INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço
inoxidável ISO 5832-1**

WILLIAM NAVILLE

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço
inoxidável ISO 5832-1**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

WILLIAM NAVILLE

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Isolda Costa**

**São Paulo
2019**

Auxílio FAPESP: Processo 2012/50187-7

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

NAVILLE, W. *Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1*. 2019. 121 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com dados fornecidos pelo autor

Naville, William

Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1 / William Naville; orientadora Isolda Costa. -- São Paulo, 2019. 121 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Implantes. 2. Biomateriais. 3. Corrosão-fadiga. 4. Deformação plástica uniaxial. 5. Aço inoxidável. I. Costa, Isolda, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: William Naville

Título: Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 23/08/2019

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Instituição: Centro Universitário FEI

Aprovado

Prof. Dr. Renato Altobelli Antunes

Instituição: Universidade Federal do ABC

Aprovado

Prof. Dr. Sergio Delijaicov

Instituição: Centro Universitário FEI

Aprovado

AGRADECIMENTOS

Um especial agradecimento à Dra. Isolda Costa pela orientação, sobretudo pela dedicação, compreensão e amizade.

À banca examinadora composta pelo Dr. Rodrigo Magnabosco, Dr. Renato Altobelli Antunes e Dr. Sergio Delijaicov.

Ao Centro Universitário FEI.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)
Processo 2012/50187-7.

À Empresa Villares Metals pela doação do material.

À toda equipe da Secretaria de Pós-Graduação do IPEN.

A todos os que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, meu sincero agradecimento.

RESUMO

Naville, W. *Efeito da deformação plástica uniaxial na resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1*. 2019. 121 p. tese (Doutorado em tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Processos de deformação plástica modificam o comportamento à fadiga dos aços inoxidáveis. A combinação desse efeito com um meio corrosivo pode afetar o comportamento frente à corrosão-fadiga do material. Isso ocorre por meio de interações entre o meio e a superfície do material deformado, particularmente com as bandas de escorregamento, inclusões e defeitos superficiais que, simultaneamente com o carregamento cíclico, levam à quebra do filme passivo. É esperado que diferentes sentidos de deformação plástica uniaxial apresentem diferentes efeitos no comportamento à corrosão-fadiga, uma vez que a extensão das interações superficiais é diferente em cada caso. Nesse estudo, o efeito da deformação plástica uniaxial em dois sentidos, de tração e de compressão, na resistência à corrosão-fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1, material usado em implantes ortopédicos de fixação interna, do tipo placa óssea, foi investigado. Corpos de prova foram submetidos a deformação plástica em compressão ou em tração e, depois, a um condicionamento prévio seguido do ensaio de corrosão-fadiga. Os testes de corrosão-fadiga foram realizados com circulação de dois meios corrosivos. O primeiro meio consistiu em uma solução PBS com 0,9 % em massa de NaCl em água deionizada (pH neutro). O segundo meio de solução com 0,9% de NaCl, 1% H₂O₂ e 1% Albumina (pH 3), todas as porcentagens em massa. Os dois meios foram utilizados na temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Amostras como recebidas (sem deformação uniaxial) no estado solubilizado também foram ensaiadas para comparação com as amostras deformadas. Os ensaios com a solução PBS não produziram corrosão por pite e a deformação plástica, seja em tração ou compressão, aumentou a resistência à corrosão-fadiga, comparadas ao material isento de deformação plástica. Todavia, na solução com cloreto de sódio, H₂O₂ e albumina (pH 3), houve redução da resistência à corrosão-fadiga em todas as condições de teste, comparando-se ao uso da solução PBS. Esse efeito foi mais pronunciado para os corpos de prova previamente deformados plasticamente por tração em comparação aos deformados por compressão. A exposição a esta solução promoveu pites de corrosão no carregamento cíclico que atuaram como concentradores de tensão e, consequentemente, aceleraram a falha por corrosão-fadiga.

Palavras-chave: implantes; biomateriais; corrosão-fadiga; deformação plástica uniaxial, aço inoxidável.

ABSTRACT

Naville, W. *Effect of uniaxial plastic deformation on corrosion-fatigue resistance of stainless steel ISO 5832-1*. 2019. 121 p. tese (Doutorado em tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Plastic deformation processes modify the fatigue behavior of stainless steels. The combination of this effect with a corrosive medium can affect the corrosion-fatigue material behavior. This phenomenon occurs through interactions between the medium and material deformed surface, particularly with the slip bands, inclusions and surface defects that, simultaneously with the cyclic loading, lead to the breakdown of the passive film. It is expected that different directions of uniaxial strain have different effects on corrosion-fatigue material behavior, since, the extent of surface interactions is different in each case. In this study, the impact of uniaxial plastic strain in two directions, traction and compression, on the resistance to corrosion-fatigue of stainless-steel ISO 5832-1, a material used in orthopedic implants of internal fixation, bone plate type, was investigated. Test specimens were subjected to plastic strain in compression or traction and then to previous conditioning followed by the corrosion-fatigue test. Corrosion-fatigue tests were performed with two-way circulation. The first medium (PBS solution) consisted of 0.9% by mass of NaCl in deionized water (neutral pH). The second medium (called SHA solution) consisted of 0.9% NaCl, 1% H₂O₂ and 1 % Albumin (pH 3), all percentages by mass. Both corrosive media were used at a temperature of $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Samples, as received (without uniaxial strain) in the solution-treated state, were also examined for comparison. The PBS solution tests results showed no corrosion pits, and that the plastic strain, whether in traction or compression, increased the life in corrosion-fatigue, compared to the material devoid of plastic strain. In the case of the SHA solution, fatigue life was reduced in all test conditions. This effect was more pronounced for specimens previously strained plastically by traction compared to already strained by compression. Exposure to this solution promoted corrosion pits in the cyclic loading, which acted as stress concentrators and, consequently, accelerated the failure by corrosion-fatigue.

Keywords: implants; biomaterials; corrosion-fatigue; uniaxial plastic deformation, stainless steel.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	5
2 REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. Implantes ortopédicos.....	6
2.2 Biomateriais dentro do corpo humano.....	8
2.3 Materiais para implantes metálicos.....	13
2.4 Aços inoxidáveis para uso como biomateriais	15
2.5 Comportamento mecânico e à fadiga	17
2.6 A falha por fadiga	29
2.7 Interações mecânicas, químicas e bioquímicas nos biomateriais metálicos	32
2.8 Comportamento à fadiga associado à corrosão (corrosão-fadiga)	49
2.9 Falhas em Implantes Ortopédicos	56
2.10 O ensaio de corrosão-fadiga	62
3 MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 Material estudado e atividades desenvolvidas.....	64
3.2 Análise química	65
3.3 Análise microestrutural.....	65
3.4 Medidas de microdureza	65
3.5 Ensaio de tração monotônico	66
3.6 Deformação prévia para ensaio de corrosão-fadiga	68
3.7 Análises de tensão residual e identificação de fases.....	69
3.8 Condicionamento prévio referente ao período de recuperação pós-operatório	70
3.9 Ensaio de corrosão-fadiga	71
3.10 Análise das fraturas, trincas superficiais, aspectos superficiais e propagação das trincas.....	72

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1	Análise química	73
4.2	Caracterização microestrutural	73
4.3	Medidas de microdureza	76
4.4	Ensaio de tração	77
4.5	Deformação prévia de corpos de prova para ensaio de corrosão-fadiga.....	79
4.6	Tensão residual e identificação de fases.....	82
4.7	Ensaio de corrosão-fadiga	83
4.8	Análise das fraturas, trincas superficiais, aspectos superficiais e propagação das trincas.....	92
4.9	Tratamento estatístico e considerações para aplicação dos dados de corrosão-fadiga.....	102
4.10	Influência da tensão média.....	107
4.11	Considerações sobre a frequência utilizada no ensaio de corrosão-fadiga.....	111
5	CONCLUSÕES	112
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1 INTRODUÇÃO

Implantes ortopédicos são dispositivos artificiais montados no sistema esquelético do ser humano, ou em animais, para vários propósitos, como fixar ou substituir o osso ou articulação, e reconectar tendões ou ligamentos. Dependendo da duração e sua função, as duas principais categorias destes dispositivos são próteses e implantes de fixação interna. Dispositivos protéticos são implantes projetados para permanecerem no corpo por toda a vida. São substitutos de articulações ou de ossos. Dispositivos de fixação interna são implantes projetados para prover uma estabilização temporária. São usados para manutenção da forma do osso reconstruído, no tratamento de fraturas, ou para procedimentos operatórios de reconstrução ortopédica. São comumente removidos depois de alcançarem seus propósitos (POHLER, 2002).

Os biomateriais são materiais que interagem com os tecidos humanos e os fluidos do corpo para tratar, melhorar, ou substituir elementos anatômicos. Biocompatibilidade é a primeira característica que esses materiais devem apresentar em aplicações ortopédicas, não afetando negativamente o local e o sistema de interação do meio hospedeiro (ossos, tecidos moles, composição iônica do plasma e os fluidos intracelular e extracelular). Algumas das mais importantes propriedades dos biomateriais que devem ser cuidadosamente estudadas em sua aplicação são: limite de resistência, limite de escoamento, módulo de elasticidade, corrosão, resistência à fadiga, acabamento superficial, fluência e dureza (RODRÍGUEZ, GONZÁLEZ, 2009).

Segundo a ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o aço inoxidável ABNT NBR ISO 5832-1 e seus similares, AISI 316LVM e ASTM F138, podem ser utilizados em implantes cirúrgicos.

O aço inoxidável é uma liga à base de ferro que contém no mínimo 11% de cromo em solução sólida, ou seja, a quantidade necessária para que não ocorra corrosão em atmosferas não poluídas. A característica inoxidável é alcançada pela formação de uma película invisível e aderente de óxido rico em cromo, em presença de oxigênio. Outros elementos adicionados para melhorar as características do aço incluem níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio. O teor de carbono depende do tipo de aço. Os aços inoxidáveis baixo carbono tem composição em carbono

inferior a 0,03%; já em aços inoxidáveis martensíticos pode-se ter mais do que 1% deste elemento (ASM,1994).

Dentre os aços inoxidáveis, os austeníticos, além da excelente resistência à corrosão, apresentam a vantagem de não serem magnéticos devido a sua estrutura cúbica de face centrada (CFC). Com o advento e a rápida proliferação dos exames de imagem por ressonância magnética, os aços inoxidáveis austeníticos são recomendados para serem empregados em dispositivos médicos, pois são seguros em ambientes de ressonância magnética (WOODS, 2003).

Entre os aços indicados para uso em implantes, o aço com designação Villares VI 138, similar ao descrito nas normas ISO 5832-1, ASTM F138, AISI 316LVM e UNS S31673, é produzido no Brasil para uso em implantes ortopédicos temporários e permanentes. O processo de fusão inclui a refusão a vácuo para obtenção de uma liga de alta pureza. Os teores de cromo e molibdênio neste aço asseguram resistência à corrosão por pites (VILLARES, 2014).

As falhas em implantes vêm ocorrendo rotineiramente e apresentam dois aspectos principais. O primeiro deles é relacionado à forma como o implante será carregado mecanicamente e está diretamente ligado aos procedimentos médicos operatórios e de recuperação. Essas falhas em implantes estão relacionadas aos aspectos de implantação. São as condições cirúrgicas encontradas pelos médicos e levam em conta o posicionamento dos implantes para estabilização do esqueleto e a ocorrência ou não de fraturas após implantação. O grande número de possibilidades de aplicação desses implantes demanda um bom entendimento por parte dos cirurgiões de biomecânica e a realização de um plano pré-operatório preciso (SOMMER et al., 2003)

Para melhor entender esse aspecto é preciso compreender que quando um osso é fraturado, o balanço de forças é destruído. As forças musculares empurram os fragmentos de ossos em várias direções. Depois da operação de reconstrução do osso fraturado, os fragmentos são estabilizados por meio dos implantes. Se o osso é perfeitamente reconstruído, todo o implante é suportado pelo osso, e as forças atuantes estão em equilíbrio novamente. Forças relativamente pequenas e não críticas são exercidas pelo implante, e o risco de complicações relacionadas ao implante é mínimo. No entanto, se o osso não for completamente reconstruído, as forças de carregamento não são completamente balanceadas e uniformemente distribuídas. Como resultado, tensões oriundas de esforços de flexão e

torção podem concentrar em áreas do implante onde o suporte do osso é faltante. Sob movimentação do paciente, o implante é submetido ao carregamento cíclico nessas regiões, e pode surgir risco de dano por fadiga (POHLER, 2002).

O segundo aspecto está relacionado com as propriedades do material utilizado nos implantes. Estudos de casos de falhas em implantes apontam fatores como concentração de tensões mecânicas e defeitos, tais como inclusões, juntamente com a ação de um meio agressivo; diferentes tipos de danos causados por corrosão em fresta, por pites, e iniciação de trincas oriundas desses pites; trincas ramificadas, como as oriundas de corrosão sob tensão, e trincas intergranulares; e segregação em contornos de grãos (PROVERBIO, BONACCORSI, 2001; AMEL-FAZARD, PEIVANDI, YUSOF-SANI, 2007; MARCOMANNI et al., 2014).

Falhas em implantes são atribuídas a diversos fatores, como a composição química incorreta do material utilizado, resultando na diminuição da resistência à corrosão, conjuntamente com a fadiga do material provocada por concentração de tensões mecânicas. Têm sido observadas também, falhas por fadiga sem claras evidências de corrosão (PROVERBIO, BONACCORSI, 2001; AMEL-FAZARD, PEIVANDI, YUSOF-SANI, 2007; MARCOMANNI et al., 2014; GERVAIS et al., 2016).

Materiais utilizados em implantes são expostos a forças biomecânicas e reações bioquímicas do corpo, e certas interações ocorrem entre os implantes e o meio biológico. Esse meio é composto do plasma sanguíneo e fluidos intersticiais e intracelulares. Os elementos presentes nesses meios são proteínas, ácidos orgânicos, hidrogenofosfato de sódio, sulfatos, cloreto de sódio, ácido carbônico, bicarbonatos, cálcio, magnésio e potássio. Entre esses componentes, os mais críticos para os implantes metálicos são os íons cloreto (POHLER, 2002). Estes íons são frequentemente relacionados com a corrosão por pite.

