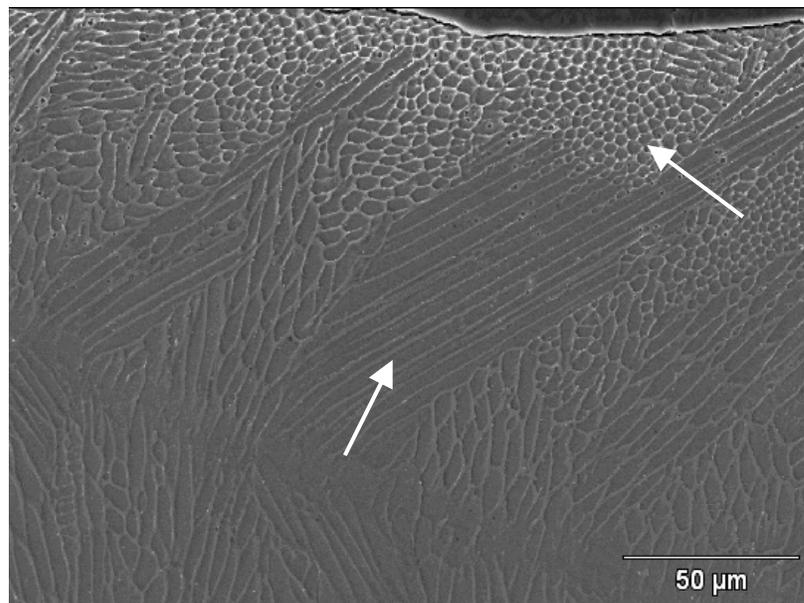
(b)

**Figura 7.7** – (a) Crescimento epitaxial na sobreposição de trilhas da zona fundida do aço ASTM F 138; (b) detalhe da região destacada em (a).

A Figura 7.8 mostra que ocorreu uma mudança de direção de crescimento das dendritas formadas na zona fundida pelo laser. Conforme descrito no capítulo 3, a direção de crescimento dessas dendritas ocorre de acordo com a variação dos ângulos  $\theta$  e  $\varphi$  formados entre os vetores da velocidade de solidificação e a velocidade do feixe de laser, e entre os vetores da velocidade de solidificação e a velocidade de crescimento segundo a direção cristalográfica, respectivamente, com influência da direção de extração de calor (Figura 3.3).

Os difratogramas de raios-X do material como recebido e após o tratamento por laser, mostrados na Figura 7.9, confirmam as análises microestruturais apresentadas anteriormente, uma vez que a única fase presente no material é a austenita. O difratograma do aço fundido por laser mostra um aumento na intensidade relativa do pico de austenita na direção  $\langle 200 \rangle$ , o que indica uma alteração na orientação cristalográfica preferencial de crescimento dendrítico do material, que pode ter ocorrido por influência da direção de extração de calor.

O perfil de microdureza Vickers, traçado a partir da superfície da camada tratada até o substrato, é mostrado na Figura 7.10. A Tabela 7.3 apresenta os valores médios de dureza e desvio padrão ( $\sigma$ ) do aço ASTM F 138 após o tratamento por laser. A análise revela que houve um aumento de aproximadamente 23% na dureza do material após o tratamento de fusão por laser.



**Figura 7.8** – Mudança na direção de crescimento das dendritas.

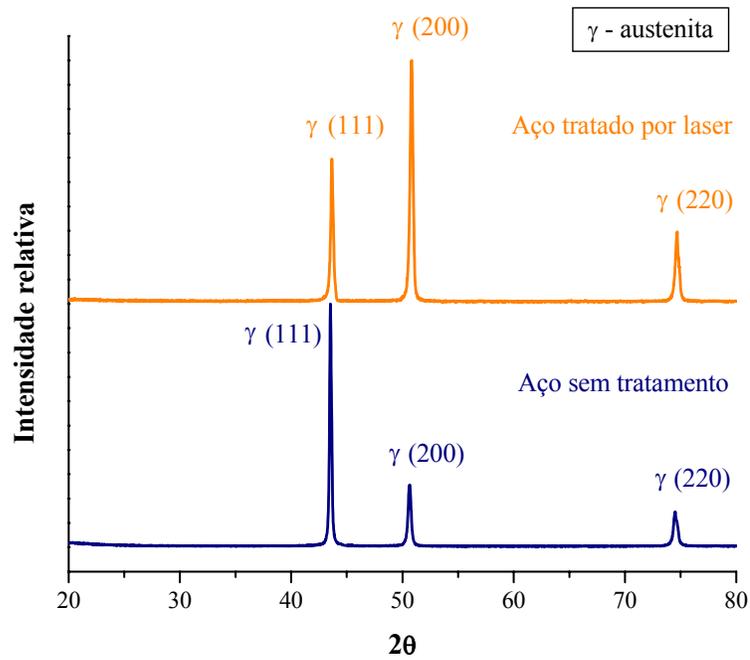


Figura 7.9 – Difratomogramas do aço inoxidável ASTM F 138 antes e após o tratamento com laser.

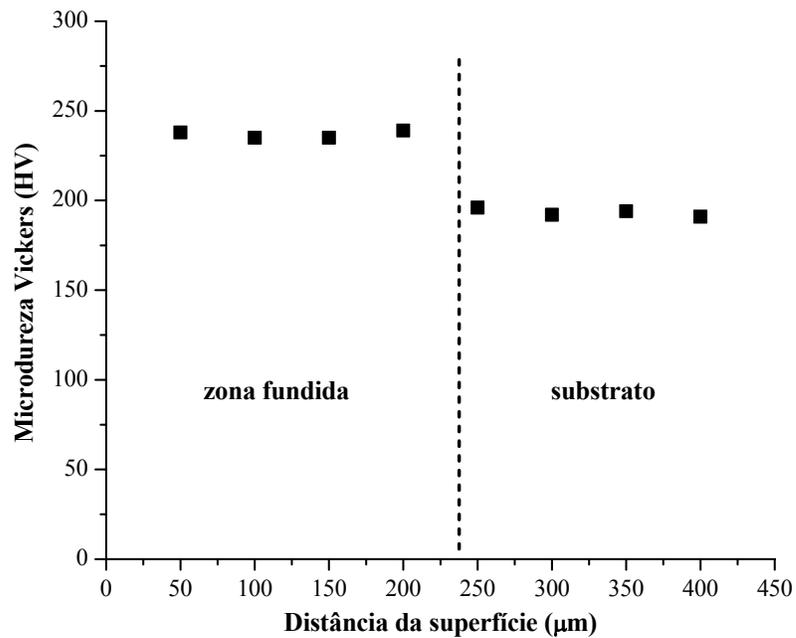


Figura 7.10 – Perfil de microdureza Vickers do aço ASTM F 138 após tratamento de fusão da superfície por laser.

**Tabela 7.3** – Dureza média obtida após o tratamento a laser do aço ASTM F 138.

Substrato		Poça fundida	
Dureza (HV)	$\sigma$	Dureza (HV)	$\sigma$
193	4,7	237	5,8

### 7.3 Ensaio de desgaste

Os ensaios de desgaste microabrasivo realizados nas amostras do aço ASTM F 138 com e sem tratamento por laser resultaram na formação de calotas esféricas sobre a superfície. A partir do diâmetro dessas calotas foi possível determinar o volume e, a partir deste, a taxa e o coeficiente de desgaste do material para os diferentes valores de cargas aplicadas durante os ensaios.

Para os ensaios nos quais foi utilizada a suspensão abrasiva de carboneto de silício em água destilada, ao aumentar a carga, o volume e a taxa de desgaste atingiram valores mais elevados, como pode ser observado nas Figuras 7.11 e 7.12. O volume de desgaste está diretamente relacionado ao diâmetro da calota formada e, com a elevação da carga, houve também aumento do diâmetro, tanto no caso do material tratado quanto no material sem tratamento (Tabela 7.4). Pela análise da Equação 6.4, mantendo-se constante o coeficiente de desgaste, tem-se que a taxa de desgaste deve ser proporcional à força normal aplicada, o que explica o aumento do volume ao utilizar uma carga maior.

**Tabela 7.4** – Diâmetro médio das calotas obtidas nos ensaios realizados com solução abrasiva de carboneto de silício em água destilada.

Carga (N)	Diâmetro médio das calotas ( $\mu\text{m}$ )	
	ASTM F 138 como recebido	ASTM F 138 tratado por laser
0,5	2222	2147
1	2475	2365
2	2894	2922

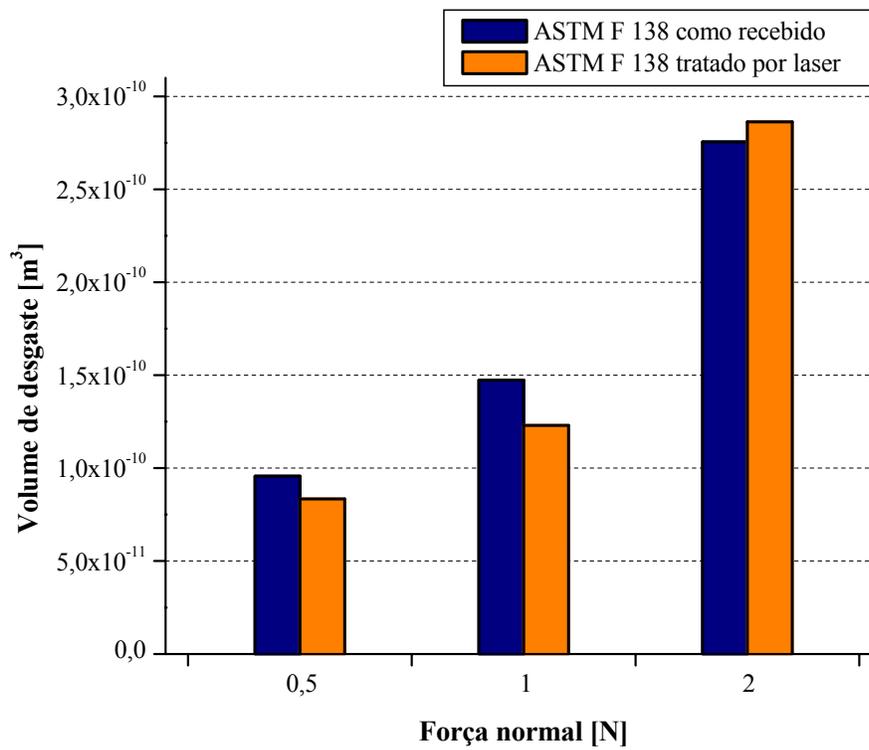


Figura 7.11 – Volumes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície.