A corrosão por pite é uma das mais severas formas de corrosão localizada. Esta ataca os aços inoxidáveis utilizados em implantes e pode afetar adversamente a biocompatibilidade e a resistência mecânica destes. Isso limita a aplicação desses materiais em biosistemas. A resistência à corrosão é afetada pelos parâmetros metalúrgicos, trabalho a frio, composição química, inclusões, tratamento térmico, tamanho de grão, sensibilização, e precipitados secundários, quando na presença de cloretos e outros haletos, como F^- , Br^- e I^- (SEDRIKS, 1996; TALHA et al., 2014).

O pH normal dos líquidos corpóreos é neutro (7,2 a 7,4). Em regiões machucadas, o pH pode chegar a cerca de 5,2; e, em hematomas, pode cair para 4,0. No caso de infecções, por sua vez, o pH pode apresentar valores típicos de meios alcalinos. Geralmente, no caso dos aços, há aumento na taxa de corrosão com a diminuição do pH (POHLER, 2002; SARMIENTO, MUÑOZ, DURAN, 2016; ROZALI et al., 2018).

As tensões mecânicas cíclicas, mesmo abaixo do limite de escoamento, provocam sistematicamente a movimentação e criação de defeitos cristalinos. Isso ocorre em planos de escorregamento favoráveis do cristal, criando as bandas de escorregamento persistentes. Esse fenômeno gera movimentação de matéria de forma localizada, e, conseqüentemente, tensões. As extrusões e intrusões são a forma de relaxar essa tensão a partir das bandas de escorregamento persistentes, que podem ocorrer preferencialmente na superfície, ou, em contornos de grão, na interface de inclusões e em defeitos que gerem maiores níveis de tensão, portanto, amplificando esse fenômeno. A partir dessas intrusões, as trincas de fadiga nucleiam, e posteriormente propagam até a falha (POLÁK, MAN, 2016).

Assim, fica claro que falhas em implantes sujeitos a esforços cíclicos em combinação com meios corrosivos são oriundas de um processo conjunto de corrosão e fadiga. Há pelo menos três formas para esse processo ocorrer, a saber: (1) trincas de fadiga oriundas da concentração de tensões causadas por um defeito superficial, como o pite de corrosão (NOVÝ et al., 2013); (2) quebra do filme passivo durante o ciclo de carregamento no ensaio de fadiga que se regenera no ciclo de descarregamento, produzindo ataques localizados preferencialmente onde ocorrem essas quebras e regenerações, facilitando as aberturas das trincas de fadiga (MARUYAMA et al, 2011); e (3) na presença de um meio corrosivo, a quimissorção das espécies ou a formação de um filme de óxido que aumenta a rugosidade superficial. Ocorre também o transporte de espécies para dentro do volume superficial próximo das bandas de escorregamento persistentes, facilitando o início da trinca (CAHN, HAASEN, 1996; SURESH, 1998).

Alguns aspectos importantes devem ser destacados com relação às interações que os implantes sofrem durante o procedimento cirúrgico e no período de recuperação do paciente, antes de serem realmente colocados em serviço, que é quando o paciente passa a se movimentar naturalmente, ou durante a sua reabilitação em sessões de fisioterapia.

Em alguns casos, implantes do tipo placas ósseas precisam ser deformados plasticamente para se moldar à curvatura do osso. Essa deformação é feita no procedimento

operatório pelos médicos com o auxílio de dispositivos e ferramentas (POHLER, 2002; ZIMMER, 2014 apud RÜED, BUCKLEY, MORAN, 2007).

Tomando-se como exemplo as cirurgias de substituição de articulações de joelho e quadril, em uma retrospectiva dos últimos dez anos, foi observado que há aumento das ocorrências de fraturas de fêmur após esse tipo de cirurgia. Essas fraturas são comumente tratadas com o uso de placas ósseas. Sete em oitenta pacientes tiveram falhas nessas placas e precisaram de cirurgias de substituição. Os tempos médios de internação para essas cirurgias foram de (20 ± 9) dias, no caso da fratura do fêmur após substituição de articulação de joelho, e (22 ± 14) dias no caso da fratura do fêmur após substituição de articulação de quadril (BOESMUELLER et al., 2015).

Assim, tendo em vista que o encruamento provocado pela deformação plástica altera os aspectos metalúrgicos do aço inoxidável em questão, alterando a dureza, o limite de escoamento, a rugosidade superficial e o comportamento frente a corrosão, esse trabalho buscou simular essas condições para o ensaio de corrosão-fadiga, visando aproximar as condições de aplicação do material da condição real de utilização do implante.

Alguns pontos deste trabalho podem ser destacados como originais: 1) a realização de deformação plástica sob a ação de solicitação uniaxial em corpos de prova de corrosão-fadiga polidos mecanicamente, com o intuito de simular as deformações realizadas pelos médicos durante os procedimentos operatórios, bem como o cuidado para a manutenção dessa condição superficial na realização do ensaio de corrosão-fadiga; 2) a simulação de um condicionamento prévio, antes da realização do ensaio de corrosão-fadiga, simulando a condição real, na qual o paciente fica em média 21 dias sem se movimentar, sendo que nesse período, o material do implante já está em contato com o corpo humano, no entanto, não sofre a ação do carregamento cíclico; 3) o uso de solução que simula o fluido corpóreo sob condições mais próximas das do pós-operatório.

1.1 Objetivo

O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da corrosão na resistência à fadiga do aço inoxidável ISO 5832-1, utilizando-se dois meios corrosivos e considerando-se três condições para os corpos de prova, condição de fornecimento, onde o material está na condição solubilizada, deformado em tração ou em compressão sob a ação de solicitação uniaxial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentado o estado da arte referente ao tema em estudo, bem como os conceitos fundamentais de interesse desse trabalho.

2.1. Implantes ortopédicos

Em catálogos *on-line* são disponibilizados diversos tipos de dispositivos protéticos e de fixação interna. Observa-se na Figura 1 alguns exemplos destes dispositivos, por exemplo, a), b) e c) são articulações de uso específico, respectivamente de quadril, tornozelo e ombro. Já as Figuras 1 d), e) e f) ilustram dispositivos de fixação interna, respectivamente, placas para união de pequenos fragmentos ósseos, fêmur distal (localizado próximo ao joelho) e fíbula lateral (MEDICAL EXPO, 2018).

Figura 1 – Exemplos de próteses e dispositivos de fixação interna. Prótese de quadril (a), prótese de tornozelo (b), prótese de ombro (c), placa de compressão óssea para pequenos fragmentos ósseos (d), placa de compressão óssea fêmur / distal (e) e placa de compressão óssea fíbula / lateral (f).

Fonte: MEDICAL EXPO, 2018

A maioria dos sistemas de articulação possuem componentes feitos de materiais dissimilares, por exemplo, metal ou cerâmica, que trabalham em contato com um material polimérico, como o polietileno (POHLER, 2002).

Os implantes de fixação interna são caracterizados por sua versatilidade. Existem vários tipos e tamanhos de placas ósseas, parafusos ósseos, hastes, pinos, e fios ortopédicos disponíveis. Alguns implantes possuem uso específico; outros possuem uma ampla faixa de aplicação com diferentes funções (POHLER, 2002).

Em fraturas causadas por impacto, os ossos podem fraturar em qualquer configuração e combinação. Em qualquer paciente, as fraturas são únicas e requerem tratamento individual, o que explica a necessidade de implantes versáteis. Mesmo assim, certas classificações de fraturas e métodos para o tratamento vêm sendo estabelecidos (POHLER, 2002). Dependendo da situação, o paciente pode ser submetido a um dos seguintes modelos de movimentação pós-operatório: apenas exercícios, carga parcial, ou carga total. A taxa de cicatrização óssea depende de diferentes fatores e determina o carregamento no pós-operatório. A possibilidade de complicações relacionadas aos implantes é comparativamente mais alta no tratamento de fraturas do que em cirurgias corretivas ou troca de articulações, ambas conduzidas em condições controladas. A não ser que uma situação patológica esteja presente, a sequência de dificuldade em ordem ascendente é: substituição de articulações; cirurgia de correção ortopédica; tratamento de fraturas; e remoção de tumores (POHLER, 2002).

Os materiais metálicos considerados satisfatórios para fabricação de implantes são especificados principalmente pelas normas ISO e ASTM. Esses materiais são resistentes à corrosão e bem aceitos pelos tecidos corporais e, por isso, são chamados de biocompatíveis (POHLER, 2002; JAIMES, 2010).

Implantes são submetidos a esforços cíclicos e a carga crítica é diferente para os vários tipos de aplicações, portanto, esses biomateriais devem ser resistentes à fadiga (POHLER, 2002). Dentre os dispositivos usados como implantes mostrados na Figura 1, as placas ósseas podem sofrer intervenção de forma durante a cirurgia. Essas placas, em geral retas, precisam ser deformadas para se moldar a curvatura do osso. Isso requer ductilidade. Observa-se na Figura 2 um exemplo do processo de deformação para obtenção de melhor ajuste do implante ao local de fixação na superfície do osso (POHLER, 2002; ZIMMER, 2014 apud RÜED, BUCKLEY, MORAN, 2007).

Figura 2 – Exemplos do processo de deformação de placas ósseas.

Fonte: ZIMMER, 2014 apud RÜED, BUCKLEY, MORAN, 2007.

Em suma, são observados pontos importantes na aplicação de implantes, tais como: as próteses são permanentes, não há alterações de forma em sua aplicação, estas são selecionadas dentro das necessidades e tamanhos adequados ao paciente que se destinam. Os dispositivos de fixação interna, como as placas ósseas, podem sofrer alterações de forma, por meio de sua deformação plástica, para melhor tratamento das condições da fratura encontradas na ocasião da intervenção cirúrgica. Assim, nesse trabalho, o foco é nesses dispositivos de fixação interna, pois, busca-se conhecer o efeito da deformação plástica que altera a forma do implante em seu comportamento à corrosão-fadiga.

2.2 Biomateriais dentro do corpo humano

Nesse tópico são abordados estudos relacionados à interação entre o corpo e biomateriais com o objetivo de entender o que ocorre quando um material sintético é colocado no meio bioquímico do corpo humano.

A colocação de um implante envolve um trauma pré-existente e outro trauma devido à implantação. A implantação pode levar à inflamação aguda que geralmente é de duração relativamente curta, com duração de minutos a dias, dependendo da extensão da lesão. As principais características são exsudação de proteínas fluídas e plasmáticas (edema) e o recrutamento de glóbulos brancos (leucócitos). Uma inflamação crônica é devido à presença contínua de glóbulos brancos nessa área. Propriedades químicas e físicas do biomaterial podem levar à inflamação crônica, contudo, fatores como o movimento no local do implante, lesão cirúrgica extensa, infecção, ou inerentes ao hospedeiro, como mau

suprimento de sangue e nutrição, contribuem para uma inflamação prolongada (BALAMURUGAN et al., 2008).

Inflamação e recuperação fazem parte do processo normal de cicatrização de uma ferida. A inflamação é o método de remover materiais estranhos e células mortas por destruição, diluição ou isolamento. É a reação do tecido vivo vascularizado à lesão local. Além disso, coloca em movimento uma série de eventos que podem curar e reconstituir o local do implante pela substituição do tecido lesionado por meio da regeneração de células, formação de tecido cicatricial ou combinação dos dois (BALAMURUGAN et al., 2008).

Sabe-se que há uma relação entre o pH do fluido sinovial (fluido que lubrifica as articulações) e a contagem de glóbulos brancos no sangue. Com o aumento do número de glóbulos brancos há uma diminuição do pH (WARD, STEIGBIGEL, 1978).

A camada aquosa no local do implante conterá naturalmente numerosas espécies iônicas (Na^+ , Ca^{2+}). O tipo e concentração de íons em solução podem ser alterados ao longo do tempo, uma vez que as células que circundam o implante reagem e se adaptam à presença de material estranho. Outros íons presentes no fluido corporal incluem Mg^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e ânions de ácidos orgânicos. Alguns compostos complexos presentes em quantidades significativas são fosfolipídios, colesterol, gorduras naturais, proteínas, glicose e aminoácidos. Além disso, a concentração de oxigênio dissolvido na camada aquosa do local do implante é um quarto daquela que está presente no sangue venoso, e varia de um oitavo a um quarto da encontrada em espaços intercelulares, o que acelera a corrosão de materiais metálicos (BALAMURUGAN et al., 2008).

Alterações no pH dos fluidos corporais são pequenas, porque esses fluidos são soluções tamponadas e o pH geralmente permanece entre 7,00 e 7,35. A mudança no pH ocorre com a inflamação em torno do implante produzindo espécies reativas de oxigênio. Estas espécies oxidantes (por exemplo, H_2O_2) interagem com a superfície do implante. O pH do tecido duro no qual o material é implantado diminui para aproximadamente 5,2, mas dentro de duas semanas aumenta e recupera o valor típico de fluidos corpóreos, ou seja, pH de cerca de 7,4. As células também podem influenciar a corrosão dos materiais metálicos. Os materiais metálicos em si não apresentam toxicidade, mas alguns íons metálicos dissolvidos, produtos de corrosão e desgaste, detritos, podem causar toxicidade quando combinados com biomoléculas e células (POHLER, 2002; BALAMURUGAN et al., 2008).

As proteínas possuem efeito importante no comportamento passivo de metais e ligas. Elas podem agir como agentes complexantes para íons metálicos dissolvidos, estimulando a taxa de dissolução do material do implante, consequentemente, dificultando a formação da camada de óxido protetora (KOCIJAN, MILOSEV, PIHLAR, 2003).

O meio que circunda o implante, logo depois da implantação no corpo humano, contém várias moléculas biológicas, como proteínas, particularmente a albumina, e produtos de fisiologia celular, como espécies que contêm oxigênio reativo, incluindo o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (YU, ADDISON, DAVENPORT, 2015).

Radicais livres e outras espécies reativas de oxigênio e nitrogênio são gerados por todas as células aeróbicas as quais participam em ampla variedade de processos biológicos e bioquímicos. Também são gerados não-radicais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e outros oxidantes que estão ligados ao envelhecimento e doenças humanas graves, como câncer, desordens cardiovasculares, doença de Alzheimer e doenças neurodegenerativas relacionadas. Por outro lado, evidências emergentes sustentam o papel fisiológico do H_2O_2 como meio de envio de um sinal celular. A exposição a certos fatores de risco, como alguns xenobióticos, agentes infecciosos, poluentes, luz UV, fumaça de cigarro e radiação, podem levar à produção de oxidantes (PROUSEK, 2007).