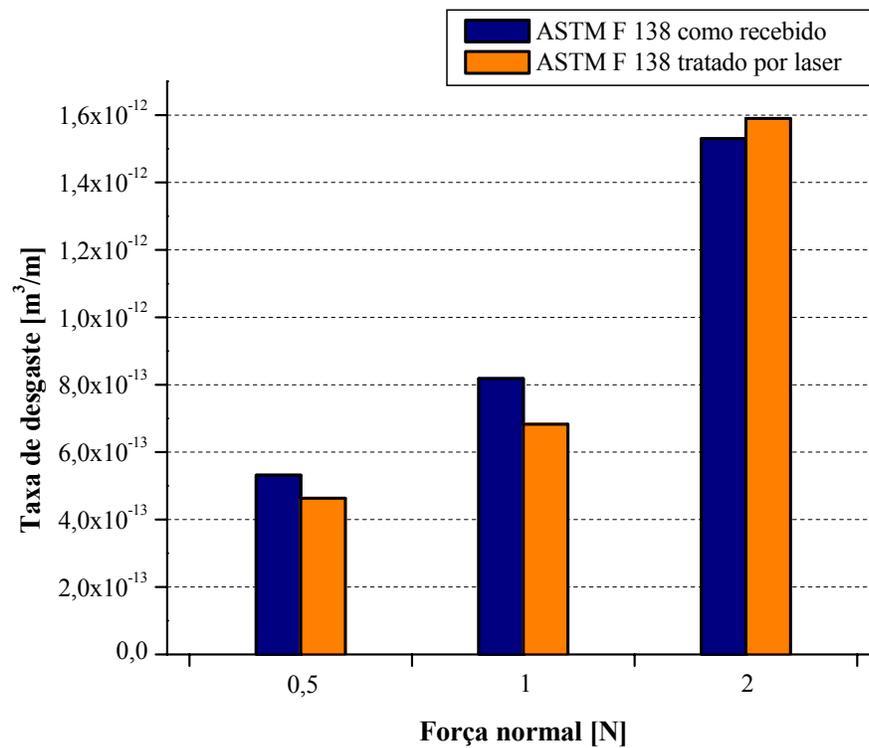
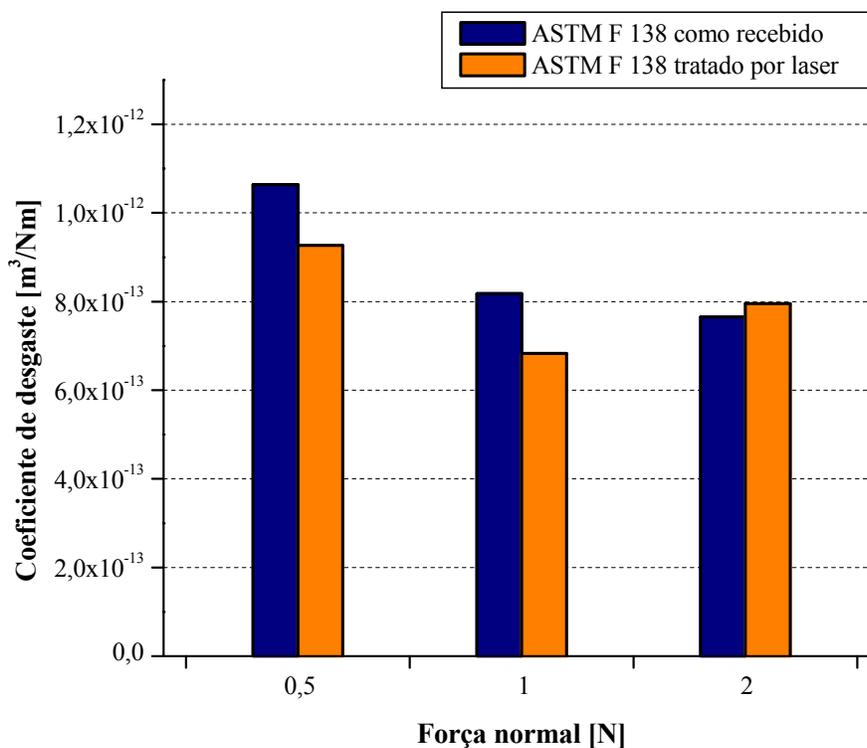


Figura 7.12 – Taxas de desgaste obtidas para o aço sem e com tratamento de superfície.

Analisando a Equação 6.5, e considerando que os valores do raio da esfera e da distância percorrida por ela são constantes, nota-se que o coeficiente de desgaste depende do diâmetro da calota e da força aplicada. Isso explica porque ocorreu uma diminuição do seu valor com o aumento da carga (Figura 7.13), pois o diâmetro da calota aumentou em proporção menor do que o aumento da força aplicada, diminuindo assim o valor do coeficiente de desgaste. A não linearidade entre a variação da carga aplicada e o coeficiente de desgaste, conforme Equação 6.5, também foi observada por Trezona, Allsopp e Hutchings [1999] para amostras onde o mecanismo de desgaste predominante foi por microsulcamento. Esse coeficiente é a medida da intensidade de desgaste que o material sofre durante o ensaio.

Ainda é possível observar nas Figuras 7.11, 7.12 e 7.13 que, para as cargas de 0,5N e 1N, o aço tratado pelo laser apresentou maior resistência ao desgaste microabrasivo, visto que os valores de volume, taxa e coeficiente de desgaste são menores do que os valores obtidos para o aço sem tratamento de superfície.



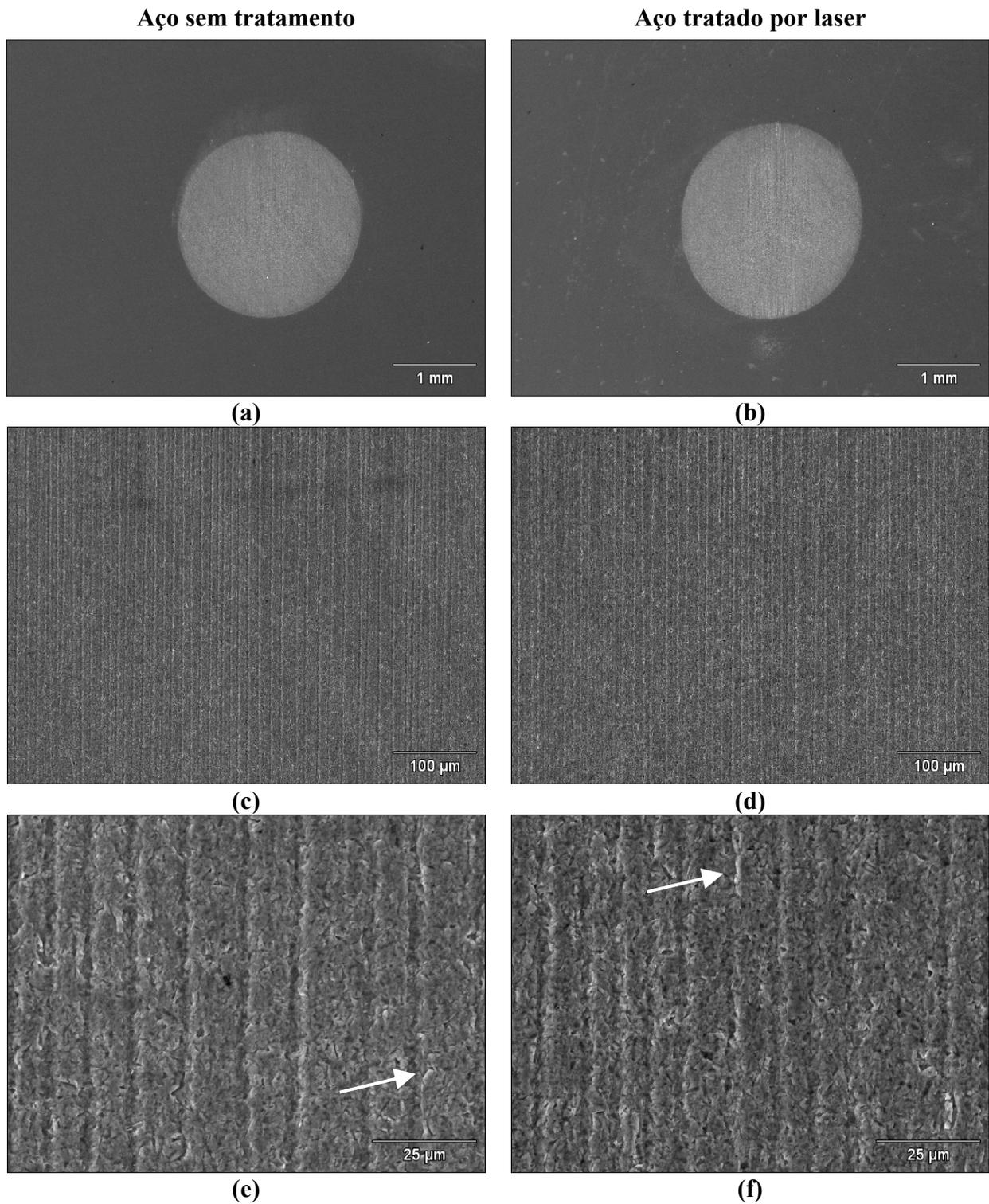
**Figura 7.13** – Coeficientes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície.

As calotas geradas pelo desgaste, com as cargas de 0,5N e 1N, apresentam sulcos paralelos à direção de deslizamento das partículas abrasivas (Figuras 7.14 e 7.15), o que caracteriza um mecanismo de desgaste por abrasão a dois corpos. Alguns sulcos apresentam pequenas deformações plásticas em suas bordas (indicadas pelas setas brancas), resultando em um desgaste misto que envolve microcorte, microsulcamento e microfadiga (Figuras 7.14e, 7.14f, 7.15e e 7.15f). A formação das bordas laterais ao longo dos sulcos é devido à deformação plástica do material causada pelas repetidas passadas das partículas abrasivas sobre os sulcos da superfície de desgaste. As partículas abrasivas, dependendo do ângulo de ataque, impõem ao material altas deformações e as bordas formadas rompem-se, finalmente, por fadiga de baixo ciclo.

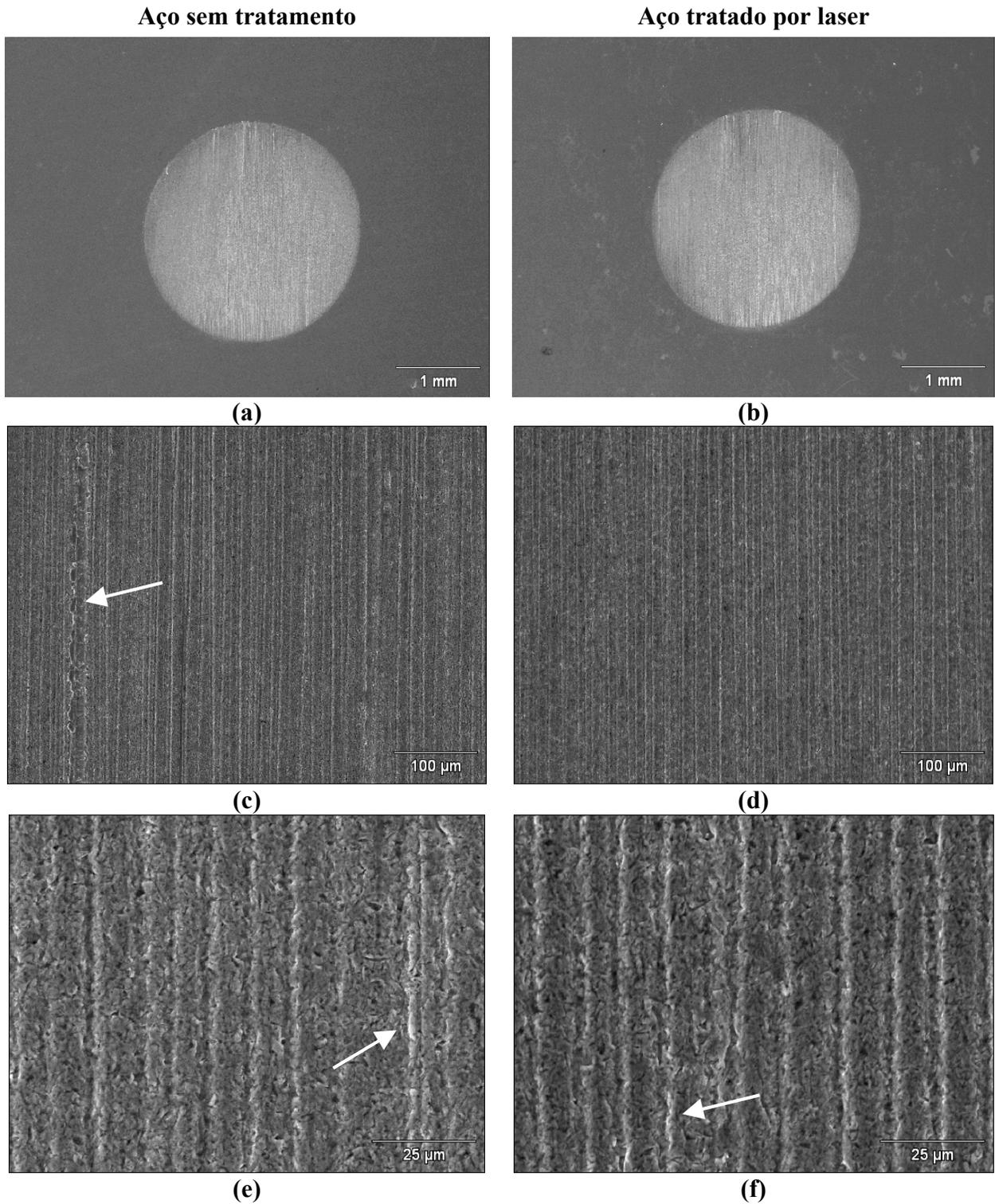
Para a carga de 2N, além de sulcos paralelos à direção de deslizamento das partículas abrasivas, o aço sem tratamento de superfície também apresentou regiões com pequenas indentações originadas pela rotação das partículas abrasivas (Figura 7.16e), caracterizando um mecanismo de desgaste predominante por abrasão a três corpos. Enquanto isso, o material tratado apresentou mecanismo de desgaste predominante por abrasão a dois corpos.

As Figuras 7.16c, 7.16d e 7.16f mostram que, além de um desgaste misto de microcorte e microsulcamento, ocorreu desgaste por microfadiga (quebra das bordas dos sulcos) devido à significativa deformação plástica no material sem e com tratamento de superfície. Essa deformação plástica acentuada pode ser um indicativo de que, para as condições de ensaio, a carga de 2N é muito alta para ser utilizada nesse material, podendo mascarar o resultado. Por isso, observando os valores de volume, taxa e coeficiente de desgaste apresentados nas Figuras 7.11, 7.12 e 7.13, não é apropriado afirmar que, para a carga de 2N, o aço sem tratamento apresentou melhor comportamento em desgaste.

Pode-se observar também que as calotas formadas para a carga de 2N apresentam-se com pequenos desvios na sua forma esférica e com ranhuras profundas e deformadas nas bordas, principalmente na região central (Figuras 7.16a e 7.16b). Este comportamento, conforme descrito por Stack e Mathew [2003], Trezona, Allsopp e Hutchings [1999] e Allsopp, Trezona e Hutchings [1998], pode ser explicado para esta carga devido ao fato que algumas partículas de abrasivo podem mover-se dentro do contato amostra-esfera, promovendo o desgaste por microcorte, e outras ficam aderidas na superfície da esfera, promovendo o desgaste por microsulcamento e levando à formação de ranhuras.

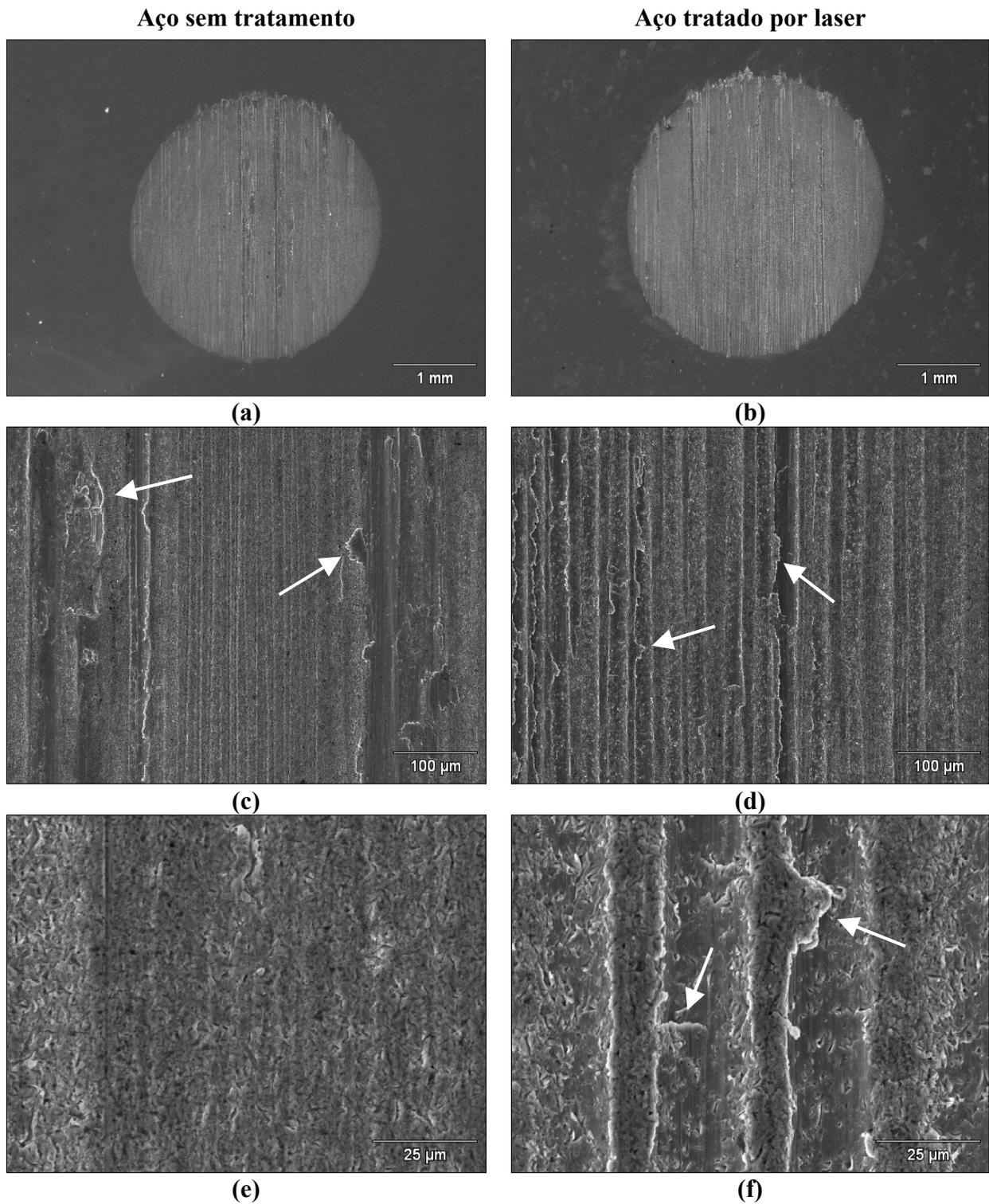


**Figura 7.14** – Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 0,5N.  
(a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.



**Figura 7.15** – Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 1N.

(a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.



**Figura 7.16** – Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo utilizando carga de 2N.

(a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.

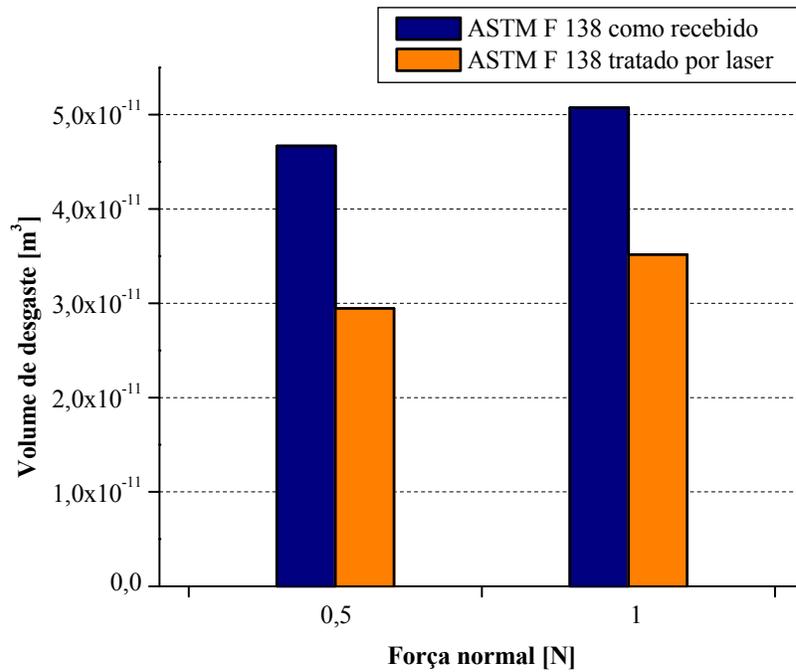
Um aumento do volume e da taxa de desgaste também foi observado ao elevar a carga nos ensaios realizados com suspensão de carboneto de silício em solução de Ringer. Além disso, os valores de volume, taxa e coeficiente de desgaste apresentados nas Figuras 7.17, 7.18 e 7.19, mostram que o aço tratado pelo laser apresenta maior resistência ao desgaste microabrasivo. A Tabela 7.5 apresenta os valores de diâmetro médio das calotas obtidas para o material com e sem tratamento.

Assim como nos ensaios anteriores utilizando as cargas de 0,5N e 1N, as calotas geradas pelo desgaste em solução de Ringer também apresentam sulcos paralelos à direção de deslizamento das partículas abrasivas, caracterizando um mecanismo de desgaste por abrasão a dois corpos (Figuras 7.20 e 7.21). Da mesma forma, alguns sulcos apresentam pequenas deformações plásticas em suas bordas (indicadas pelas setas brancas), caracterizando um desgaste misto que envolve microcorte, microsulcamento e microfadiga (Figuras 7.20e, 7.20f, 7.21e e 7.21f).