Não é fácil reproduzir exatamente as condições presentes dentro do corpo em testes laboratoriais, fato que leva os pesquisadores a simplificações para conhecer a resposta dos biomateriais às condições adversas de aplicação. Algumas destas condições são a presença de peróxido de hidrogênio e proteínas e a variação do pH, as quais influenciam muito o comportamento frente à corrosão dos materiais metálicos, em especial dos aços inoxidáveis.

Alguns trabalhos realizados *in vivo* (KONTTINEN et al., 2001) buscaram a informação de até quanto pode variar o pH nas imediações do implante. Na Figura 3 (a) são mostrados os valores de pH medidos em cinco regiões no entorno do implante (prótese de quadril), em um grupo de pacientes que necessitaram de cirurgias de revisão devido a um problema denominado afrouxamento da haste no interior do osso. Os pontos foram: copo acetabular (1), fundo acetabular (2), haste femoral (3), cavidade femoral (4) e glúteo médio (5), considerado como controle, Figura 3 (b) (KONTTINEN et al., 2001; HALLAM, 2004). Os diferentes marcadores estão relacionados com o tipo de problema apresentado pelo paciente e os valores médios mínimos medidos, círculos vazios, são os valores encontrados

para o diagnóstico de afrouxamento séptico; os círculos cheios representam o valor médio dos menores valores encontrados para esse mesmo diagnóstico. Triângulos com a base para cima representam o resultado de um paciente com o implante bem fixado, porém, quebrado; e triângulos com base para baixo representam medições de um paciente com afrouxamento séptico em particular. Nota-se grande variação nos valores medidos próximos ao implante, pontos 1 a 4, sendo que o ponto 5 encontra-se um pouco distante do implante e pode ser considerado para controle (pH 7,4). No caso mais crítico, ponto 4, para um paciente em particular, o valor se aproximou de 4.

Figura 3 – Pontos de medição e valores de pH em regiões próximas a implantes e suas localizações.

Fonte: Adaptado de KONTTINEN et al., 2001.

Em outro estudo, a superfície de próteses de quadril, após serem retiradas do paciente para substituição, tiveram valores de pH imediatamente mapeados por meio de papel indicador. Áreas corroídas apresentaram valores de pH de até 2,5 (HALLAM, 2004).

Além das interações bioquímicas, as interações biomecânicas com o corpo são de grande importância, bem como a própria interação bioquímica e biomecânica entre si.

Vários tipos de forças agem no implante e no osso. No sistema músculo-esqueleto intacto, as forças atuantes são balanceadas. A forma macroscópica e a estrutura microscópica do osso são ajustadas para as forças de carregamento e locomoção normais. Músculos e tendões neutralizam as forças de flexão que poderiam sobrecarregar o osso.

Quando carregado fisiologicamente, o osso é submetido a pequenas deformações elásticas que agem como pequenos estímulos para que ele se mantenha saudável (POHLER, 2002).

Considerando-se as forças estáticas e dinâmicas, a força máxima na cabeça do fêmur pode alcançar mais de quatro vezes o peso da pessoa. Quanto ao número de ciclos, assumindo-se que um ciclo de carregamento dura 2s, em condições normais em que a cada segundo um passo é feito, chega-se aos números da Tabela 1, onde foram contabilizadas a quantidade de ciclos para períodos de carregamentos e condições de atividade diária diferentes (POHLER, 2002).

Tabela 1 – Estimativa de ciclos de carga para uma perna durante caminhada.

Locomoção hora por dia	Ciclos por dia	Ciclos por mês	Ciclos por 4 meses	Ciclos por ano
1	1.800	54.000	216.000	657.000
3	5.400	162.000	648.000	1.971.000
6	10.800	324.000	1.296.000	3.942.000

Fonte: Adaptado de POHLER, 2002.

Com as informações reunidas até agora, conclui-se que o material a ser utilizado na fabricação do implante será submetido à corrosão por exposição ao meio bioquímico do corpo humano, o qual quer eliminá-lo, considerando-o um corpo estranho. Simultaneamente, esse material é solicitado mecanicamente, e, ao receber essa solicitação, o material se deforma. As condições pré-operatórias, operatórias e pós-operatórias influenciam o meio bioquímico devido à inflamação, principalmente pela presença de substâncias oxidantes e alteração do pH. Problemas inerentes à estabilização da fratura podem aumentar o nível de solicitação mecânica no implante, aumentando sua deformação correspondente. Durante a recuperação do paciente, quando ele recebe alta para realizar movimentos, e até mesmo em sessões de fisioterapia, dependendo das condições de implantação e cicatrização óssea, essa locomoção causa deformação elástica do implante. A intensidade dessa deformação é dependente do nível de carregamento transferido do esqueleto ao implante e, em presença do meio bioquímico, dá início às interações bioquímicas e biomecânicas na superfície do implante.

2.3 Materiais para implantes metálicos

Uma grande variedade de metais resistentes à corrosão vem sendo desenvolvida e usada como implantes médicos, incluindo a classe do aço inoxidável 316L (Fe-18Cr-12Ni-3Mo com baixo teor de carbono), ligas Co-27Cr-2Mo, e ligas de titânio (OSHIDA, 2014).

Uma nova geração de biomateriais metálicos, aços inoxidáveis isentos de níquel, vem sendo desenvolvida. Outros desenvolvimentos trazem o conceito de metais biodegradáveis para implantes médicos temporários. Esses materiais têm função por um período específico e, então, degradam no corpo humano (OSHIDA, 2014).

É preciso ter em mente que essa nova geração de biomateriais está muito longe do mercado brasileiro, onde o fator econômico é relevante. Assim, ao selecionar materiais para uso em implantes faz-se necessário definir a função do implante, objetivos da seleção e restrições durante o trabalho desse implante (ASHBY, 2005). A função de um implante é estabilizar o sistema músculo-esqueleto. Para esse fim, ele deve suportar esforços cíclicos oriundos do carregamento do corpo durante a reabilitação do paciente, ou durante a vida útil do implante, e a propriedade que deve ser maximizada é o limite de escoamento.

Os objetivos da seleção do material levam em conta as condições que se deseja alcançar para oferecer ao mercado um produto vantajoso, o ideal é uma boa relação entre custo e qualidade. O custo está relacionado com a massa do componente, associado com as dimensões estabelecidas no seu projeto. Cada material tem o seu preço intrínseco, e, portanto, para se definir o biomaterial mais econômico é necessário usar o critério de função por custo unitário (ASHBY, 2005). A qualidade é associada ao risco oriundo do produto, a qual é relacionada com os processos de fabricação que garantem a isenção de defeitos, e com as propriedades necessárias para que o material atenda aos requisitos para determinada aplicação.

Dentre as restrições, tem-se principalmente a biocompatibilidade, caracterizada pela resistência à corrosão no meio presente no corpo humano. Outra propriedade importante é a ductilidade, principalmente para aqueles implantes que serão deformados plasticamente durante o procedimento operatório para melhor estabilização do esqueleto.

A Figura 4 apresenta um mapa de seleção de materiais simplificado onde no eixo das ordenadas tem-se o limite de escoamento (MPa) e no eixo das abcissas um fator que representa o custo do material (R\$/kg) multiplicado pela densidade (kg/m^3). A reta guia

representa o desempenho do componente para a seleção proposta. O material com maior limite de escoamento e menor custo por unidade de volume (m^3) é aquele que produzirá o implante com menor volume e maior resistência mecânica, portanto, melhor desempenho. Nesse caso, é o aço inoxidável AISI 316LVM encruado. Este é primeiro material a ser tocado pela reta guia (tracejada), no quadrante superior esquerdo, onde são encontrados os materiais candidatos com elevada resistência e que permitem o uso de menos material com menor custo associado (CES *EduPack*, 2016).

Figura 4 – Mapa de seleção de materiais que apresentam biocompatibilidade, simplificado por meio de restrição para as principais ligas metálicas utilizadas em implantes do tipo placa óssea.

Fonte: Adaptado de (CES *EduPack*, 2016).

Em consulta a ANVISA realizada em 2015 sobre a aplicação de aço inoxidável para uso em implantes (Resposta ao protocolo 2015126624, 2015), foi obtida a informação que a norma técnica ASTM F138 estabelece as especificações padronizadas para o aço inoxidável (18Cr/14Ni/2,5Mo) que pode ser utilizado em implantes cirúrgicos. A norma ABNT NBR ISO 5832-1, também estabelece especificações para aços inoxidáveis conformados para uso na fabricação de implantes cirúrgicos. Ressalta-se a similaridade entre os aços citados com o aço AISI 316LVM, encruado, apontado como o de melhor desempenho na seleção de materiais realizada.

2.4 Aços inoxidáveis para uso como biomateriais

Na Figura 5 é mostrada a relação entre propriedades dos aços e seus elementos de liga, a partir da classificação AISI (ASM, 1994).

Figura 5 – Aplicações das ligas de aço inoxidável, destaque para adição de Mo e diminuição de C para aplicações que requerem aumento da resistência à corrosão.

Fonte: Adaptado de ASM, 1994.

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em cinco famílias, de acordo com sua microestrutura: ferríticos, martensíticos, austeníticos, dúplex (austenita e ferrita), e a quinta família, ligas endurecidas por precipitação (ASM, 1994).

Na Tabela 2 são mostradas as diferentes especificações de composição química de aços inoxidáveis austeníticos para implantes. Nota-se uma similaridade com o aço AISI 316L, cujos atributos são resistência a corrosão por pites e redução de sensitização.

Tabela 2 – Especificação de composição química para aços utilizados em implantes ortopédicos.

Material	Elementos, % em massa							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Outros
ISO 5832-1 / VI 138	0,025 (máx.)	0,40	1,80	17,5	14,0	-	-	Mo = 2,80
AISI 316L	0,03 (máx.)	1,00	2,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045 (máx.)	0,03 (máx.)	Mo = 2,00-3,00
ISO 5832-1	0,03 (máx.)	1,00 (máx.)	2,00 (máx.)	17,0-19,0	13,0-15,0	0,025 (máx.)	0,010 (máx.)	Mo = 2,25 -3,00 N = 0,10 máx. Cu = 0,50 máx.
ASTM F 138	0,03 (máx.)	0,75 (máx.)	2,00 (máx.)	17,0-19,0	13,0-15,0	0,025 (máx.)	0,010 (máx.)	Mo = 2,25 -3,00 N = 0,10 máx. Cu = 0,50 máx.

Fonte: Adaptado de (ASM,1994; VILLARES, 2014; ISO 5832-1, 2007; ASTM F 138, 2013).

O níquel é o principal elemento de liga para estabilização da estrutura austenítica na temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis austeníticos que contêm baixos teores de elementos de liga, principalmente do níquel, podem ser transformados em martensíticos por trabalho a frio ou processos de conformação por deformação a frio (ASM, 1994).

É possível estimar a ocorrência da transformação martensítica em temperaturas próximas à ambiente para os aços inoxidáveis austeníticos por meio da Equação 1. Nota-se, substituindo-se os elementos químicos de acordo com a composição dos aços sugeridos para implantes, que a temperatura para se obter 50% de martensita com 30% de deformação seria por volta de -52°C. Assim, existe baixa probabilidade de transformação martensítica a temperatura ambiente para o aço ISO 5832-1 (KRAUSS, 2005).

$$M_{D30}(^{\circ}C) = 413 - 462 (C + N) - 9,2 (Si) - 8,1 (Mn) - 13,7 (Cr) - 9,5 (Ni) - 18,5 (Mo) \quad (1)$$

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam excelente ductilidade, capacidade de conformação plástica e tenacidade, mesmo em temperaturas criogênicas, e podem ser substancialmente endurecidos por encruamento (ASM, 1994). Esses aços não podem ser endurecidos por tratamento térmico, e o aumento de sua resistência só pode ser conseguido com a adição de elementos de liga para formação de solução sólida, diminuição do tamanho de grão ou com o seu encruamento. No caso da produção de barras, arames e chapas, o processamento destes aços envolve deformação direta e ciclos de recozimento para recuperação da ductilidade por meio de recristalização (KRAUSS, 2005).

Valores de resistência mecânica do aço ISO 5832-1 e seus similares são mostrados na Tabela 3. A condição “recozido” refere-se ao material depois do tratamento térmico de solubilização, a condição “encruado” refere-se ao aço trabalhado a frio para que atinja a condição de propriedades mecânicas minimamente aceitáveis para uso em implantes, ou seja, limite de escoamento de 690 MPa e alongamento mínimo de 12%.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do aço ISO 5832-1 e de similares.

Material	Condição	Limite de resistência (MPa)	Limite de escoamento [0,2% <i>offset</i>] (MPa)	Alongamento (%)	Estricção (%)
ISO 5832-1	Recozido	490-690	190	40	-
	Encruado	860-1100	690	12	-
AISI 316 L	Forjado e recozido	450	170	40	50
ASTM F138	Recozido	490	190	40	-
	Encruado	860	690	12	-

Fonte: Adaptado de ASM, 1994; ISO 5832-1, 2007; ASTM F 138, 2013.

2.5 Comportamento mecânico e à fadiga

Nesse item são apresentados conceitos fundamentais para o objetivo desse trabalho. Tratam-se das bases teóricas para execução da deformação plástica uniaxial, caracterização mecânica do material e tratamento dos resultados provenientes do ensaio de corrosão-fadiga.

Os implantes ortopédicos são submetidos aos esforços mecânicos a que o corpo humano é submetido. Esses esforços podem ser tanto estáticos quanto dinâmicos. Por exemplo, uma pessoa parada de pé está submetida a um carregamento estático correspondente a metade de seu peso em cada perna. Quando ela caminha, cada perna recebe o carregamento referente ao peso total do seu corpo a cada passo, além da aceleração resultante do movimento. Esse esforço pode ser amplificado se houver movimentos dinâmicos, como uma corrida. O esforço que é aplicado ao implante depende ainda das condições de estabilização do esqueleto, obtidas nos procedimentos operatórios e pós-operatórios.

A resistência à fadiga do material depende de sua resistência mecânica e dos aspectos geométricos associados ao projeto do implante.