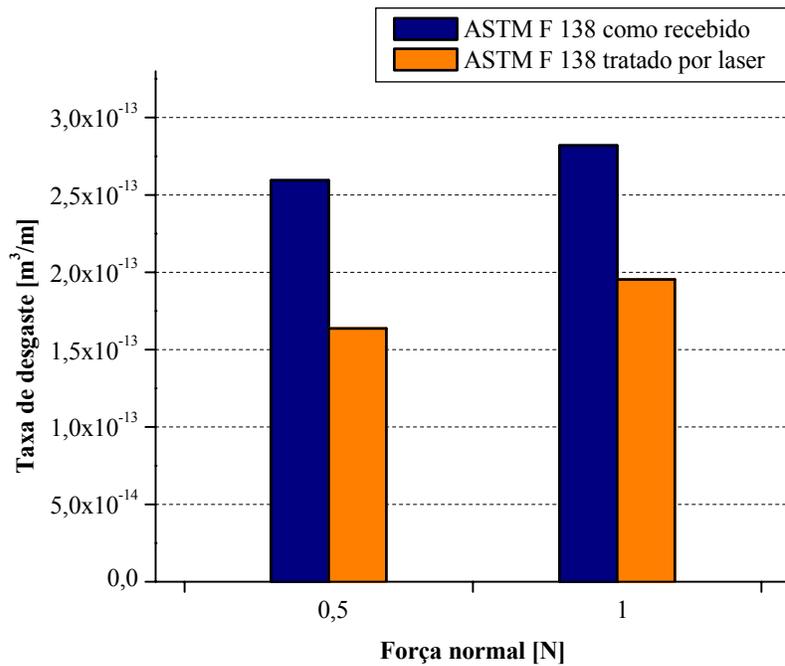
Comparando os resultados obtidos para o desgaste em ambas as suspensões abrasivas, com cargas de 0,5N e 1N, nota-se que, apesar dos mecanismos de desgastes serem os mesmos, os ensaios realizados em solução de Ringer apresentaram valores de volume, taxa e coeficiente de desgaste menores. Essa diferença nos valores é explicada, segundo Geringer, Forest e Combrade [2006], pelo fato da solução de Ringer possuir um efeito lubrificante, o que pode reduzir as dimensões das calotas formadas pelo ensaio.

**Tabela 7.5** – Diâmetro médio das calotas obtidas nos ensaios realizados com solução abrasiva de carboneto de silício em solução de Ringer.

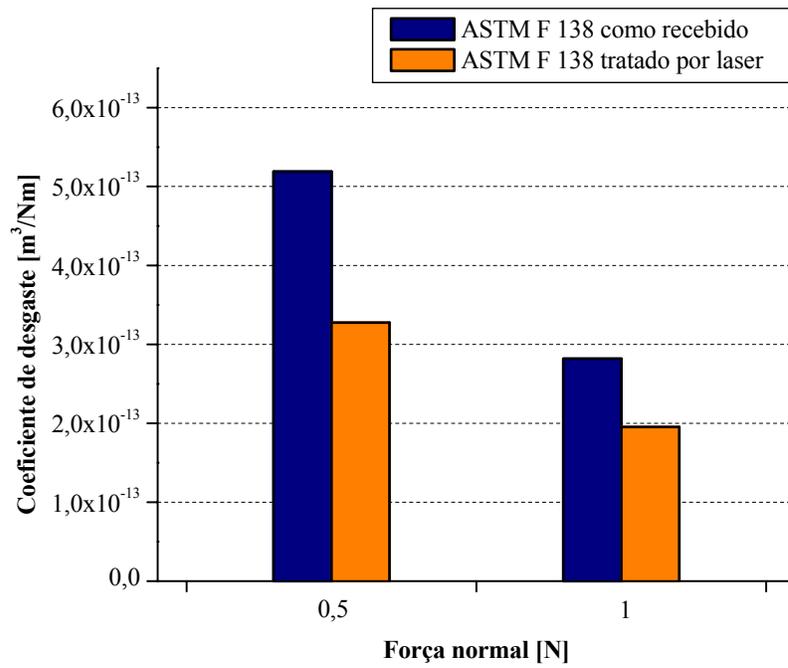
Carga (N)	Diâmetro médio das calotas ( $\mu\text{m}$ )	
	ASTM F 138 como recebido	ASTM F 138 tratado por laser
0,5	1857	1655
1	1896	1730



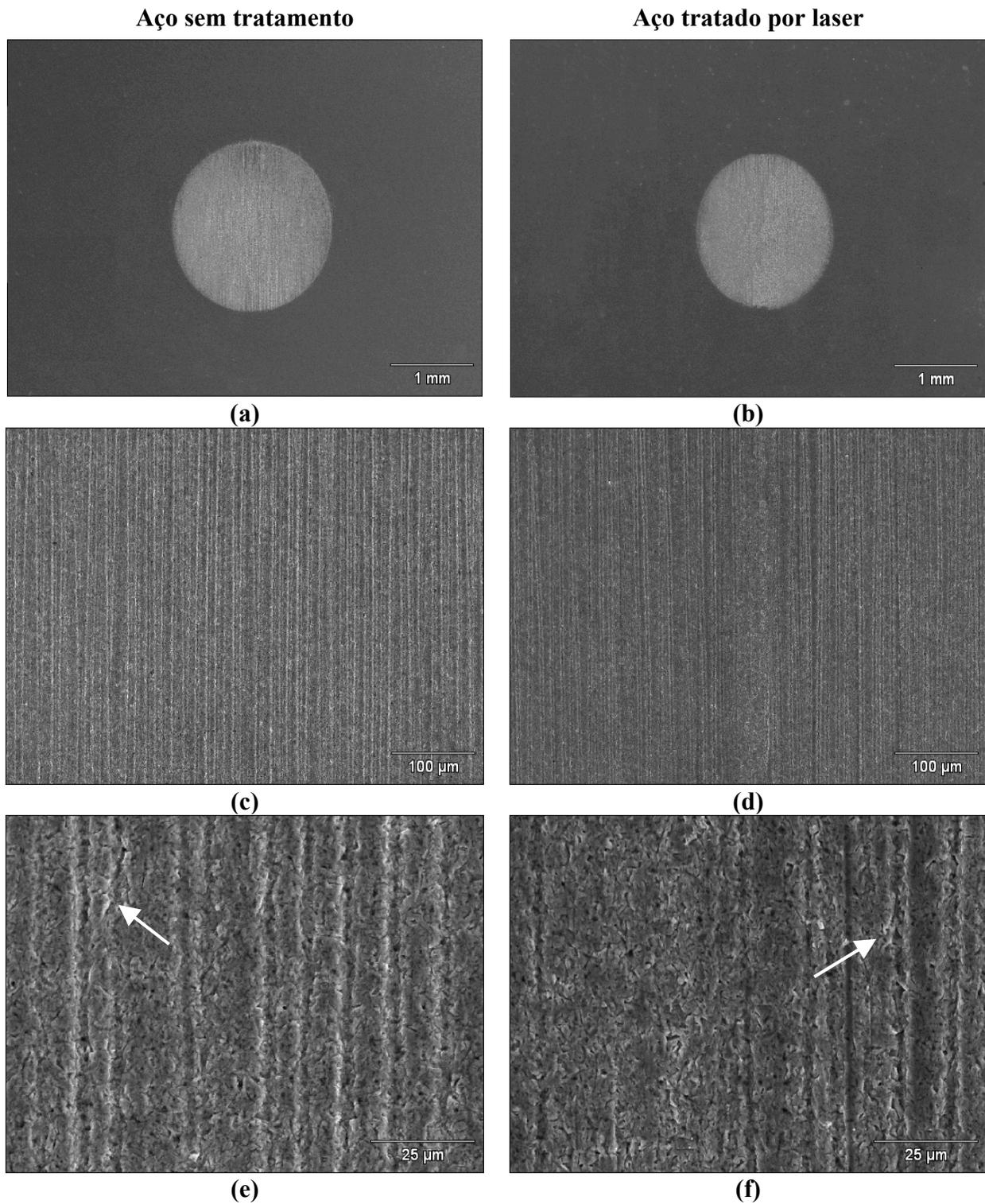
**Figura 7.17** – Volumes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.



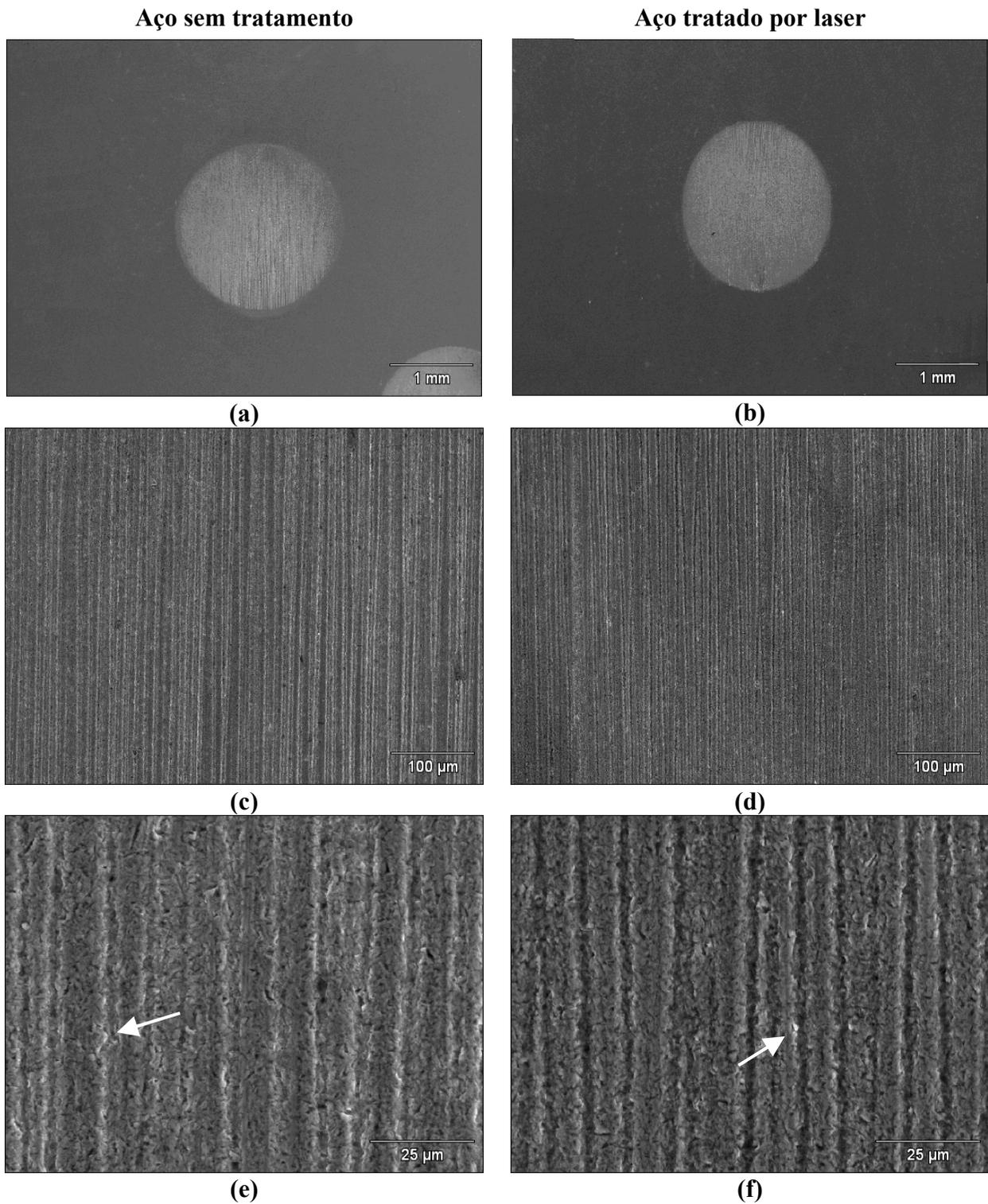
**Figura 7.18** – Taxas de desgaste obtidas para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.



**Figura 7.19** – Coeficientes de desgaste obtidos para o aço sem e com tratamento de superfície em solução de Ringer.



**Figura 7.20** – Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo em solução de Ringer utilizando carga de 0,5N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.