O ensaio de tração é o método experimental mais extensamente empregado para caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais. Por meio dos registros de testes

completos, podem ser obtidas informações importantes sobre as propriedades elásticas do material, o caráter e a extensão da deformação plástica, as tensões de escoamento e de resistência, e a tenacidade. Por esse motivo, o teste de tração é muito utilizado na pesquisa de materiais de engenharia (HERTZBERG, 1996).

O ensaio de tração consiste em tracionar lentamente um corpo de prova até a sua ruptura, como ilustra a Figura 6. O corpo de prova pode apresentar uma seção circular ou retangular, e suas extremidades são usualmente alongadas para prover uma área extra de fixação e evitar a sua ruptura na região de fixação. Pode-se observar uma redução de área por meio de raios de concordância para se evitar concentrações de tensão indesejáveis. A maneira usual de realizar o ensaio é aplicar uma carga no corpo de prova que o deforma com velocidade constante. Pode ser ainda utilizada uma velocidade para o início do teste, enquanto a deformação é elástica, e outra, mais elevada, para o regime em deformação permanente (DOWLING, 2013).

Figura 6 – Representação de um corpo de prova submetido ao ensaio de tração.

Fonte: Autor

A força de tração F que deve ser aplicada para causar a deformação varia com a execução do teste. Esta força F é dividida pela área inicial da seção transversal A_i , para se obter a tensão no corpo de prova em qualquer momento do teste (DOWLING, 2013):

$$S = \frac{F}{A_i} \quad (2)$$

Os deslocamentos do corpo de prova são medidos na seção útil sobre um comprimento inicial, L_i , e após o ensaio, o comprimento final, L_f é medido. A deformação, e , pode ser calculada pela variação do comprimento inicial L_i , dada por ΔL (DOWLING, 2013):

$$e = \frac{\Delta L}{L_i} \quad (3)$$

A tensão e a deformação apresentadas nas equações 2 e 3, formuladas a partir das dimensões iniciais, são chamadas tensão e deformação de engenharia. Estas grandezas são mais adequadas em pequenas deformações, em que as mudanças nas dimensões dos corpos de prova são pequenas. A tensão verdadeira é a força aplicada, F , dividida pela área, A correspondente, em qualquer momento do ensaio, ou seja (DOWLING, 2013):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4)$$

A tensão verdadeira e a tensão de engenharia no regime de deformação uniforme estão relacionadas por:

$$\sigma = S \left(\frac{A_i}{A} \right) \quad (5)$$

A deformação verdadeira pode ser calculada pelas variações infinitesimais do comprimento L_i , em relação a cada novo comprimento, L , de modo que:

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{L}{L_i} \right) = \ln(1 + e) \quad (6)$$

Pode-se notar na Figura 7 que há formação de um pescoço na região da ruptura do corpo de prova, sendo que esse fenômeno é característico de materiais dúcteis. Materiais frágeis não exibem essa deformação. É considerado que, até o início da formação do pescoço, o material se deforma mantendo seu volume constante, e, conforme ocorre a redução da área, há um acréscimo no seu comprimento. Até a formação do pescoço, a deformação é uniforme, Figura 7 (b), e com a formação do pescoço ela passa a ser localizada, Figura 7 (c). Sendo assim, enquanto a deformação é uniforme, tem-se (DOWLING, 2013):

$$\sigma = S(1 + e) \quad (7)$$

Próximo ao fim do teste, há uma grande deformação localizada na região do pescoço, e o estado de tensões deixa de ser uniaxial, o que afeta o comportamento do material, permitindo que tensões e deformações verdadeiras sejam determinadas somente com medições físicas instantâneas da área (DOWLING, 2013).

Figura 7 – Área útil do corpo de prova de tração, antes e depois do ensaio de tração.

Fonte: DOWLING, 2013.

O uso coerente destas equações durante todo o decorrer do ensaio de tração pode então ser estabelecido, conforme mostrado na Figura 8 (DOWLING, 2013).

Figura 8 – Uso coerente das equações em cada momento do teste de tração.

Fonte: Adaptado de DOWLING, 2013.

A porção inicial das curvas tensão-deformação oriundas do teste de tração exibem uma variedade de diferentes comportamentos para diferentes materiais. Pode haver uma linha reta bem definida, como para muitos metais de engenharia, em que a deformação é predominantemente elástica. Este caso é apresentado na Figura 9 (a). O módulo de elasticidade E , também chamado módulo de Young, pode ser obtido a partir das tensões e deformações em dois pontos desta linha, denominados como A e B , localizados abaixo do

limite de proporcionalidade S_p , que é um ponto de difícil determinação, onde a deformação deixa de ser linearmente proporcional à tensão aplicada (DOWLING, 2013):

$$E = \frac{S_B - S_A}{e_B - e_A} \quad (8)$$

O limite de escoamento S_e , no caso dos aços, especificamente no caso do aço inoxidável, é convencionado a 0,2% de deformação plástica (0,2% *offset*), conforme indicado na Figura 9 b (DOWLING, 2013).

Figura 9 – Curva de engenharia ($S-e$) e curva verdadeira ($\sigma-\varepsilon$), provenientes do ensaio de tração.

Fonte: Adaptado de DOWLING, 2013.

Essa padronização possibilita a correta medição desse ponto para fins de comparação e validação das especificações, uma vez que não é um ponto nítido na curva tensão-deformação.

A ductilidade é a capacidade de um material acomodar deformação plástica antes da sua ruptura, expressa em porcentagem de alongamento e definida por (DOWLING, 2013):

$$\%alongamento = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100 \quad (9)$$

O valor do alongamento varia de acordo com o comprimento inicial, L_i , escolhido. Em consequência, é necessário padronizá-lo. Quanto menor o comprimento inicial, maior será o alongamento percentual. A explicação para esta afirmação é que, quanto menor o comprimento inicial, maior será a contribuição da deformação não uniforme proveniente da formação da estrição, que é a redução de área localizada ou formação do pescoço (DOWLING, 2013).

Outra medida da ductilidade é a porcentagem de estrição, ou redução de área, definido por (DOWLING, 2013):

$$\%estricção = \frac{A_i - A_f}{A_i} \cdot 100 \quad (10)$$

A área formada sob a curva tensão-deformação de engenharia é chamada de tenacidade à tração, u_f , e esta é equivalente à quantidade de trabalho por unidade de volume usada na deformação do corpo de prova até a sua ruptura. Assim, representa a habilidade do material de absorver energia antes de se fraturar. Uma parte dessa energia é armazenada na microestrutura do material, mas a maior parte é dissipada na forma de calor. A maior parte do trabalho é devido à deformação plástica, e uma parcela menor, à deformação elástica, que é recuperada após a ruptura do corpo de prova. A parcela definida pela área sob a curva até a tensão de escoamento é chamada de resiliência u_r , e representa a habilidade do material em armazenar energia no regime de deformação elástica (DOWLING, 2013).

A partir da tensão de escoamento, a curva tensão-deformação de engenharia descreve as características do material em termos do seu encruamento. O material fica mais resistente com o aumento da deformação. O grau de encruamento é definido pela relação entre a tensão de resistência e o limite de escoamento, ou seja (DOWLING, 2013):

$$\text{Grau de encruamento} = \frac{S_r}{S_e} \quad (11)$$

A porção da curva tensão-deformação verdadeira, do limite de escoamento até a carga máxima, pode ser descrita empiricamente pela relação de Hollomon (DOWLING, 2013):

$$\sigma = H(\varepsilon_p)^n \quad (12)$$

em que n é o expoente de encruamento e representa a habilidade do material para resistir a uma deformação plástica adicional (n pode ser no máximo 1, o que representa um comportamento elástico ideal, ou no mínimo zero, que representa um comportamento plástico ideal). A constante H é definida pela tensão verdadeira para uma deformação verdadeira igual à unidade e é denominada coeficiente de resistência (DOWLING, 2013).

Do ponto de vista do uso em componentes de engenharia, é desejável maximizar o alongamento uniforme do material antes do início da formação do pescoço (DOWLING, 2013).

Uma conclusão em relação à deformação verdadeira no ponto da tensão limite de resistência é que, como esta última apresenta um valor de máximo, o valor da derivada da tensão em função da deformação na tensão máxima é igual a zero. Sendo assim, a quantidade de deformação verdadeira uniforme está relacionada de maneira aproximada ao valor do expoente de encruamento, na forma (DOWLING, 2013):

$$n \cong \varepsilon_{S_r} \quad (13)$$

Entretanto, como nesse ponto a curva encontra-se relativamente plana, é difícil identificar, com precisão esse ponto de deformação verdadeira máxima.

Considerando-se um material deformado monotonicamente em um ensaio de tração, conforme apresentado na Figura 10, inicialmente, a deformação é elástica e a tensão é linearmente proporcional à deformação. Quando a tensão excede o limite de escoamento, ocorre deformação plástica em adição à deformação elástica. Assim, a deformação verdadeira, numa dada tensão aplicada, pode ser determinada por meio da equação de Ramberg-Osgood (DOWLING, 2013):

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p = \sigma/E + (\sigma/H)^{1/n} \quad (14)$$

onde ε_e é a deformação elástica e ε_p é a deformação verdadeira plástica.

Em algum ponto de um componente sujeito a esforços mecânicos, como um implante, esses esforços vão gerar uma determinada tensão localizada, que por sua vez gera

uma deformação localizada respectiva, conforme ilustra a Figura 10, do ponto O ao ponto A. Ao andar, a cada passo, ocorre um carregamento, dependendo da montagem do implante e condições de estabilização do esqueleto, quanto o peso sob a perna é adicionado e removido para dar os passos, o esforço pode ser revertido parcialmente ou totalmente. A Figura 10 ilustra, no caso do esforço ser revertido totalmente, como fica a deformação em função da tensão, ponto A até B. A reversão total dificilmente ocorre no carregamento real de um implante, pois, os módulos dos valores de tensão trativa e compressiva geralmente são diferentes.

Figura 10 – Curva tensão-deformação mostrando um ciclo de carregamento com reversão total.

Fonte: Adaptado de (DIETER, 1998; MANSON, HALFORD, 2006).

A Figura 10 corresponde a uma curva de histerese tensão-deformação para um ciclo de deformação constante de um material estável, onde $\Delta\epsilon$ é a variação de deformação total; $\Delta\sigma$ é a variação de tensão; $\Delta\epsilon_e$ é a componente da deformação elástica e $\Delta\epsilon_p$ é componente da deformação plástica (DIETER, 1988; MANSON, HALFORD, 2006).

Um novo carregamento levará os valores de tensão e deformação do ponto B até o ponto A, e assim considera-se que o material é estável se em todos os ciclos iguais de

carregamento forem obtidos valores iguais de tensão ou deformação. A maioria dos materiais não são estáveis, apresentando amolecimento ou endurecimento cíclicos.

Se em um carregamento cíclico o valor da carga máxima e mínima é repetido exatamente, ciclo após ciclo, e a respectiva deformação vai aumentando ao longo dos ciclos é dito que houve amolecimento cíclico. Da mesma forma, se essa deformação for reduzindo, é dito que houve endurecimento cíclico. Como os valores da carga foram fixados, diz-se que está em controle de carga.

No caso de um carregamento cíclico onde repete-se exatamente o valor da deformação máxima e mínima, ciclo após ciclo, é dito que houve amolecimento cíclico quando a respectiva tensão vai diminuindo ao longo dos ciclos; da mesma forma, se essa tensão aumentar, é dito que houve endurecimento cíclico. Como os valores da deformação foram fixados, é dito que se está em controle de deslocamento ou de deformação.

Metais policristalinos de alta pureza, totalmente recozidos, apresentam endurecimento cíclico devido à multiplicação das discordâncias. Materiais encruados amolecem sob carregamento cíclico, já que a acomodação das pré-deformações induzidas pela rede de discordâncias provocada pela ciclagem causa o amolecimento cíclico (SURESH, 1998).

Na Figura 11 é observada a aplicação de esforços cíclicos ao longo do tempo. O caminho AB da Figura 10 pode ser reproduzido. Esse caminho pode apresentar diferentes valores de AB, se a intensidade dos esforços for diferente em cada ciclo.

A tensão média de um ciclo tem papel importante influenciando o comportamento em fadiga dos materiais. Na Figura 11 são definidas as seguintes relações (DOWLING, 2013):

$$\text{variação de tensão:} \quad \Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (15)$$

$$\text{amplitude de tensão:} \quad \sigma_a = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2} \quad (16)$$

$$\text{tensão média:} \quad \sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2} \quad (17)$$

A tensão média pode também ser dada em termos de razão de carregamento, ou:

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (18)$$

Com esta definição tem-se:

- (a) $R = -1$ para carregamentos totalmente reversos, em que a tensão média é nula, ou $\sigma_{\min} = -\sigma_{\max}$; (b) $R = 0$, para carregamentos onde a tensão mínima é igual a zero; (c) $R = 1$, para carregamento estático.

Se os ciclos são iguais e repetitivos, linha cheia da Figura 11, R é constante. No caso da linha tracejada, alterações dos valores de tensão máxima e mínima resultam em variação de R em qualquer ponto da faixa entre 1 e -1.

Figura 11 – Curva tensão-deformação mostrando um ciclo de carregamento com reversão total.

Fonte: Autor.

A determinação da vida em fadiga pode ser feita por meio da curva tensão-número de ciclos, utilizando ciclos com baixa amplitude de tensão, deformações macroscópicas predominantemente elásticas, onde a vida em fadiga é longa, denominado fadiga de alto ciclo, ou, mais especificamente, curva tensão-número de ciclos S-N (SURESH, 1998; DIETER, 1988; DOWLING, 2013). Para esse fim, corpos de prova polidos e sem entalhes de seção circular são submetidos a esforços cíclicos alternados, completamente reversos, $R = -1$. A amplitude de tensão é traçada em função do número de ciclos até a falha (SURESH, 1998; DIETER, 1988; DOWLING, 2013).

A Figura 12 mostra esquematicamente a curva obtida de aços de média resistência, e outros materiais (aços carbono, aços de baixa liga e titânio) que apresentam endurecimento pela ação da deformação (linha cheia). Pode ser notado que esses materiais formam um platô depois de aproximadamente 10^6 ciclos. Tensões abaixo desse nível não causam falhas por fadiga. Essa amplitude de tensão é conhecida como limite de fadiga, σ_e .