**Figura 7.21** – Calotas resultantes do ensaio de desgaste microabrasivo em solução de Ringer utilizando carga de 1N. (a) e (b) aumento de 20x. (c) e (d) aumento de 200x. (e) e (f) aumento de 1000x.

## 7.4 Ensaios eletroquímicos

A partir dos resultados dos diferentes ensaios eletroquímicos realizados, foi feita uma análise simplificada e qualitativa do comportamento em corrosão do aço ASTM F 138 com e sem tratamento de superfície por laser.

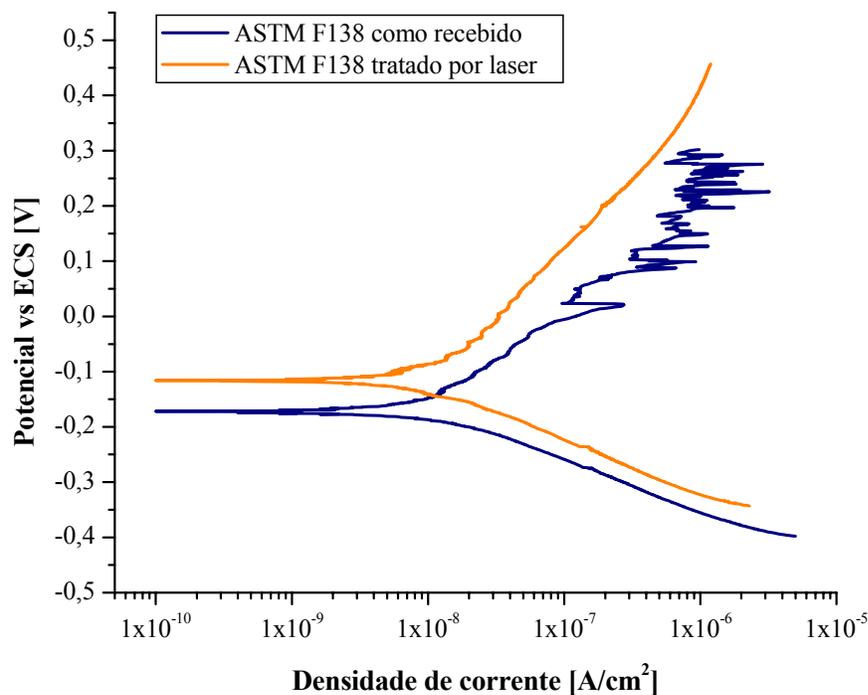
### 7.4.1 Método da extrapolação da reta de Tafel

Os valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) do aço ASTM F 138 como recebido e após o tratamento de superfície foram determinados pelo método da extrapolação de Tafel. As curvas resultantes desse ensaio são mostradas na Figura 7.22. Como pode ser visto na Tabela 7.6, a amostra tratada por laser apresentou melhor comportamento em corrosão generalizada visto que seu potencial é mais nobre do que o valor obtido para o material sem tratamento. Isto pode estar relacionado à homogeneidade da estrutura do material tratado, com a manutenção dos elementos de liga em solução na matriz devido à solidificação rápida, contribuindo para maior proteção do material.

A curva do aço ASTM F 138, na condição como recebido, apresenta flutuações, o que indica que houve quebra da camada passiva formando pequenos pites instáveis, que se repassivaram rapidamente.

**Tabela 7.6** – Valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) obtidos nos ensaios de polarização pelo método de Tafel.

Condição do aço	$E_{\text{corr}}$ (V)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
Como recebido	-0,179	$1,918 \times 10^{-8}$
Tratado por laser	-0,116	$1,015 \times 10^{-8}$



**Figura 7.22** – Curvas de polarização obtidas pelo método de Tafel para o aço ASTM F 138 com e sem tratamento por laser.

#### 7.4.2 Técnica de polarização potenciodinâmica anódica

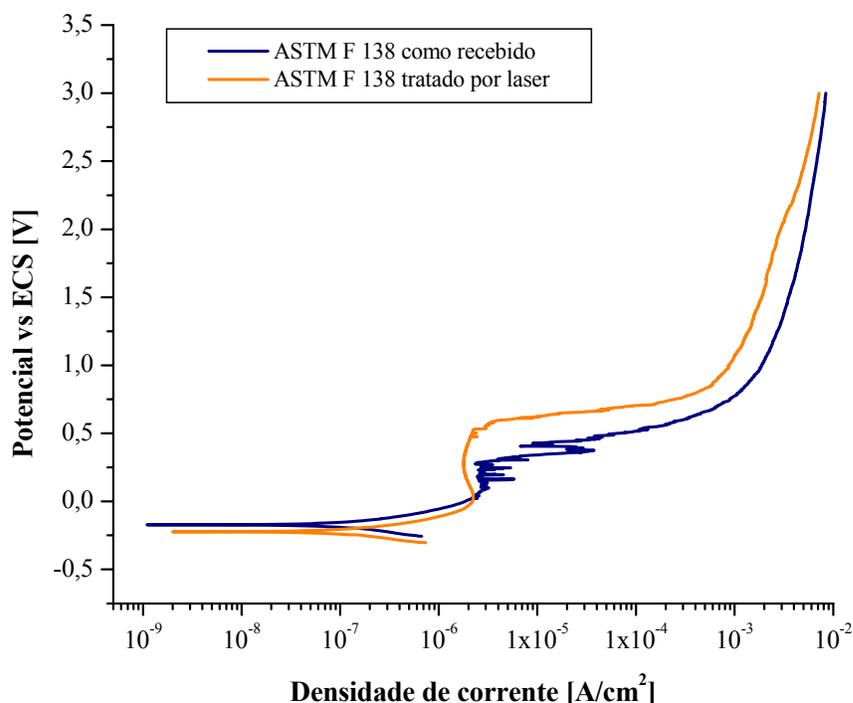
A passividade do material, nas condições estudadas, foi analisada através da polarização potenciodinâmica anódica. Como pode ser visto na Tabela 7.7 e na Figura 7.23, o material submetido ao tratamento por laser apresentou valores de potencial de passivação ( $E_{pass}$ ) e de densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) menores do que o material sem tratamento, e o seu potencial transpassivo ( $E_t$ ) é mais nobre. Além disso, a curva do material como recebido mostra a formação de pites instáveis, o que não ocorreu no material tratado pelo laser.

Os valores de potenciais indicam que houve a formação de um filme passivo mais estável no caso do material tratado. Essa estabilidade, associada a uma diminuição da densidade de corrente de passivação, pode significar uma maior eficiência do filme como barreira para a corrosão, diminuindo assim a sua velocidade e, conseqüentemente, o tamanho dos pites formados

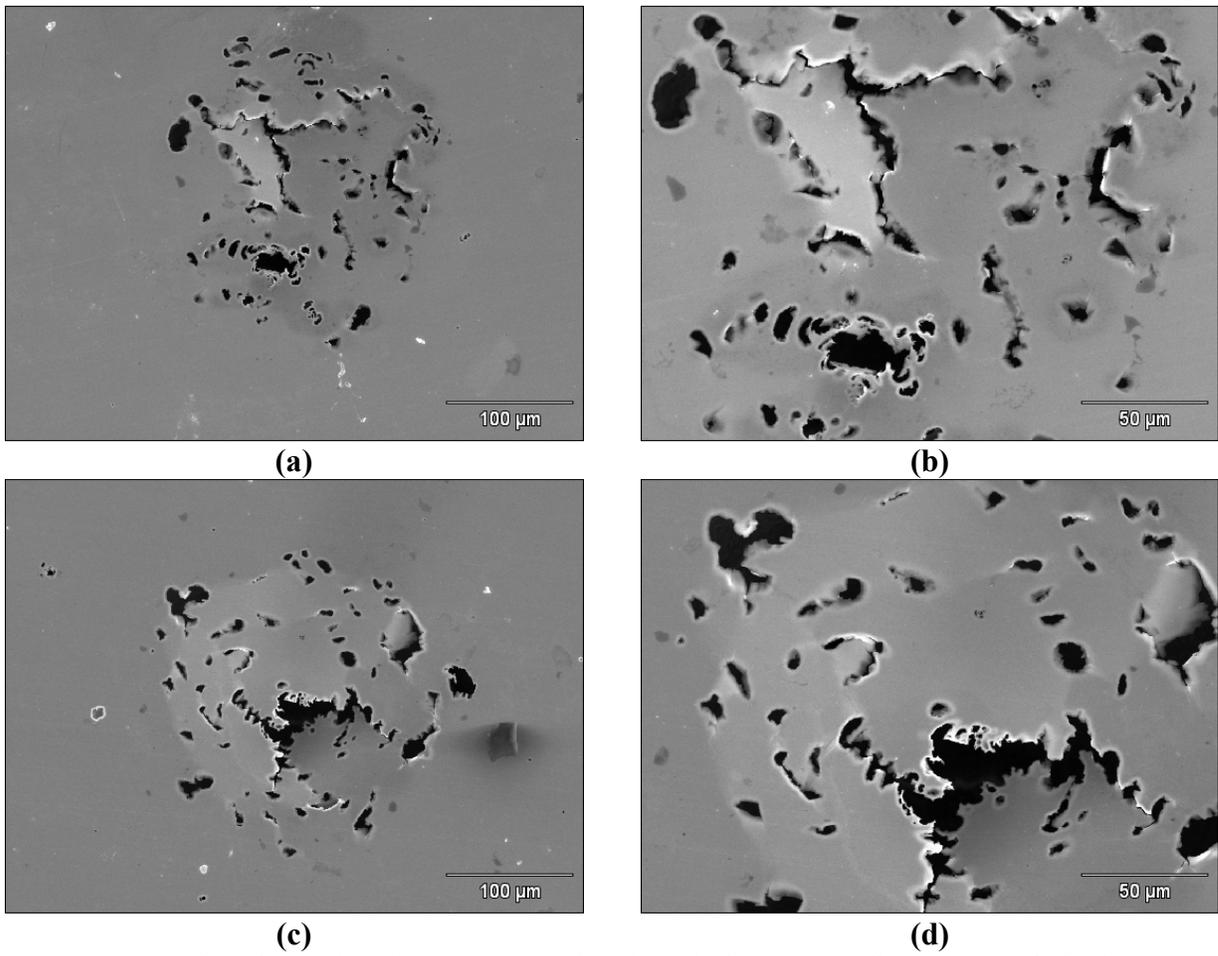
na superfície (Figuras 7.24 e 7.25). Portanto, o aço cuja superfície foi tratada pelo laser apresenta maior passividade quando é exposto ao ataque localizado por pites. Além disso, a presença de um filme passivo mais estável e a diminuição da velocidade de corrosão são fatores muito relevantes quando se trata de implantes metálicos, pois isso reduz a liberação de íons, como cromo e níquel, que podem gerar problemas como infecções ou reações alérgicas. A maior estabilidade do filme passivo pode estar relacionada à maior homogeneidade da estrutura produzida pela solidificação rápida proporcionada pelo tratamento a laser.

**Tabela 7.7** – Valores de potencial de passivação ( $E_{pass}$ ), densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) e potencial transpassivo ( $E_t$ ) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica anódica.