Seu valor é de aproximadamente 35 – 50% do limite de resistência para a maioria dos aços e ligas de cobre (SURESH, 1998; DIETER, 1988; DOWLING, 2013).

Muitos aços de alta resistência e outras ligas, como ligas de alumínio, ligas de magnésio e outras ligas de cobre, no entanto, não apresentam um limite de fadiga, tendo como curva S-N a linha tracejada da Figura 12. Para esses materiais a amplitude de tensão para a falha continua diminuindo com o aumento do número de ciclos. O limite de fadiga, nesses casos, é definido pela amplitude de tensão que o material suporta para um determinado número de ciclos, por exemplo, 10^7 ciclos (SURESH, 1998; DIETER, 1988; DOWLING, 2013).

Figura 12 – Curva típica S-N, mostrando a variação da amplitude de tensão para carregamentos de fadiga totalmente reversos em função do número de ciclos até a falha.

Fonte: Adaptado de SURESH, 1998.

Usando escala log-log para traçar a curva tensão-número de ciclos, com a amplitude de tensão verdadeira em função do número de ciclos até a falha, é observada relação linear onde se pode relacionar a amplitude de tensão e o número de cargas inversas até a falha.

$$\frac{\Delta\sigma}{2} = \sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \quad (19)$$

onde σ'_f é o coeficiente de resistência à fadiga (aproximadamente igual a resistência à ruptura verdadeira, no ensaio de tração monotônico para a maioria dos metais) e b é conhecido como expoente de resistência à fadiga, ou expoente de Basquin (SURESH, 1998; DOWLING, 2013).

As descrições empíricas mencionadas até aqui dizem respeito a ciclos totalmente reversos, em que a tensão média σ_m é zero. No entanto, esta não é a realidade na maioria das aplicações, onde, por exemplo, as tensões residuais de tração podem ser extremamente prejudiciais ao comportamento à fadiga (SURESH, 1998; MANSON; HALFORD, 2006; DOWLING, 2013).

Quando a amplitude de tensão de um teste de fadiga uniaxial é traçada em função do número de ciclos até a falha, a curva S-N resultante é fortemente influenciada pelo nível de tensão média aplicado. Pode-se observar um declínio na vida em fadiga com o aumento da tensão média aplicada (SURESH, 1998; MANSON, HALFORD, 2006; DOWLING, 2013).

Segundo MANSON, HALFORD, 2006 e DOWLING, 2013, Gerber e Goodman e mais recentemente Morrow determinaram que, nos casos de fadiga de alto ciclo, com o aumento da tensão média, há uma queda gradativa da amplitude de tensão para um mesmo número de ciclos. Gerber ajustou seus dados por meio de uma parábola, enquanto Goodman, mais conservador, usou uma linha reta, e Morrow, tomou como referência a correção da tensão média. Analiticamente tem-se (MANSON, HALFORD, 2006; DOWLING, 2013).

$$\text{(Goodman)} \quad \frac{\sigma_a}{\sigma_{ar}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_f} = 1 \quad (20)$$

$$\text{(Gerber)} \quad \frac{\sigma_a}{\sigma_{ar}} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_f} \right)^2 = 1 \quad (21)$$

$$\text{(Morrow)} \quad \sigma_a = (\sigma'_f - \sigma_m) (2N_f)^b \quad (22)$$

Onde σ_{ar} é a amplitude de tensão para $R=-1$ e σ_a é a amplitude de tensão para outros valores de R .

Essas formas de correção da tensão média podem ser importantes para o projetista de implantes, pois, conhecendo-se os esforços biomecânicos aplicados no implante e, por meio dos dados obtidos do ensaio de fadiga completamente reverso, o projetista pode aplicar correções para adequação do projeto à tensão de trabalho e condições de razão de carregamento, R , definida na Equação 18.

A vida em fadiga também pode ser determinada tendo como base o controle de deformação. Nesse caso, existe a presença de deformações plásticas. Isso significa dizer que as cargas atuantes durante o ensaio cíclico ultrapassam o valor do limite de escoamento e, com isso, tem-se baixo número de ciclos até a falha, denominando-se como fadiga de baixo

ciclo. Esta gera uma curva deformação-número de ciclos, ε -N (SURESH, 1998; DOWLING, 2013).

A soma da vida sob deformação elástica, (equação de Basquin), com a vida em deformação plástica (equação de Coffin-Manson), resulta na vida sob deformação total. O módulo de elasticidade é usado para converter a tensão verdadeira no momento da fratura em deformação elástica, obtendo-se a equação 23, onde ε'_f é o coeficiente de ductilidade à fadiga, e c é o expoente de ductilidade à fadiga (SURESH, 1998; DOWLING, 2013).

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\sigma'_f}{E} (2N_f)^b + \varepsilon'_f (2N_f)^c \quad (23)$$

Essa relação pode ser representativa de implantes onde, por algum motivo, o carregamento causa deformações plásticas. No entanto, esses ensaios são relativamente rápidos e, no caso do ensaio de corrosão-fadiga, haveria pouco tempo para manifestação da interação química ou bioquímica do meio com o material.

2.6 A falha por fadiga

A falha por fadiga é proveniente do aparecimento de uma trinca de fadiga. Essa trinca é oriunda de deformações não uniformes e instabilidades plásticas. Tais instabilidades não podem ser entendidas apenas em nível macroscópico, pois todas as grandezas extraídas da curva de deformação, obtida no ensaio de tração, representam uma média global sobre todos os pontos não uniformes deformados e propriedades inerentes ao material em questão (KUBIN, ESTRIN, 1988).

Na ausência de uma região sob a superfície que possa prover um local para o início da trinca (defeito), a superfície livre é preferida (CAHN, HAASEN, 1996; POLÁK, 1991). Durante a deformação plástica as discordâncias movem-se ou são imobilizadas. Quando há movimentação, esta é associada à energia elástica do cristal, e cada discordância move-se como forma de reduzir sua energia total. No entanto, as discordâncias geralmente não se movem na direção da força, se essa força não estiver na direção de seu plano de escorregamento (KUBIN, DEVINCRE, 1999).

Mecanismos baseados em modelos não conservativos e conservativos de movimentação de discordâncias vêm sendo propostos para explicar o aparecimento da falha por fadiga (HONEYCOMBE, 1968). Mais recentemente, a geração e interação das

discordâncias formando bandas de escorregamento persistentes (PSB), tem sido considerado o mecanismo básico para a produção de defeitos pontuais (formação de vazios) na deformação cíclica (POLÁK; MAN, 2016).

A produção sistemática de defeitos pontuais em uma PSB localizada e sua aniquilação em diferentes locais da matriz, provoca a transferência da matéria e a formação de tensão interna. A relaxação dessa tensão interna resulta na formação de extrusões e intrusões (POLÁK; MAN, 2016).

Considerando-se a movimentação e eliminação de discordâncias, o processo de formação de vazios em PSB e difusão para matriz, na seção perpendicular à superfície e na direção da PSB, é mostrado esquematicamente na Figura 13 a) e b). O processo de produção de relevo consiste em uma extrusão central e duas intrusões paralelas na interface PSB/matriz (POLÁK; MAN, 2016).

Intrusões são entalhes como trincas, produzindo alta concentração de tensões, e a trinca de fadiga começa a partir da ponta da intrusão, Figura 13 c). Múltiplas trincas são produzidas no material submetido ao carregamento cíclico elástico – plástico (POLÁK; MAN, 2016).

A falha por fadiga também pode se desenvolver no contorno de grão. Nesse caso, no começo da vida, um pequeno degrau é formado em tração, mas é cancelado pelo movimento de compressão. Com ciclos continuados, a amplitude do degrau aumenta e resiste ao cancelamento completo em compressão. Eventualmente, um degrau de maior altura desenvolve um entalhe, e a trinca cresce ao longo do contorno de grão a partir desse degrau. Para o caso de fadiga de alta deformação, apenas uma fração relativamente pequena de contornos-de-grão são susceptíveis a esse tipo de falha, (POLÁK; MAN, 2016).

Em presença de um meio corrosivo, o início da falha pode ser relacionado à rugosidade superficial. A deformação localizada na PSB produz degraus de escorregamento cuja extensão pode ser diminuída durante o escorregamento reverso, na compressão (reversão do degrau). Se um meio agressivo estiver presente, a quimissorção das espécies (ou a formação do filme de óxido) torna mais difícil a reversão do degrau no mesmo plano de escorregamento. Assim, a presença de um meio agressivo favorece o mecanismo de aumento da rugosidade superficial e o transporte de espécies para dentro do volume próximo das PSBs, facilitando o início da trinca (CAHN, HAASEN, 1996).

Figura 13 – Processo de produção de relevo: (a) produção de defeitos pontuais na PSB e sua migração para a matriz, (b) perfil superficial consistindo de extrusão central e duas intrusões paralelas, (c) duas PSMBs, micrografia eletrônica de transmissão da superfície produzida por fadiga de um aço Sanicro 25.

Fonte: POLÁK, MAN, 2016.

Considerando o caso do aparecimento da trinca no vácuo, ou em um meio inerte, o escorregamento entre planos durante o ciclo de carregamento produz degraus na superfície. Durante o ciclo de descarregamento ou a compressão subsequente, esses degraus são diminuídos pelo escorregamento reverso criando primariamente uma rugosidade superficial de forma randômica. Quando essa atmosfera não é inerte, a quimissorção de elementos que fragilizam o material (como o oxigênio e o hidrogênio), ou a formação de uma camada de óxido nos degraus de escorregamento recém-formados, torna a reversão difícil no mesmo plano durante o carregamento reverso. Esse processo pode resultar em aumento de rugosidade superficial, como também facilitar o transporte de oxigênio e hidrogênio para o interior do material, preferencialmente ao longo das bandas de escorregamento, facilitando o início da trinca. A vida em fadiga e a tensão máxima de fadiga de ligas comerciais diminuem devido à presença de inclusões e poros. Pites de corrosão agem como

microentalhes que elevam o nível de tensão de forma localizada. Além disso, o pH dentro do pite geralmente é mais ácido do que no resto do material, promovendo a aceleração no crescimento da trinca (SURESH,1998).

2.7 Interações mecânicas, químicas e bioquímicas nos biomateriais metálicos

Solicitações biomecânicas são impostas aos implantes pela movimentação do corpo humano, e, conjuntamente com meios químicos e bioquímicos, afetam as reações dos implantes com o organismo humano. Processos metalúrgicos realizados na fabricação ou colocação desses implantes alteram a resposta do aço inoxidável a essas interações.

Ressalta-se para leitura desse tópico que a maioria dos trabalhos pesquisados fazem referência ao aço inoxidável AISI 316L, como já abordado, similar ao utilizado nesse trabalho.

Existem evidências que o trabalho a frio pode afetar a resistência à corrosão por pites. Isso é devido a deformação de subestruturas, como arranjos planares de discordâncias e o aparecimento de maclas que podem ser introduzidas por deformação a frio (TALHA et al., 2014). Trabalho a frio é realizado em aços inoxidáveis como forma de aumentar sua resistência mecânica e, conseqüentemente, o seu desempenho.

A Figura 14 mostra o comportamento da macrodureza (HV) em função do trabalho a frio (%) para os aços AISI 316L e 316LVM. A dureza aumenta com o aumento do percentual de redução da espessura, devido ao encruamento. Esse aumento de dureza pode ser atribuído ao aumento da densidade de discordâncias (TALHA et al., 2014).

A relação entre perda de massa e tempo de imersão em solução de Hanks (pH=7,4) a 37 °C, é ilustrada na Figura 15, para os aços AISI 316L e 316LVM cujas superfícies foram polidas mecanicamente até acabamento com lixa grana 1200 antes dos ensaios. As legendas (a), (b) e (c) representam respectivamente as condições solubilizado, 10 % e 20 % de trabalho a frio. O trabalho a frio aumentou a resistência à corrosão desses aços (TALHA et al., 2014).

Figura 14 – Variação da macrodureza (HV) com o trabalho a frio para os aços AISI 316L e 316LVM.

Fonte: Adaptado de TALHA et al., 2014

Figura 15 – Perda de massa dos aços para os aços AISI 316L e 316LVM em função do trabalho a frio e em solução de Hanks.

Fonte: Adaptado de TALHA et al., 2014.

Na Figura 16 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica em solução de Hanks (pH=7,4) a 37 °C para o aço AISI 316LVM. O potencial de corrosão aumentou com o aumento do trabalho a frio. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) revelaram que nas amostras submetidas ao trabalho a frio o filme passivo é mais estável, e essa estabilidade deve-se ao maior enriquecimento dos elementos Cr e Mo na formação desse filme, aumentando a resistência à corrosão (TALHA et al., 2014).

Figura 16 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço 316LVM em função do trabalho a frio.

Fonte: Adaptado de TALHA et al., 2014.

Inclusões na superfície do aço inoxidável aceleram a formação de pites. O aço AISI 316LVM é fundido a vácuo (VM = *Vacuum melted*), apresenta menos inclusões que o aço AISI 316L. Assim, há menos impurezas como S, P, reduzindo os pontos de nucleação de pites, como inclusões de MnS (TALHA et al., 2014).

A literatura menciona que a deformação a frio por meio de laminação do aço ISO NBR 5832-1 pode ser prejudicial à resistência à corrosão dependendo do grau de encruamento (RAMIREZ A., RAMIRES C., COSTA I., 2013). No trabalho dos autores, foram realizados testes eletroquímicos em solução PBS após polimento mecânico (1 µm). Reduções de espessura de 30% e 50% foram prejudiciais à resistência à corrosão causando

diminuição na resistência à corrosão por pites. Este efeito foi relacionado aos defeitos criados no filme passivo pela fragmentação das inclusões não metálicas na superfície. Tais defeitos gerados durante o processo de laminação resultaram em microfrestas na interface entre as inclusões e a matriz, Figura 17, e estas atuaram como pontos preferenciais para nucleação de pites (RAMIREZ A., RAMIRES C., COSTA, I. 2013).

Figura 17 - Inclusão de alumina no aço ISO NBR 5832-1 fissurada durante o processo de laminação com redução de 50% da espessura inicial.

Fonte: RAMIREZ A., RAMIREZ C., COSTA I., 2013.