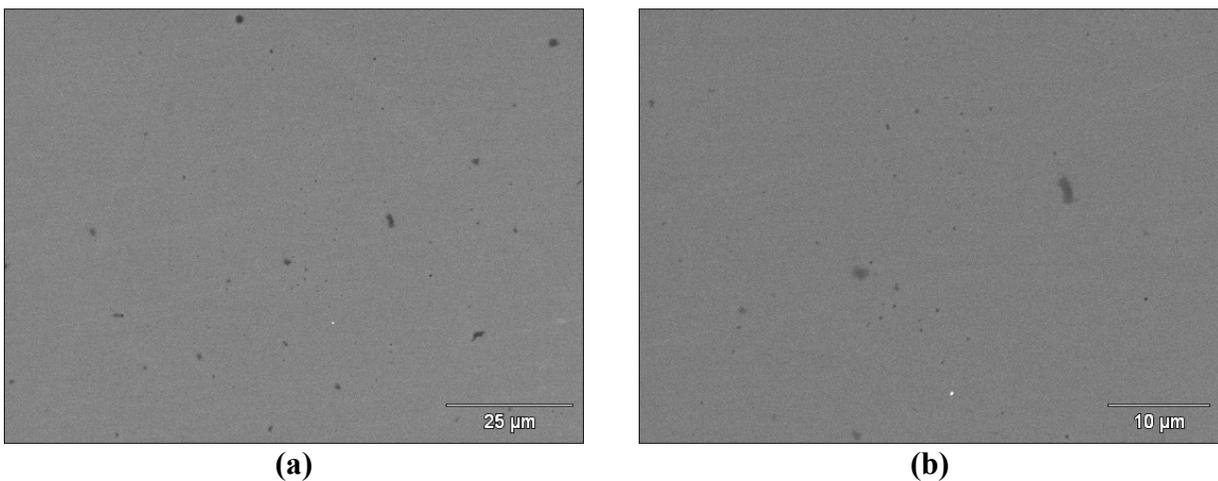
Condição do aço	$E_{pass}$ (V)	$i_{pass}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$E_t$ (V)
Como recebido	0,097	$2,993 \times 10^{-6}$	0,408
Tratado por laser	-0,009	$1,808 \times 10^{-6}$	0,617



**Figura 7.23** – Curvas obtidas em ensaios de polarização potenciodinâmica anódica para o aço como recebido e com tratamento de fusão por laser.



**Figura 7.24** – Pites formados durante os ensaios de polarização anódica na superfície do aço sem tratamento. Aumento de 250x (a) e (c). Aumento de 500x (b) e (d).



**Figura 7.25** – Pites formados durante os ensaios de polarização anódica na superfície do aço tratado. a) aumento de 1000x. b) aumento de 2000x.

### 7.4.3 Técnica de polarização potenciodinâmica cíclica

A resistência à corrosão por pites foi analisada por polarização potenciodinâmica cíclica e as curvas obtidas nesses ensaios são mostradas na Figura 7.26. Como pode ser observado na Tabela 7.8, o potencial crítico de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) é maior que o potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ), o que significa que o material, nas condições estudadas, é susceptível a corrosão por pites.

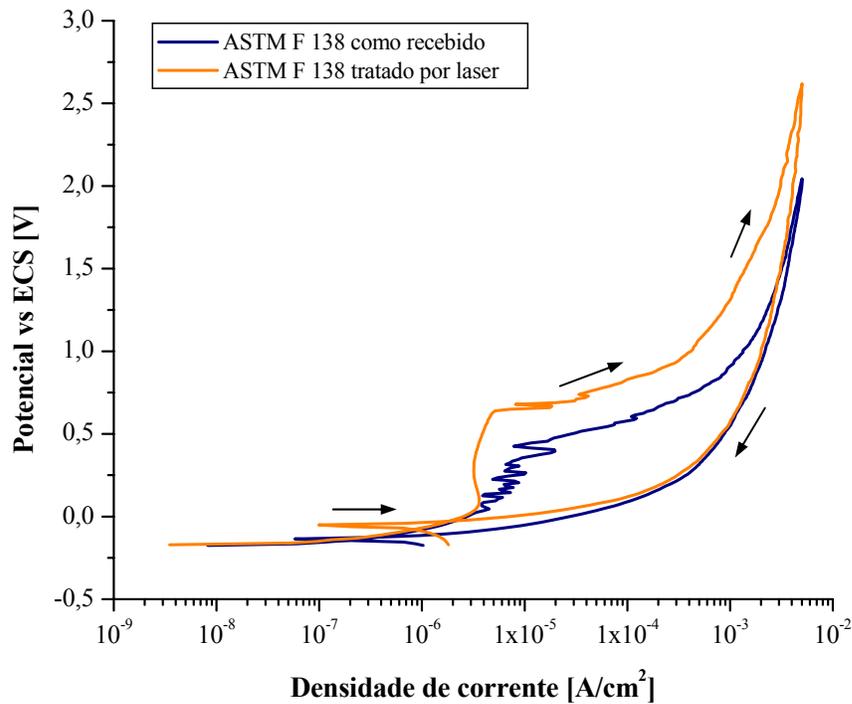
Em ambas as condições, sem e com tratamento por laser, o aço apresentou potencial crítico de pite bem definido. Esse potencial define o valor máximo acima do qual ocorre quebra da passividade devido à nucleação e propagação estável de um ou mais pites de corrosão no material. A propagação do pite fez a corrente de corrosão aumentar abruptamente até atingir 5mA, valor este definido previamente para o ensaio. Ao atingir esse valor, a direção de varredura do potencial se inverteu, permanecendo com a mesma taxa de varredura até o fim do ensaio.

Também é possível observar na Figura 7.26 que, tanto na curva do material sem tratamento quanto na curva do material tratado pelo laser, foi formada uma área de histerese durante a varredura no sentido decrescente, confirmando assim a ocorrência de corrosão por pites. Os pites que foram nucleados a partir do potencial crítico de pite e que não foram repassivados, encontram-se em crescimento nessa região. Quando a área de histerese foi fechada, ao cruzar a curva que foi desenvolvida durante a varredura no sentido crescente, o potencial de proteção foi definido. A partir desse potencial, os pites nucleados anteriormente são repassivados.

A amostra de aço tratada pelo laser apresentou menor susceptibilidade à corrosão por pites do que a amostra sem tratamento, pois os valores de potencial crítico de pite e de potencial de proteção são mais nobres (Tabela 7.8). A curva do aço ASTM F 138 no estado como recebido mostra a formação de pites instáveis no sentido crescente da varredura, antes de atingir o potencial de pite.

**Tabela 7.8** – Valores de potencial crítico de pite ( $E_{\text{pite}}$ ) e potencial de proteção ( $E_{\text{prot}}$ ) obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica cíclica.

Condição do aço	$E_{\text{pite}}$ (V)	$E_{\text{prot}}$ (V)
Como recebido	0,423	-0,123
Tratado por laser	0,641	-0,029

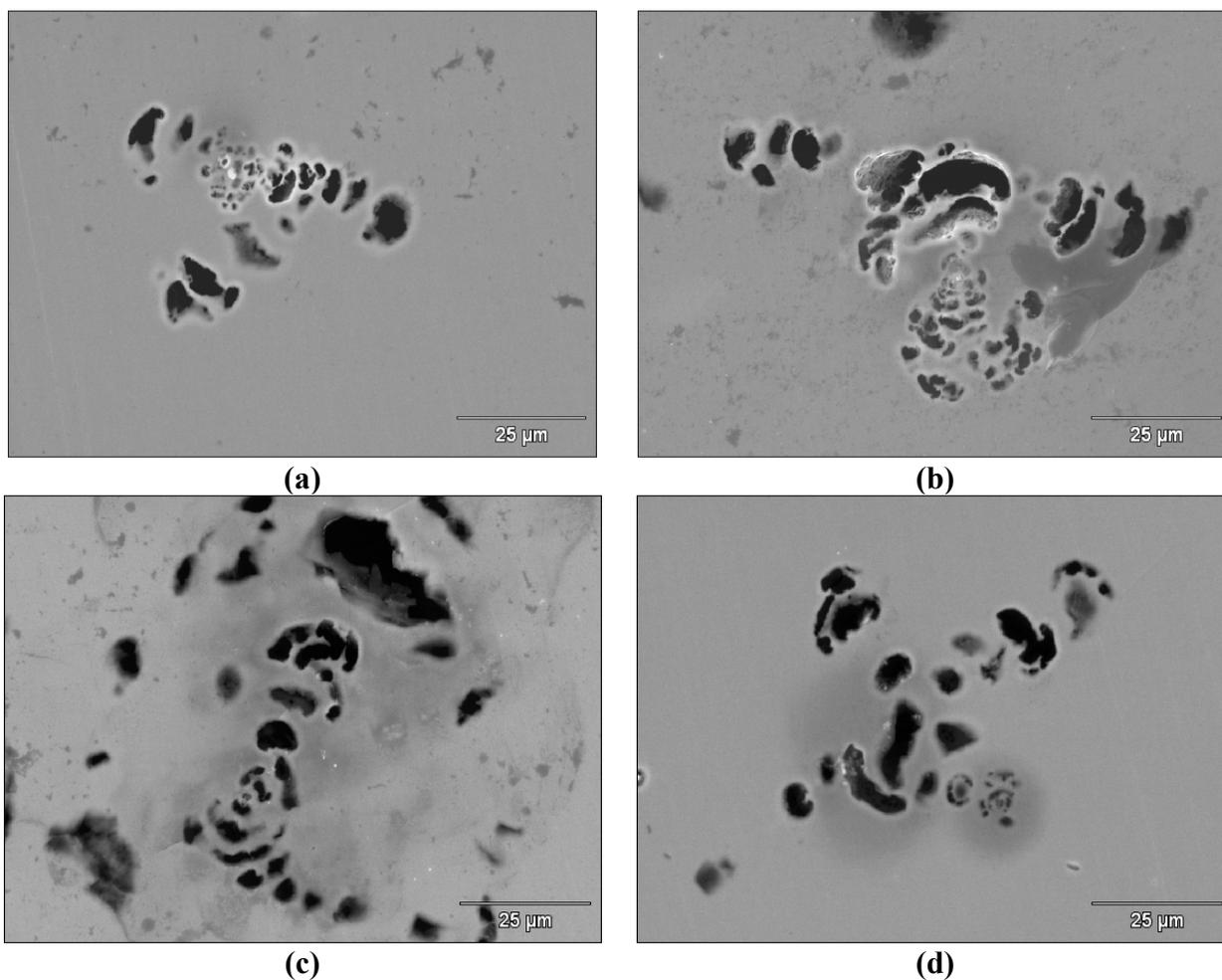


**Figura 7.26** – Curvas obtidas pela técnica de polarização potenciodinâmica cíclica para o material com e sem tratamento de superfície por laser.