No trabalho de RAMIREZ A., RAMIREZ C., COSTA I., (2013) foi também observado que reduções de espessura de 70% causaram aumento na resistência à corrosão localizada em relação ao material como recebido (sem deformação). Neste caso, as inclusões não metálicas foram cobertas por material da matriz que bloquearam vazios e trincas, preferencialmente nas interfaces, reduzindo os locais preferenciais para nucleação de pites, Figura 18.

Nesses estudos são observados relatos contraditórios em relação ao efeito do encruamento no comportamento frente à corrosão de materiais similares. No entanto, percebe-se que essa diferença está associada ao tamanho e quantidade de inclusões presentes nos materiais. Quando o encruamento resultou em melhora na resistência à corrosão, foi ressaltado o cobrimento de inclusões por material da matriz. Por outro lado, quando o encruamento diminuiu a resistência à corrosão, a explicação dada foi a presença de defeitos causados nas interfaces entre as inclusões e a matriz, o que ressalta o papel importante das inclusões no desempenho frente à corrosão desse material. Esse dado é relevante para esse trabalho, pois, a deformação plástica uniaxial afeta as interfaces entre as inclusões.

Figura 18 - Inclusão de alumina no aço ISO NBR 5832-1 fissurada durante o processo de laminação com redução de 70% da espessura inicial.

Fonte: RAMIREZ A., RAMIREZ C., COSTA I., I., 2013.

Em outro estudo, o refinamento da microestrutura por deformação plástica severa do aço 316L, cujas micrografias antes do ensaio de imersão são mostradas na Figura 19, causou aumento da resistência à corrosão localizada. O resultado do teste de imersão segundo a norma ASTM G48, mostrou que maiores deformações foram relacionadas com maior densidade de pites, Figura 19 d), no entanto, esses pites são significativamente mais rasos (MULEY et al., 2016).

Figura 19 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável 316L obtido com diferentes níveis de deformação pelo processo de múltiplos forjamentos axiais a quente. Deformação efetiva cumulativa a quente (a-d) de 0; 1,4 (3 forjamentos); 2,8 (6 forjamentos); e 4,2 (9 forjamentos), respectivamente.

Fonte: Adaptado de MULEY et al., 2016.

O aumento da densidade de pites foi correlacionado à redistribuição uniforme de indutores de pite devido à deformação plástica severa. Aumento similar de pites e redução da profundidade é reportado na literatura para aços inoxidáveis de grão ultrafino (MULEY et al., 2016). No trabalho de MULEY et al. (2016) não foi indicada a dispersão dos resultados obtidos, mas foi relatado que pites mais numerosos e menos profundos foram relacionados com melhor resistência à corrosão-fadiga. No entanto, vale ressaltar que o aumento da perda de massa para esta última condição (4,2 na Tabela 4) pode resultar em maior dano aos tecidos no entorno do implante, devido à toxicidade dos produtos de corrosão.

Tabela 4 – Resultados do teste de imersão de corpos de prova com 10 cm² de área de exposição por 48 h em solução com 6 % em massa de FeCl₃.6H₂O a 22 °C, de acordo com a norma ASTM G48.

Condição de deformação cumulativa a quente do aço 316 L	Profundidade máxima do pite (mm)	Densidade de pites (número de pites/m²)	Perda de massa (%)
0	1,25	8000	0,72
1,4	1,95	4000	1,24
2,8	1,94	9000	0,84
4,2	0,34	18000	2,30

Fonte: Adaptado de MULEY et al., 2016.

Outra informação importante, obtida por espectroscopia de impedância eletroquímica, foi que a espessura do filme passivo aumentou nas amostras com maior deformação e, conseqüentemente, menor tamanho de grão (0,123 nm), quando comparado com as amostras isentas de deformação plástica (0,103 nm) (MULEY et al., 2016).

A deformação do aço AISI 316L a frio pode causar a formação de martensita induzida por deformação a partir da austenita. Essa martensita aparece em dois estados diferentes: o ferromagnético α' – fase martensita com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e ϵ – fase martensita com estrutura hexagonal compacta (HC). Na literatura, foi relatado o aparecimento do pico de α' no padrão de difração de raios-X, bem como o aumento do ferromagnetismo de 0,5 para 2,2 (A.m²)/kg com deformação de 50%, por meio de laminação a frio (TANHAEI et al., 2018). Neste último trabalho, todavia, não foi feita menção à temperatura de laminação e aos resultados para deformações menores, inferiores a 30%, onde, teoricamente, não há formação da martensita induzida por deformação na temperatura ambiente.

Segundo TANDON, PATIL e RATHOD (2018) o padrão de difração de raios-X em diferentes níveis de trabalho a frio (CW) para o aço inoxidável 316L é como mostrado na Figura 20, como também a condição solubilizada (SA). Esse estudo também não citou a temperatura de deformação. Nota-se o aparecimento do pico de martensita induzida por deformação α' (110) a partir de 10% de trabalho a frio, indicado pelas setas.

Figura 20 – padrão de difração de raios x em diferentes níveis de trabalho a frio para o aço inoxidável 316L.

Fonte: Adaptado de TANDON, PATIL, RATHOD, 2018.

Com relação ao efeito da deformação por meio de laminação a frio, foi observado que, com o aumento do encruamento, há aumento da tendência à corrosão uniforme. Isso pode ser atribuído principalmente ao nível elevado de defeitos de rede (como muitos contornos de grão de baixo ângulo e alta densidade de discordâncias) induzidos

durante a laminação a frio. Os átomos localizados nessas regiões sofrem oxidação, devido à sua fraca estabilidade no estado cristalino (TANHAEI et al., 2018).

Quanto às propriedades da camada do filme passivo, com a deformação por laminação a frio há aumento de resistência desse filme, reduzindo a corrosão. Essa melhoria do filme passivo por meio de trabalho a frio foi atribuída ao aumento da densidade de contornos de grão de baixo ângulo e de discordâncias. Uma alta densidade de defeitos pode promover a difusão do Cr para a superfície, o que resulta em um filme passivo mais rico em cromo, fortalecendo-o (TANHAEI et al., 2018). Com relação aos pites, no aço com 50% de deformação a frio, o tamanho, a morfologia e a densidade dos pites foram diferentes em relação ao sem deformação a frio. Foram observados mais pites com menor tamanho nas amostras deformadas (TANHAEI et al., 2018).

Essas informações consolidam a ideia que o trabalho a frio favorece mais pontos para nucleação de pites. Pites mais numerosos na superfície do material favorecem a distribuição mais homogênea de corrente na superfície o que contribui para que estes sejam mais rasos. Há correlação entre esforços biomecânicos presentes no implante e a nucleação e propagação dos pites. Nos casos de corrosão-fadiga, a condição superficial, concomitante com deformações elásticas e plásticas é relevante para o pite.

O principal problema no estudo da corrosão por pite é sua iniciação estocástica. Apesar de muitos trabalhos de pesquisa realizados, esse problema não é totalmente entendido e, por esse motivo, vários mecanismos de iniciação e diferentes locais para sua iniciação vêm sendo propostos (HEURTAULT et al., 2016).

A morfologia de um pite aberto é mostrada na Figura 21 (a), e a de um pite coberto na Figura 21 (b). Essa cobertura pode ser vista como facilitadora para a propagação do pite pois confina localmente o meio corrosivo. A presença dessa cobertura está associada com a concentração de íons cloreto, em que uma menor concentração tende a produzir um pite fechado (HEURTAULT et al., 2016).

O processo de crescimento controlado por difusão no fundo do pite é geralmente associado com a presença de um filme de sal (HEURTAULT et al., 2016). Esses filmes de sal contêm diferentes cátions metálicos complexos formados pela dissolução do metal, e estes são acompanhados por ânions presentes no eletrólito, como Cl^- e SO_4^{2-} . Diferenças são notadas na superfície do fundo do pite em função do seu estágio de desenvolvimento. Na Figura 21 (c) é mostrado o fundo do pite após uma hora de propagação, onde se nota que a

superfície do pite é rugosa e irregular (característica do início da faixa passiva). Essa rugosidade pode ser explicada pela inexistência de filme de sal no fundo do pite, e é resultado da dissolução preferencial do aço em alguns defeitos superficiais, como inclusões de sulfetos, partículas de carboneto e contornos-de-grão. Após seis horas de propagação, no fundo do pite é observado um filme de sal contínuo e uma superfície que se apresenta como polida, Figura 21 (d), e que é associada a pites cobertos. Esse tipo de superfície também é associada em amostras polarizadas em altos potenciais de corrosão, mesmo em um curto tempo de propagação (HEURTAULT et al., 2016).

As observações acima mostram que em diferentes estágios do crescimento do pite haverá superfícies com características diferentes e, portanto, diferentes interações com as deformações elásticas ou plásticas oriundas dos esforços cíclicos com o meio corrosivo. A presença de um pite coberto também pode influenciar essa alteração em função de diferenças eletroquímicas do meio no interior do pite em relação ao volume total do meio corrosivo.

Figura 21 – Superfície do fundo de pite no aço AISI 316L após (a) uma hora de ensaio e (b) seis horas de ensaio. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: Adaptado de HEURTAULT et al., 2016.

Falhas de corrosão-fadiga de materiais e estruturas vêm sendo encontradas amplamente em indústrias e laboratórios. Em geral, acredita-se que essas falhas estão relacionadas a fenômenos mal-entendidos, como efeitos mecânico-químico e químico-mecânico. A deformação plástica oriunda de carregamentos mecânicos tem maior influência na atividade anódica comparada com a elástica (GUAN et al., 2015).

Na Figura 22 a é mostrado que a tensão cíclica abaixo do limite de escoamento não tem influência óbvia na taxa de pites metaestáveis, isto é, quando os pites crescem linearmente com o tempo, pois apresenta pouca diferença em relação ao comportamento estático. No entanto, para 350 MPa, há aumento de eventos de pite metaestáveis, aproximadamente 1,8 vezes maior do que na ausência de carregamento cíclico. Nota-se pelo laço de histerese na figura 22 b que nessa condição (350 MPa) o material apresenta deformação plástica (GUAN et al., 2015).

O crescimento do pite pode ser controlado pelos fatores que podem limitar as reações eletroquímicas: ativação, efeitos de queda de potencial ôhmico, transporte de massa, ou alguma combinação desses fatores. Para o crescimento do pite sob condições de carregamento cíclico, a taxa de crescimento pode ser afetada pelo potencial no fundo do pite, composição do material, estrutura, concentração do eletrólito dentro do pite e condição de tensão controlada pelo tamanho do pite, o que é um processo muito complexo (GUAN et al., 2015).

Figura 22 – Taxa de iniciação de pites metaestáveis (média e desvio padrão de três repetições) no aço AISI 304 medidas para potencial de 0,05V (SCE) sobre carregamentos mecânicos com diferentes tensões de pico.

Fonte: Adaptado de GUAN et al., 2015.

O estado de concentração de tensões dentro do pite pode promover o seu crescimento de forma significativa. O fator de concentração de tensão depende do tamanho do pite. Para um pite hemisférico, a máxima tensão ocorre próximo a boca do pite, na direção perpendicular à direção de carregamento e não varia mais que 1%, portanto, as taxas de crescimento do pite em cada direção (largura, comprimento e profundidade) são consideradas idênticas. Quando se tem um pite largo, a intensidade da concentração de tensão aumenta com o aumento do valor da profundidade. Assim, a taxa de crescimento aumentará quando o pite for suficientemente profundo. A alta tensão localizada no pite aumenta promovendo efeito mecânico-químico que acelera o crescimento do pite (GUAN et al., 2015).

Outra forma de corrosão localizada que causa falha no aço inoxidável austenítico é a corrosão sob tensão (CST). A propagação de trincas observada é o resultado da combinação e sinergia da interação de tensão mecânica e reações de corrosão. As tensões requeridas para causar CST são pequenas, geralmente abaixo da tensão de escoamento, e são de natureza trativa. As tensões podem ser aplicadas externamente, mas as tensões residuais, causadas, por exemplo, pelo processamento do material, frequentemente causam falhas de CST. No entanto, tensões residuais compressivas podem ser usadas para evitar esse fenômeno. A carga estática é geralmente considerada responsável pela CST, enquanto a propagação de trincas induzidas ambientalmente, em condições de carregamento cíclico, é denominada corrosão-fadiga (JONES, 2003).

Os modos de fratura são classificados como intergranulares e transgranulares. No caso de aços inoxidáveis austeníticos, a CST geralmente ocorre em ambientes que contêm alta quantidade de cloreto (~1M) quando a temperatura é alta (60 °C - 200 °C) e as trincas se propagam de forma transgranular. No entanto, não há limite absoluto seguro para a concentração de cloreto. Por exemplo, sob isolamento ou ciclos intermitentes a seco/húmido, é observada CST à temperatura ambiente e concentrações de cloreto tão baixas quanto 5 ppm (HAMZEH; KARKEHABADI; JALALI, 2017). Em concentrações entre 2,5 e 4 mg/L de íons Cl^- o aço inoxidável pode apresentar CST a partir de 50 °C. Acima de 5 mg/L de íons Cl^- essa temperatura passa a ser 40 °C (GEMELLI, 2001).

A Figura 23 mostra o aspecto da microestrutura do aço austenítico 316L em uma região distante da CST (a) e na região da falha causada por CST (b) (HAMZEH; KARKEHABADI; JALALI, 2017). É observado que esse tipo de trinca é bem característico, as trincas são extensas e ramificadas e adentram o volume de material, a partir da superfície.

Figura 23 – Micrografia de regiões de aço inoxidável 316L que sofreu corrosão sob tensão (CST). (a) Região distante e (b) região da CST.

Fonte: HAMZEH; KARKEHABADI; JALALI, 2017.

O acabamento superficial é importante na interação bioquímica do implante e, também, para garantir uma boa assepsia. Efeitos do acabamento superficial foram avaliados e foi constatado que o polimento mecânico resulta em melhor resistência à corrosão por pites do que o polimento eletrolítico, provavelmente porque a deformação superficial deixa menos defeitos para nucleação de pites do que o polimento eletrolítico (YU, ZHAO, LI, 1993).

Existem acabamentos superficiais específicos para aumentar a vida em fadiga que também modificam a interação com o meio. Entre os acabamentos superficiais que resultam em aumento da vida em fadiga do aço inoxidável, destaca-se o *shot peening*, que também afeta a resistência à corrosão (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010).