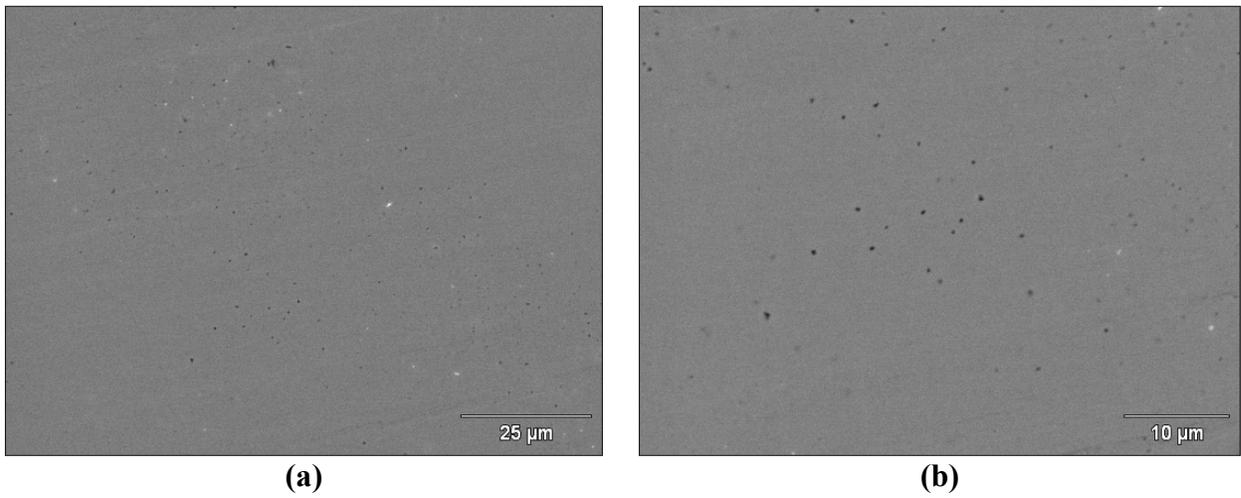
De acordo com Rondelli, Vicentini e Cigada [1997], o valor do potencial de proteção depende diretamente da dimensão do pite e das modificações químicas do eletrólito que se encontra dentro dele, como por exemplo, o pH e a concentração de íons de cloreto. Isso significa que quanto maior a profundidade do pite, mais agressivo será o eletrólito que está no seu interior e, conseqüentemente, maior será a dificuldade de repassivação.

A análise feita por microscopia eletrônica de varredura nas amostras de aço, após os ensaios de polarização cíclica, mostra esse comportamento no material. Como é possível observar na Figura 7.27, a superfície do aço sem tratamento por laser sofreu a formação de pites profundos e irregulares, provavelmente em estágio avançado de crescimento estável. A dimensão desses pites tornou o potencial de proteção mais eletronegativo, retardando o processo de repassivação. No material tratado, o refino e a homogeneidade da superfície levaram à formação de uma maior quantidade de pites, porém pequenos, resultando em um potencial de repassivação mais positivo (Figura 7.28).

Finalmente, verificou-se que para os três ensaios de corrosão realizados (método da extrapolação da reta de Tafel, técnica de polarização potenciodinâmica anódica e técnica de polarização potenciodinâmica cíclica) o material tratado por laser apresentou melhor comportamento em corrosão influenciado pelo maior refino da estrutura e maior homogeneidade da superfície.



**Figura 7.27** – Pites em estágio avançado de crescimento presentes no aço sem tratamento de superfície após os ensaios de polarização cíclica.



**Figura 7.28** – Pequenos pites presentes no aço tratado pelo laser após os ensaios de polarização cíclica. a) aumento de 1000x. b) aumento de 2000x.

## 8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

### 8.1 Conclusões

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, para as condições experimentais empregadas, pode-se concluir que:

1. O tratamento por laser proporcionou a formação de uma camada fundida uniforme na superfície do material.

2. O processo de solidificação rápida envolvido no tratamento resultou na formação de uma microestrutura altamente refinada, constituída por dendritas colunares de austenita.

3. A única fase resultante após o tratamento por laser foi a austenita, o que manteve a estrutura do aço de acordo com a especificação da norma ASTM F 138 [2008].

4. Um aumento significativo na dureza do material foi observado após o tratamento, o que pode ser explicado pelo refino da estrutura.

5. A resistência ao desgaste do material tratado não aumentou de forma significativa. Entretanto, os valores de volume, taxa e coeficiente de desgaste obtidos para as cargas de 0,5N e 1N, em ambas as suspensões abrasivas, indicam que o aço ASTM F 138 tratado apresenta uma tendência de melhoria em seu comportamento em desgaste.

6. Quanto aos ensaios eletroquímicos, os valores de corrente de corrosão e de passivação não apresentaram nenhuma variação significativa para o material com e sem tratamento. Por outro lado, os valores dos potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ), transpassivo ( $E_t$ ), de pite ( $E_{pite}$ ) e de proteção ( $E_{prot}$ ) foram mais nobres para o material refundido pelo laser. Além disso, os pites

observados no aço tratado são pequenos, enquanto que no material sem tratamento de superfície, os pites são profundos e irregulares. Analisando de forma qualitativa, o tratamento de fusão da superfície por laser, nas condições estudadas, melhorou o comportamento em corrosão do aço inoxidável ASTM F 138.

## **8.2 Sugestões para próximos trabalhos**

1. Determinar o coeficiente de atrito do aço ASTM F 138 nas mesmas condições de tratamento e em ambas as suspensões utilizadas nos ensaios de desgaste microabrasivo.
2. Realizar ensaios de tribocorrosão no material, com e sem tratamento por laser, para analisar a atuação simultânea dos mecanismos de desgaste e corrosão.

## REFERÊNCIAS

ADACHI, K., HUTCHINGS, I.M. Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion test. **Wear**, v.255, p.23-29, 2003.

AKGUN, O.V., URGUN, M., ÇAKIR, A.F. The effect of heat treatment on corrosion behaviour of laser surface melted 304L stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v.203, p.324-331, 1995a.

AKGUN, O.V., INAL, O.T. Laser surface melting and alloying of type 304L stainless steel – Part I: Microstructural characterization. **Journal of Materials Science**, v.30, p.6097-6104, 1995b.

AKGUN, O.V., INAL, O.T. Desensitization of sensitized 304 stainless steel by laser surface melting. **Journal of Materials Science**, v.27, p.2147-2153, 1992.

ALLAN, R. Introduction to laser technology. **IEEE Spectrum**, v.16, n.5, p.42-49, 1979.

ALLSOPP, D.N., HUTCHINGS, I.M. Micro-scale abrasion and scratch response of PVD coatings at elevated temperatures. **Wear**, v.251, p.1308-1314, 2001.

ALLSOPP, D.N., TREZONA, R.I., HUTCHINGS, I.M. The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test. **Tribology Letters**, v.5, p.259-264, 1998.

AMENDE, W. Transformation Hardening of Steel and Cast Iron with High-Power Lasers. In: KOEBNER, H. **Industrial Applications of Lasers**. New York: John Wiley & Sons, 1984, cap.3, p.79-98.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**. USA, 2007, 23p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 138-08: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2,5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)**. USA, 2008, 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 3-89 (Reapproved 2004): Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**. USA, 2004, 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 40-10: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion**. USA, 2010, 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G5-94 (Reapproved 2004): Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements**. USA, 2004, 12p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G61-86 (Reapproved 2009): Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys**. USA, 2009, 5p.

AZEVEDO, C.R.F., HIPPERT, E. Análise de falhas de implantes cirúrgicos no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. **Caderno de Saúde Pública**, v.18, n.5, p.1347-1358, 2002.

BALAMURUGAN, A. et al. Corrosion aspects of metallic implants – An overview. **Materials and Corrosion**, v.59, n.11, p.855-869, 2008.

BARBOSA, S.S., TOMACHUK, C.R., COSTA, N.G. Estudo da corrosão em ligas biomédicas empregando-se diferentes técnicas experimentais. In: **61º Congresso Anual da ABM**, Rio de Janeiro, 2006.

BASS, M. **Laser Materials Processing**. Amsterdam; New York: North-Holland, 1983, 480p.

BEDDOES, J., PARR, J.G. **Introduction to stainless steels**. USA: ASM International, 1999, 315p.

BELLO, J.O.; WOOD, R.J.K. Micro-abrasion of filled and unfilled polyamide 11 coatings. **Wear**, v.258, p.294-302, 2005.

BLACK, J. **Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice**. New York: Churchill Livingstone, 1988, 394p.

BOSE, K., WOOD, R.J.K. Optimum tests conditions for attaining uniform rolling abrasion in ball cratering tests on hard coatings. **Wear**, v.258, p.322-332, 2005.

BROWN, R. **Lasers**. London: Aldus Books, 1968, 192p.

BURAKOWSKI, T., WIERZCHON, T. **Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies**. New York: CRC Press, 1999, 592p.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 589p.

CARBUCICCHIO, M. et al. Improvement of surface properties of AISI 304 stainless steel by laser melting. **Hyperfine Interactions**, v.112, n.1-4, p.19-23, 1998.

CAVALCANTI, E.H.S. et al. Avaliação da resistência à corrosão de prótese total de quadril de aço inoxidável austenítico removida de paciente. In: **22º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão**, Salvador, 2002.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: ABM, 2005, 599p.

CHONG, P.H. et al. Pitting corrosion behaviour of large area laser surface treated 304L stainless-steel. **Thin Solid Films**, v.453-454, p.388-393, 2004.

COLAÇO, R., VILAR, R. On the influence of retained austenite in the abrasive wear behaviour of a laser surface melted tool steel. **Wear**, v.258, p.225-231, 2005.

COLAÇO, R., PINA, C., VILAR, R. Influence of the processing conditions on the abrasive wear behaviour of a laser surface melted tool steel. **Scripta Materialia**, v.41, n.7, p.715-721, 1999.

COLAÇO, R., VILAR, R. Phase selection during laser surface melting of martensitic stainless tool steels. **Scripta Materialia**, v.36, n.2, p.199-205, 1997.

CONDE, A., GARCÍA, I., DAMBORENEA, J.J. Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres. **Corrosion Science**, v.43, p.817-828, 2001.

CONDE, A. et al. Corrosion behaviour of steels after laser surface melting. **Materials and Design**, v.21, p.441-445, 2000.

COUTINHO, C.B. **Materiais Metálicos para Engenharia**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992, 405p.

CRAFER, R.C., OAKLEY, P.J. **Laser processing in manufacturing**. London: Chapman & Hall, 1993, 292p.

DAVID, S.A., VITEK, J.M., HEBBLE, T.L. Effect of rapid solidification on stainless steel weld metal microstructures and its implications on the Schaeffler diagram. **Welding Journal**, v.66, p.289s-300s, 1987.

DAMBORENEA, J. Surface modification of metals by high power lasers. **Surface and Coatings Technology**, v.100-101, p.377-382, 1998.

DELONG, W.T., OSTROM, G.A., SZUMACHOWSKI, E.R. Measurement and calculation of ferrite in stainless-steel weld metal. **Welding Journal**, v.35, p.521s-528s, 1956.

DISEGI, J.A., ESCHBACH, L. Stainless steel in bone surgery. **Injury - International Journal of the Care of the Injured**, v.31, p.S-D2-6, 2000.

DUISABEAU, L., COMBRADE, P., FOREST, B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedics implants. **Wear**, v.256, p.805-816, 2004.

ELEAZER, P.D. Lack of corrosion of stainless steel instruments in vivo by scanning electron microscope and microprobe analysis. **Journal of Endodontics**, v.17, n.7, p.346-349, 1991.

ELMER, J.W., ALLEN, S.M., EAGAR, T.W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.20, p.2117-2131, 1989.

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

FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. EUA: McGraw-Hill, 1986, 556p.

FUKUMOTO, S., KURZ, W. Prediction of the  $\delta$  to  $\gamma$  transition in austenitic stainless steels during laser treatment. **ISIJ International**, v.38, n.1, p.71-77, 1998.