Análise de amostras de implantes de aço inoxidável que falharam em serviço indicam que a maioria das falhas do aço 316L são causadas por pites de corrosão ou corrosão em fresta, fadiga e atrito (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010). A condição superficial da liga tem grande efeito nesses fenômenos.

Existe um número limitado de técnicas de modificação superficial que podem ser aplicadas aos aços inoxidáveis austeníticos, sem causar perdas em propriedades importantes. Alta resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis austeníticos em soluções contendo cloreto pode ser conseguida com nanocristalização induzida por meio de jateamento de alta energia (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010).

Shot peening é uma maneira efetiva de se obter uma tensão residual de compressão na superfície, e em camadas sub superficiais, e melhorar a resistência à fadiga. Foi observado que após o jateamento com esferas de 1-2 mm de diâmetro e com dureza de 40 - 45 HRC, em tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos, a rugosidade aumentou até o tempo

de 10 minutos ($6,2 \mu\text{m}$), e depois diminuiu até $3,5 \mu\text{m}$, para os demais tempos. A dureza superficial aumentou continuamente, obtendo-se para 10 minutos valores de aproximadamente 450 HV, e para 25 minutos, aproximadamente 500 HV (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010). As amostras com diferentes tempos de *shot peening* foram submetidas a teste de corrosão (método da corrente direta com solução de Ringer que contém em cada 100 ml de solução: 860 mg de cloreto de sódio; 30 mg de cloreto de potássio; 33 mg de cloreto de cálcio desidratado) e foi observado que a maioria dos pites gerados no ensaio de corrosão (tempo de 2 minutos) mediam aproximadamente 1,24 mm de raio, Figura 24 (a). Com o aumento do tempo de jateamento (15 minutos) os pites aumentaram em quantidade (cerca de 30% mais pites); no entanto, diminuíram em tamanho, para cerca de 0,83 mm de raio. O aumento do tempo de jateamento provocou aumento do número de pites por unidade de área, Figura 24 (b) (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010).

Tendo em vista o comportamento frente à corrosão, o tempo de 10 minutos de jateamento foi o mais prejudicial para a resistência à corrosão. Foi obtido potencial de quebra do filme passivo de 381 mV (densidade de corrente de $14 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), enquanto que para os corpos de prova sem jateamento, foi medido potencial de quebra de 573 mV (corrente de $3,8 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) e, após jateamento de 25 minutos, o valor de potencial de quebra foi de 523 mV (corrente de $3 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) (AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010).

Figura 24 – Relação entre (a) tempo de jateamento, número e raios dos pites, (b) número de pites por unidade de área (densidade de pites) e tempo de jateamento.

Fonte: AZAR, HASHEMI, YAZDI, 2010.

Dentre as condições superficiais, outras características como a rugosidade superficial e o tamanho de grão são importantes para a interação entre a superfície de um implante e o meio. A Figura 25 mostra a molhabilidade da superfície, medida pelo ângulo de contato, para tamanhos de grão médio variando de 320 nm até 22 μm . Nesse caso, a rugosidade de todas as amostras ficou entre 0,75 nm e 1,04 nm. A molhabilidade é um indicativo da hidrofiliicidade da superfície. Esta influencia a auto fixação e a conformação de proteínas do citoesqueleto, de tal modo que a alta hidrofiliicidade da superfície (baixo ângulo de contato), favorece a ligação celular, a disseminação celular e a adsorção de proteínas (MISRA et al., 2013).

Como já mencionado, o pH ao redor do implante pode variar. O pH do sangue no corpo humano é aproximadamente 7,4, mas este pode variar segundo as condições do corpo. Na presença de infecções, o meio pode ser alcalino. Quando existem feridas e hematomas, o pH pode ser atingir valores de 5,2 e 4,0, respectivamente (SARMIENTO, MUÑOZ, DURAN, 2016). Medições realizadas *in vivo* no momento da desimplantação de implantes obtiveram valores de pH de até 2,5 (HALLAM, 2004).

Figura 25 – Ângulo de contato em função do tamanho de grão para o aço AISI 316L.

Fonte: Adaptado de MISRA et al., 2013.

De acordo com o diagrama de Pourbaix para aços inoxidáveis (25 °C em meio aquoso) em meio com pH 4,5 e potencial de corrosão de -288 mV, o material se encontra em região ativa, Figura 26, e a espécie estável é o íon Fe^{2+} , ou seja, estabilidade da corrosão. Para pHs nas faixas entre 6 e 7,5, e entre 10 e 12, o aço se encontra em região de passividade

Figura 27 – Velocidade de corrosão do aço 316 LVM em função do pH do meio.

Fonte: Adaptado de SARMIENTO; MUÑOZ; DURAN, 2016.

Particularmente nesse trabalho, é importante entender a ação conjunta da albumina, do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e do pH. A albumina tanto pode ter o efeito de acelerar a dissolução anódica quanto suprimir a reação catódica no aço inoxidável 316L. Se o potencial de pite diminuir em presença da albumina, o crescimento de pites é favorecido. A albumina promove a liberação de íons de Fe e de Cr, enquanto a oxidação do Ni não é afetada (XU et al., 2018).

O H_2O_2 aumenta o poder oxidante do meio e, portanto, a liberação de íons de metal, mais intensamente o Ni. Facilita também a formação dos óxidos, Fe_2O_3 , $FeOOH$, FeO e $CrOOH$, os quais aumentam a espessura dos filmes de óxido da superfície, mas sem oferecer barreiras efetivas contra a corrosão (XU et al., 2018).

A combinação de H_2O_2 e albumina tem efeito sinérgico na corrosão do aço inoxidável 316L e, conseqüentemente, a concentração total de metais liberados é maior que a soma de ambos os efeitos de forma isolada, H_2O_2 e albumina. A albumina reduz a liberação de íons de Ni que é aumentada pelo H_2O_2 . No entanto, é sugerido que a albumina facilita a dissolução dos óxidos de Fe e Cr cuja formação é induzida pelo H_2O_2 , resultando em ampla liberação de Fe e Cr. Devido à complexidade do meio na periferia do implante, com ampla gama de moléculas biológicas, ensaios padronizados em solução fisiológica salina induzem uma subestimativa dos efeitos corrosivos em materiais utilizados em implantes (XU et al., 2018).

Condições que simulam inflamação, como por exemplo, solução PBS com pH=5 e 150 mM de H_2O_2 , aumentam a susceptibilidade à corrosão em frestas do aço inoxidável 316L. Isso indica que se deve ter precauções quando da utilização do aço 316L em dispositivos multicomponentes onde frestas podem ocorrer na união dos componentes (BROOKS E., BROOKS R., EHRENSBERGER, 2017).

A Figura 28 mostra o efeito do pH e da presença de albumina na corrosão do aço inoxidável 316L. É notado aumento da taxa de corrosão com a diminuição do pH do meio. No entanto, segundo ROZALI et al. (2018), a albumina teria pouco efeito. Todavia, segundo as curvas mostradas na Figura 28, em pH 5,2 o efeito da albumina se dá na despolarização da reação catódica, enquanto em pH 7,4, o efeito da albumina é na despolarização da reação anódica. Estes resultados indicam que nos dois meios (pH 5,2 e pH 7,4) a presença da albumina favoreceu a atividade eletroquímica na superfície do aço.

Outro efeito importante é a textura superficial e tensão residual. A literatura indica que a nucleação de pites de corrosão em superfícies com alta densidade atômica {111} e {100} no aço AISI 316L é menos pronunciada, e o plano {111} tende a apresentar menor taxa de corrosão (LINDELL, PETTERSSON, 2015)

Figura 28 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço 316 L em solução PBS e PBS + Albumina em pH de 5,2 e de 7,4, na temperatura de 37°C.

Fonte: Adaptado de ROZALI et al., 2018.

O aço inoxidável pode apresentar zonas com tensões residuais, e, há indicações que a corrosão não seja uniforme nessas regiões, resultando em diferentes taxas de corrosão para diferentes direções. Segundo a literatura, zonas com tensão residual compressiva são menos facilmente corroídas do que zonas sem tensão residual, e estas, por sua vez, são menos suscetíveis à corrosão que zonas com tensão residual trativa (ANSARI et al., 2018).

O efeito da tensão residual no comportamento de corrosão do aço inoxidável austenítico SUS 316L foi indicado na literatura (TAKAKUWA; SOYAMA, 2015). Corpos de prova foram tratados para se obter diversos acabamentos superficiais, de forma a excluir fatores além da tensão residual, tais como: textura, microdeformações e tamanho de grão, os quais podem afetar o filme passivo e o comportamento frente à corrosão. Para produzir tensão residual, esses corpos de prova foram curvados por meio de jato d'água com cavitação (*cavitating jet*). A tensão residual compressiva favoreceu a formação e manutenção do filme passivo em solução 5 % H_2SO_4 , independente da condição superficial. Aparentemente a redução do espaçamento interatômico devido à tensão compressiva superficial facilita o crescimento e a manutenção do filme passivo. Portanto, a tensão residual compressiva aumenta não apenas a propriedade mecânica, mas também a resistência à corrosão (TAKAKUWA, SOYAMA, 2015).

2.8 Comportamento à fadiga associado à corrosão (corrosão-fadiga)

Já são conhecidas algumas interações de forma isolada que levam à corrosão localizada. Faz-se necessário conhecer o efeito conjunto da interação dos implantes com o meio corrosivo quando associado aos esforços biomecânicos.

Estudos realizados com o aço 316L submetido ao ensaio de tração monotônico em solução de Hanks e com potenciais que variaram entre -1,2 e 1,2 V (aplicado durante o teste), demonstraram que sua tensão limite de resistência foi reduzida em relação ao resultado do ensaio com exposição ao ar. A queda na tensão foi resultado do desenvolvimento de pites no meio corrosivo, que se tornaram trincas e diminuíram a carga necessária para ruptura dos corpos de prova (YU; ZHAO; LI, 1993). No mesmo estudo foi analisada a influência do pH na vida em fadiga. O pH do fluido sanguíneo quando medido após uma cirurgia, ao redor da região afetada, normalmente está na faixa entre 5 e 9. Em uma solução salina, (0,9 % de NaCl) e com o pH ajustado para 5,5, tensão alternada de 210 MPa (ensaio de flexão rotativa com frequência de 1,25 Hz e $R = -1$) e potencial de 0,1 V aplicado simultaneamente, foi observada redução da vida em fadiga pela metade em relação

ao meio com pH 7,2. O ajuste do pH foi feito com HCl. A fractografia revelou que as trincas se desenvolveram a partir de pites de corrosão (YU; ZHAO; LI, 1993). Foi concluído que o aparecimento de pites de corrosão é influenciado pelo pH e acabamento superficial. Esses pites concentram tensões mecânicas e desencadeiam a falha, seja por meio de carga estática ou dinâmica (YU; ZHAO; LI, 1993).

A vida em fadiga no regime de baixo, alto e giga ciclo (extremo alto ciclo) é influenciada pela superfície, por exemplo, pela presença de entalhes, pites, deformações, rugosidade, bem como, defeitos sub superficiais, por exemplo, cavidades, poros, vazios e inclusões. Uma abordagem para prever a tensão limite de fadiga para metais contendo inclusões é baseada na presunção que essas inclusões podem ser tratadas como trincas. Baseado nessa metodologia, a inclusão pode ser simplesmente associada com o efeito de um entalhe na matriz do material. Assim, o limite de fadiga corresponde à tensão cíclica na qual essa “trinca” não propaga (NOVÝ et al., 2013). Essa abordagem considera a influência de pequenos defeitos, especialmente inclusões e pequenos defeitos superficiais, como rugosidade e pites de corrosão (NOVÝ et al., 2013). Para isso, pode-se utilizar o modelo empírico denominado raiz da área, onde (MURAKAMI, 2002):

$$\sigma_w = 1,43 \frac{(HV + 120)}{(\sqrt{área})^{1/6} [(1 - R) / 2]^{\alpha}} \quad (24)$$

onde σ_w é o limite de fadiga previsto em MPa, HV é a dureza na escala Vickers da matriz (na faixa de 100 - 740), R é a razão de carregamento ou relação de carga, o coeficiente $\sqrt{área}$ refere-se à raiz quadrada da área projetada no plano da superfície da máxima inclusão, ou pite, que está na direção perpendicular a máxima tensão, e α é um parâmetro que depende do material, geralmente determinado por meio do valor de dureza Vickers do material. A formação do pite de corrosão provoca a falha por fadiga quando a relação σ_a / σ_w for maior que 1, lembrando que σ_a é a amplitude de tensão. Essa expressão é válida para pites superficiais e R diferente de -1. Para R= -1 a parcela $[(1-R)/2]^{\alpha}$ é retirada da equação 24.

Há também a possibilidade do aparecimento de trincas sem o aparecimento de pites, indicando outra forma do meio corrosivo acelerar a falha do componente.

Experimentos de corrosão-fadiga (ensaio uniaxial de fadiga de alto ciclo, 2Hz R=0,1) conduzidos usando-se aço 316 L em soluções CPBS (0,9% de NaCl em tampão de

fosfato cítrico com diferentes valores de pH (5,0, 6,0 e 7,5)) demonstraram que a diminuição no pH causa diminuição da vida em fadiga. Todas as trincas de fadiga iniciaram na superfície dos corpos de prova, e não foram observados pites de corrosão (MARUYAMA et al, 2011).

Acredita-se que o mecanismo de redução da vida em fadiga está associado à quebra do filme passivo (MARUYAMA et al, 2011). Nesse caso, o filme passivo quebra durante o ciclo de carregamento no ensaio de fadiga e regenera-se no ciclo de descarregamento, produzindo ataques preferenciais onde ocorrem essas quebras e regenerações, que facilitam as aberturas das trincas de fadiga (MARUYAMA et al, 2011).

Foi concluído que existe concorrência para o aparecimento da falha por fadiga associada a vários fenômenos provocados pela corrosão, como: i) trinca oriunda da concentração de tensões em um defeito superficial, como o pite; ii) processo de quimissorção das espécies do meio associada à formação de extrusões e intrusões pelo carregamento cíclico. Esse também pode ser dependente do iii) ataque superficial (criando uma espécie de erosão localizada) resultante de repetidas quebras do filme passivo. O fator preponderante para qual dos processos leva ao desenvolvimento da falha é o tamanho do defeito superficial. Se as condições permitirem o aparecimento do pite, é necessário um tempo para que ele atinja o tamanho crítico i). Se os processos ii) e iii) ocorrerem simultaneamente, um desses mecanismos desenvolverá a trinca principal.