GATES, J.D. Two-body and three-body abrasion: A critical discussion. **Wear**, v.214, p.139-146, 1998.

GEE, M.G. et al. Progress towards standardization of ball cratering. **Wear**, v.255, p.1-13, 2003.

GEMELLI, E. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro: LTC, 2001, 178p.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC, 2003, 341p.

GERINGER, J., FOREST, B., COMBRADE, P. Wear analysis of materials used as orthopaedic implants. **Wear**, v.261, p.971-979, 2006.

GIORDANI, E.J, FERREIRA, I., BALANCIN, O. Propriedades mecânicas e de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. **Revista da Escola de Minas**, v.60, n.1, p.55-62, 2007.

GURAPPA, I. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. **Materials Characterization**, v.49, p.73-79, 2002.

HALLIDAY, D., RENISCK, R., WALKER, J. **Fundamentos de Física 4: Óptica e Moderna**. Rio de Janeiro: LTC, 1995, 355p.

HAMMAR, O., SVENSSON, U. Solidification and casting of metals. London: The Metal Society, 1997. Citado por SCHINO, A. et al. Solidification mode and residual ferrite in low-Ni austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v.35, p.375-380, 2000.

HAN, L., LIOU, F.W., MUSTI, S. Thermal behavior and geometry model of melt pool in laser material process. **Journal of Heat Transfer**, v.127, p.1005-1014, 2005.

HUTCHINGS, I.M. Abrasive and erosive wear tests for thin coatings: a unified approach. **Tribology International**, v.31, n.1-3, p.5-15, 1998.

HUTCHINGS, I.M. **Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials**. London: Edward Arnold, 1992, 273p.

IERARDI, M. C. F. et al. Structural aspects and mechanical properties induced by laser remelting of a tool steel. **Lasers in Engineering**, v.9, p.47-56, 1999.

IERARDI, M. C. F. et al. Aspectos macro e micro estruturais induzidos por fusão superficial com laser em aço-ferramenta. **Metalurgia & Materiais**, p.522-527, 1995.

JACOBS, J.J., GILBERT, J.L., URBAN, R.M. Current Concepts Review – Corrosion of Metal Orthopaedic Implants. **The Journal of Bone and Joint Surgery**, v.80, p.268-282, 1998.

KASSMAN, A. et al. A new test method for the intrinsic abrasion resistance of thin coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.50, p.75-84, 1991.

KELLY, R.G. et al. **Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering**. New York: Marcel Dekker Inc., 2003.

KERBER, S. J., TVERBERG, J. Stainless steel: surface analysis. **Advanced Materials & Processes**, v.158, n.5, p.33-36, 2000.

KLIMPEL, A., LISIECKI, A., JANICKI, D. The influence of the shielding gas on the properties of a laser-melted surface of austenitic stainless steel. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B – Journal of Engineering Manufacture**, v.218, n.9, p.1137-1144, 2004.

KURZ, W., FISHER, D.J. **Fundamentals of Solidification**. Switzerland: Trans Tech Publications, 1992, 305p.

LAM, L. et al. Catastrophic failure of 4 cobalt-alloy Omnifit hip arthroplasty femoral components. **Acta Orthopaedica**, v.79, n.1, p.18-21, 2008.

MACEDO, C. **A cirurgia do quadril**. Disponível em: <http://www.protesedoquadril.com.br/> . Acesso em: 18 março 2010.

MAJUMDAR, J.D. et al. Microstructure characterization and process optimization of laser assisted rapid fabrication of 316L stainless steel. **Applied Surface Science**, v.247, p.320-327, 2005.

MELLO, L.M.F. **Análise da resistência à corrosão de materiais para implantes com revestimento cerâmico de hidroxiapatita**. 1999. 77p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

MILEWSKI, J.O., BARBE, M.B. Modeling and analysis of laser melting within a narrow groove weld joint. **Welding Journal**, v.78, p.109s-115s, 1999.

MISRA, A., FINNIE, I. A review of the abrasive wear of metals. **Journal of Engineering Materials and Technology**, v.104, p.94-101, 1982.

MUDALI, U.K., DAYAL, R.K., GOSWAMI, G.L. Laser surface melting for improving intergranular corrosion resistance of cold-worked and sensitized type 316 stainless steel. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.45, n.3, p.181-188, 1998.

MUDALI, U.K. et al. Localized corrosion studies on laser surface melted type 316 austenitic stainless steel. **Materials Transactions, JIM**, v.33, n.9, p.845-853, 1991.

NIINOMI, M. Recent Metallic Materials for Biomedical Applications. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33A, p.477-486, 2002.

OLAINECK, C., RUGE, J. Laser surface refinement in mechanical engineering. **Metallurgia**, v.63, n.3, p.87-89, 1996.

OLIVEIRA, L.P., MESQUITA, K.C., CAVALCANTI, E.H.S. Análise química e estrutural de componente femoral de prótese total do quadril removido após fratura por fadiga: relato de caso. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.37, n.6, p.256-258, 2002.

OLIVEIRA, A.S.C.M. et al. Microstructural changes due to laser surface melting of an AISI 304 stainless steel. **Materials Research**, v.4, n.2, p.93-96, 2001.

ORTOSÍNTESE INDÚSTRIA E COMÉRCIO. **Catálogo de implantes ortopédicos**. Disponível em: <http://www.ortosintese.com.br/novosite/interna.asp?idsite=15> . Acesso em: 11 abril 2010.

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

PAN, J., KARLÉN, C., ULFVIN, C. Electrochemical study of resistance to localized corrosion of stainless steels for biomaterial applications. **Journal of the Electrochemical Society**, v.147, n.3, p.1021-1025, 2000.

PAN, Q.Y. et al. The improvement of localized corrosion resistance in sensitized stainless steel by laser surface remelting. **Surface and Coatings Technology**, v.102, p.245-255, 1998.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1993, 280p.

PEREIRA, M.M.; BUONO, V.T.L.; ZAVAGLIA, C.A.C. Materiais metálicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006, cap.2, p.39-58.

PINTO, M.A. et al. Microstructural and hardness investigation of an aluminum-cooper alloy processed by laser surface melting. **Materials Characterization**, v.50, p.249-253, 2003.

RABINOWICZ, E. **Friction and Wear of Materials**. New York: John Wiley & Sons, 1995, 315p.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Hemus, 1988, 344p.

RAMOUS, E. A note on rapid surface melting by laser. **Journal of Materials Processing Technology**, v.57, p.1-3, 1996.

RATNER, B. et al. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**. USA: Academic Press, 2004, 864p.

REIS, M. **Química Integral**. São Paulo: FTD, 1993, 624p.

REMATO - Rede Multicêntrica de Avaliação de Implantes Ortopédicos. Monitoramento de produtos: segurança e eficácia. In: 1º Workshop de Produtos para Ortopedia, Brasília, 2007.

RONDELLI, G., VICENTINI, B., CIGADA, A. Localised corrosion tests on austenitic stainless steel for biomedical applications. **British Corrosion Journal**, v.32, n.3, p.193-196, 1997.

RUTHERFORD, K.L., HUTCHINGS, I.M. Theory and application of a micro-scale abrasive wear test. **Journal of Testing and Evaluation**, v.25, n.2, p.250-260, 1997.

RUTHERFORD, K.L., HUTCHINGS, I.M. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. **Surface and Coatings Technology**, v.79, p.231-239, 1996.

SAYEGH, G., CAZES, R., SCIAKY, A.M. The laser's position in the industrial marketplace. **Welding and Metal Fabrication**, v.47, p.567-571, 1979.

SCHINO, A. et al. Solidification mode and residual ferrite in low-Ni austenitic stainless steels. **Journal of Materials Science**, v.35, p.375-380, 2000.

SCHMUKI, P. From bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.6, p.145-164, 2002.

SCULLY, J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. **Corrosion**, v.56, n.2, p.199-218, 2000.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. Virginia: John Wiley & Sons, 1996, 437p.

SHAHGALDI, B. F., COMPSON, J. Wear and corrosion of sliding counterparts of stainless-steel hip screw-plates. **Injury: International Journal of the Care of the Injured**, v.31, p.85-92, 2000.

SHARAN, D. The problem of corrosion in orthopaedic implant materials. **Orthopaedic Update**, v.9, n.1, p.1-5, 1999.

SILVA, A.L.C., MEI, P.R. **Aços e Ligas Especiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

SILVA, A. L. C. **Tecnologia dos aços**. São Paulo: Eletrometal, 1981, 363p.

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária, 1981.

SINGH, R., DAHOTRE, N.B. Tribology of laser modified surface of stainless steel in physiological solution. **Journal of Materials Science**, v.40, p.5619-5626, 2005.

SOARES, O.D.D., PEREZ-AMOR, M. **Applied laser tooling**. Boston: Martinus Nijhoff, 1987, 284p.

SOKEI, C.R. **Influência do envelhecimento na microestrutura e propriedades mecânicas do aço inoxidável ISO 5832-9**. 2007. 220p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SOUZA, M.E.P. et al. Effects of pH on the electrochemical behaviour of titanium alloys for implant applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.20, p.549-552, 2009.

STACK, M.M., MATHEW, M. Micro-abrasion transactions of metallic materials. **Wear**, v.255, p.14-22, 2003.

STEEN, W. M. **Laser material processing**. London: Springer-Verlag, 2003, 408p.

SUMITA, M., HANAWA, T., TEOH, S.H. Development of nitrogen-containing níkel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials – review. **Materials Science and Engineering C**, v.24, p.753-760, 2004.

SUUTALA, N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v.14, p.191-197, 1983.

TANAKA, D.K. **Corrosão e proteção contra corrosão de metais**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A – IPT, 1979.

TERADA, M. et al. Corrosion resistance of three austenitic stainless steel for biomedical applications. **Materials and Corrosion**, v.58, n.10, p.762-766, 2007.

THOMANN, U.I., UGGOWITZER, P.J. Wear-corrosion behavior of biocompatible austenitic stainless steels. **Wear**, v.239, p.48-58, 2000.

TREZONA, R.I., ALLSOPP, D.N., HUTCHINGS, I.M. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. **Wear**, v. 225-229, p.205-214, 1999.

TYSSEN, J.P. et al. The association between metal allergy, total hip arthroplasty, and revision – A case-control study. **Acta Orthopaedica**, v.80, n.6, p.646-652, 2009.

WALKER, P.S. **Human joints and their artificial replacements**. Springfield, Illinois: Thomas, 1977, 510p.

WILCHES, L.V., URIBE, J.A., TORO, A. Wear of material used for artificial joints in total hip replacements. **Wear**, v.265, p.143-149, 2008.

WOLLENWEBER, J. Laser surface heat treating. **Advanced Materials & Processes**, v.150, n.6, p.225-226, 1996.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: USP, 1992.

VILLAMIL, R.F.V. et al. Aços inoxidáveis em implantes ortopédicos: fundamentos e resistência à corrosão. **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.37, n.11-12, p.471-476, 2002.

VIRTANEN, S. et al. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. **Acta Biomaterialia**, v.4, p.468-476, 2008.

VON ALLMEN, M. **Laser-beam interactions with materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1987, 232p.

YANG, L. **Techniques for corrosion monitoring**. USA: CRC, 2008.

ZUM GAHR, K.H. Wear by hard particles. **Tribology International**, v.31, n.10, p.587-596, 1998.