Assim, recordando os conceitos vistos no item 2.6, tensões cíclicas, mesmo abaixo do limite de escoamento, provocam sistematicamente a movimentação e criação de defeitos cristalinos, o que ocorre em planos de escorregamento favoráveis no cristal. Analogamente, isto também ocorre na concentração de tensões gerada por um pite, criando as bandas de escorregamento persistentes. Esse fenômeno gera movimentação de matéria de forma localizada, e, conseqüentemente, tensões. As extrusões e intrusões são a forma de relaxar essa tensão, gerando as macrobandas persistentes de escorregamento, que podem ocorrer preferencialmente na superfície, ou, em contornos de grão; na interface de inclusões ou em defeitos que gerem maiores níveis de tensão, portanto, amplificando o fenômeno. A partir dessas intrusões, as trincas propagam até a falha.

Em presença de um meio corrosivo, a quimissorção das espécies ou a formação de um filme de óxido, favorecem o mecanismo de aumento da rugosidade superficial. Ocorre também o transporte de espécies para dentro do volume superficial, próximo das bandas de escorregamento persistentes, facilitando o início da trinca. Quando o ataque corrosivo gera

pites, o tamanho desses pites é a “chave” para definir se a trinca de fadiga se desenvolverá ou não a partir deles.

Com relação à propriedade em fadiga de baixo ciclo (esforço uniaxial e carregamento totalmente reverso), a literatura menciona para o aço 316L os resultados da Tabela 5, quando ensaiado ao ar (JIN et al., 2016).

Tabela 5 - Propriedade em fadiga de baixo ciclo para o aço 316L (esforço uniaxial e carregamento totalmente reverso)

Amplitude de deformação (%)	Amplitude de tensão (MPa)	Número de ciclos até a falha (Nf)
0,7	562	29522
0,8	570	21730
1,0	658	8890
1,2	696	4908
1,3	700	3981
2,0	872	1524

Fonte: JIN et al., 2016.

Esses resultados são provenientes do aço nas seguintes condições de propriedades mecânicas: limite de escoamento de 257 MPa, limite de resistência de 564 MPa, módulo de Young de 200 GPa e coeficiente de Poisson de 0,3 (JIN et al., 2016).

Resultados de ensaios de fadiga de alto ciclo em meio corrosivo e no ar são apresentados na Figura 29. É observada diminuição de 21% da vida em fadiga em solução de Ringer em relação ao ar. Não foram observados sinais de defeitos superficiais provocados por corrosão, apesar do meio utilizado e da diminuição da vida em fadiga. As propriedades mecânicas do aço na condição de recebimento (AR) são: limite de escoamento de 457MPa e limite de resistência de 696MPa (AHMED et al., 2014).

Figura 29 – Comportamento à fadiga de alto ciclo do aço 316L em ar e em solução de Ringer.

Fonte: AHMED et al., 2014.

Em outra condição mecânica, ou seja, material deformado a frio com limite de escoamento de 647 MPa e limite de resistência de 736 MPa (RS), ensaiado em solução de Ringer, foi observado aumento da resistência à fadiga com o aumento dos limites de resistência e escoamento, Figura 30. Foi também realizada comparação com amostras que sofreram *shot peening* (SP). A resistência à fadiga para essas duas condições (RS e SP) foram maiores do que na condição como recebido (AR), cerca de 40% e 35%, respectivamente (AHMED et al., 2014).

Figura 30 – Comportamento à fadiga de alto ciclo do aço 316L em solução de Ringer nas condições deformado a frio (RS), Shot pinning (SP) e como recebido (AR).

Fonte: AHMED et al., 2014

É observado na Figura 31, que a taxa do crescimento de uma trinca em solução de Ringer é mais rápida que em ar em baixos fatores de intensidade de tensão (esse fator de intensidade de tensão é uma medida da gravidade de uma situação de trinca que é afetada pelo tamanho da trinca, tensão atuante e geometria (DOWLING, 2013)). Essa situação é revertida para altos fatores de intensidade de tensão, no qual a taxa do crescimento da trinca na solução de Ringer se torna menor que em ar (TORIBIO et al., 2017).

Figura 31– Taxa de crescimento de trinca em função do fator de intensidade de tensão (região de Paris, a qual, caracteriza o comportamento linear entre o logaritmo da taxa de crescimento de trinca em função do logaritmo do fator de intensidade de tensão).

Fonte: Adaptado de TORIBIO et al., 2017.

Nenhuma das teorias aparentemente explicam esses resultados. Explicações como, por exemplo, aquelas que preveem aumentos incrementais no crescimento da trinca devido à dissolução anódica pela corrosão na ponta da trinca, ou que sugerem que o crescimento da trinca ocorre devido a uma competição entre dissolução anódica e repassivação na ponta da trinca, não são coerentes com os dados experimentais. As diferenças na taxa de crescimento da trinca para baixa intensidade de tensão demandariam valores muito elevados de densidade de corrente, considerando-se a remoção necessária do material para essa extensão extra de trinca ser causada pela dissolução anódica. Além disso, aumentos deliberados de potencial do eletrodo para induzir o aumento da taxa de dissolução anódica não produzem efeitos na taxa de crescimento da trinca. Outros mecanismos, como aqueles que envolvem a evolução do hidrogênio devido à corrosão, também não explicam

os efeitos observados, uma vez que os aços austeníticos não apresentam susceptibilidade à fragilização por hidrogênio, e a taxa de difusão do hidrogênio na austenita pode ser considerada muito lenta para que ocorra penetração significativa do hidrogênio dentro da região da ponta da trinca. Adicionalmente, quando tentativas deliberadas foram feitas para geração de hidrogênio por meio de mudanças no potencial do eletrodo ou pela redução do pH, não houve efeito na taxa de crescimento de trinca observada (BOLTON; REDINGTON, 1983).

Argumentos que o meio corrosivo fisicamente aumenta o nível de intensidade de tensão, como ações de cunhagem da trinca por produtos de corrosão, pressão do fluido devido a presença do eletrólito, ou a redução do fator de intensidade de abertura efetiva da trinca, da mesma forma, não confirmam quantitativamente os efeitos observados (BOLTON; REDINGTON, 1983).

A trinca aparentemente se comporta como uma grande fresta, sob condições que são relativamente imunes às alterações do meio circundante. O pH dentro da trinca, por exemplo, alcança valores estáveis entre aproximadamente 3 e 3,5, independentemente do pH do volume total do eletrólito. Isso ocorre devido às reações de hidrólise na trinca e a ausência de mistura entre o volume total e o eletrólito na ponta da trinca. A ação de bombeamento oriunda da solicitação cíclica aparentemente produz um efeito insignificante entre as diferentes regiões de eletrólito. Medidas de pH na ponta da trinca apresentaram valores de 3,5, independente do pH do volume total. Essas observações evidentemente sugerem que circuitos fechados são formados no interior da trinca, os quais são suficientes para produzir a ação eletroquímica (BOLTON; REDINGTON, 1983).

O meio corrosivo tem contato com a zona onde a fratura ocorre, e nessa região a tensão de abertura da trinca move planos de escorregamentos por deformação plástica. Foi evidenciado que o meio corrosivo afeta a habilidade para o escorregamento reverso desses planos, redistribuindo a tensão atuante na ponta da trinca. A ausência de estrias quando testes são conduzidos no vácuo, por exemplo, indica que o escorregamento reverso ocorre no mesmo plano originalmente ativado pela deformação plástica durante a tensão, no estágio de abertura da trinca. Um meio químico ativo na ponta da trinca possivelmente inibe o escorregamento reverso no mesmo plano por meio da criação de obstáculos para movimentação de discordâncias. Isso pode ser causado pela adsorção de íons oriundos do processo corrosivo na estrutura do metal recém-criada durante a abertura da trinca. Assim, durante o fechamento da trinca, novos sistemas de escorregamento precisam ser criados para

acomodar a deformação plástica reversa, o que causa o aumento do número de sistemas de escorregamento e aumento da zona plástica reversa. O aumento do número de sistemas de escorregamento ativos dentro da zona plástica reversa também pode ser favorecido por nucleação de discordâncias. Essa nucleação ocorre pela formação de vazios na ponta da trinca devido à dissolução anódica (BOLTON; REDINGTON, 1983).

Conclui-se que a variação da zona plástica na ponta da trinca, que é influenciada pela intensidade de tensão, influencia a taxa de propagação por meio da frenagem da trinca em altos valores de tensão. Isso ocorre devido ao aumento do número de sistemas de escorregamentos reversos, o que aumenta a zona plástica reversa, na presença de um meio corrosivo.

2.9 Falhas em Implantes Ortopédicos

Tomando-se como exemplo as cirurgias de substituição de articulações de joelho e quadril, foi observado em uma retrospectiva dos últimos dez anos, que há aumento das ocorrências de fraturas de fêmur após esse tipo de cirurgia. Essas fraturas são comumente tratadas com o uso de placas ósseas. Sete em oitenta pacientes tiveram falhas nessas placas e precisaram de cirurgias de substituição. A Figura 32 mostra a sequência de eventos relacionados ao tratamento da fratura de fêmur após uma substituição de articulação total de joelho. Na sequência, a) fratura inicial, b) osteossíntese com placa, c) falha na placa, d) cirurgia corretiva com o uso de placa dupla e cimento ósseo (BOESMUELLER et al., 2015).

Figura 32 – Documentação fotográfica de um paciente que apresentou fratura de fêmur após substituição de articulação total de joelho.

Fonte: BOESMUELLER et al., 2015.

O histórico demográfico resumido mostrou que os tempos médios de internação para essas cirurgias são de (20 ± 9) dias, no caso da fratura do fêmur, após substituição de articulação de joelho, e (22 ± 14) dias no caso da fratura do fêmur, após substituição de articulação de quadril. Outro dado relevante desse estudo é que, no caso de sete pacientes que tiveram fratura na placa óssea implantada, foram aplicados diferentes procedimentos de recuperação. Em alguns casos esses procedimentos envolviam alguma movimentação com pouco tempo de recuperação, como por exemplo, 2 semanas (BOESMUELLER et al., 2015).

Esses dados mostram que, tipicamente, um implante permanece em repouso em torno de 21 dias, depois de implantado, em contato com o meio do corpo humano e, depois, pode ou não receber esforços cíclicos, dependendo da recomendação médica. Esse argumento foi utilizado para definição do protocolo do teste experimental realizado nesse trabalho.

Um levantamento referente a fraturas de fêmur, próximo ao quadril, revelou que em uma amostra de 29 pacientes com idade média de 56 anos, faixa de $(21 - 92)$ anos, tratados entre 2003 e 2007, cerca de 10%, 20%, 27%, e 33% tiveram falhas nos implantes em 1, 2, 6 e 12 meses, respectivamente. Essas falhas incluíram, entre outras, fraturas em placas ósseas (STREUBEL, MOUSTOUKAS E OBREMSKEY, 2013).

Outro resultado do monitoramento de cirurgias, onde foram implantadas placas ósseas de compressão, confirma o aparecimento de falhas prematuras durante o período de recuperação dos pacientes. Análises realizadas por um comitê de especialistas concluíram que complicações mecânicas resultaram de erros técnicos de aplicação, como técnica de fixação incorreta e equívocos na escolha do tipo de placa. Essas observações indicaram a necessidade de conhecimento da biomecânica, bem como de um planejamento pré-operatório preciso (SOMMER et al, 2003).

Observa-se na Figura 33 um implante (placa femoral) que sofreu fratura após 7 semanas a partir da cirurgia. Nota-se que as condições de implantação não possibilitaram um bom alinhamento. A superfície inferior do implante, em contato com o osso, ficou sob esforços de compressão, enquanto a superior ficou tracionada. Essa distribuição heterogênea é devido a esforços de flexão sobre o implante e pode ser evidenciada pela folga maior localizada na região tracionada indicada pela seta.

Figura 33 – Fratura prematura depois de 7 semanas de implantação.

Fonte: SOMMER et al, 2003.

As falhas de implantes relatadas até esse ponto são observações de natureza estatística referentes a aspectos de implantação. Levaram em conta o posicionamento dos implantes para estabilização do esqueleto e a ocorrência ou não de fraturas após implantação. Faz-se necessário examinar os aspectos relacionados aos mecanismos que provocaram a fratura do implante, inerentes ao material.

A Figura 34 mostra a seção fraturada de um implante (placa femoral de aço ASTM F138) após 16 dias do início da locomoção assistida do paciente. A trinca iniciou no ponto (1) e, devido às tensões de flexão, propagou por fadiga segundo o padrão das setas (2). Com o crescimento da trinca, as tensões na área não fraturada aumentaram suficientemente para causar uma severa propagação por fadiga, que teve início no ponto (3) e propagou no padrão indicado pelas setas (4). Finalmente, a região delimitada pela linha grossa (5) corresponde à fratura final (PROVERBIO, BONACCORSI, 2001).

O início das fraturas foi consequência da concentração de tensões nos vértices formados com os furos de fixação da placa, bem na posição da fratura (região A) e, ainda, pela presença de uma inclusão não metálica (sílica-alumina) em um desses pontos (1). Esse fato eliminou o tempo normal de iniciação de uma trinca por fadiga, permitindo que a propagação começasse com a locomoção assistida pelo paciente e, sob essas circunstâncias, um meio agressivo (solução contendo cloretos e pH 4), típico no processo de cura e cicatrização causou a propagação, segundo os autores, por corrosão-fadiga (PROVERBIO, BONACCORSI, 2001). Vale ressaltar que os autores desse trabalho não encontraram marcas que evidenciassem o processo de corrosão-fadiga, só havendo evidências de fadiga. No

entanto, como reportado por MARUYAMA et al, 2011, o meio corrosivo causa diminuição da vida em fadiga mesmo sem o aparecimento de marcas de corrosão localizada. Essa observação pode sugerir que sempre que houver um meio potencialmente corrosivo pode-se caracterizar o processo de fadiga como corrosão-fadiga.

Figura 34 – Evolução da fratura de placa óssea femoral de aço inoxidável ASTM F138.

Fonte: Adaptado de PROVERBIO, BONACCORSI, 2001.

A Figura 35 mostra uma placa para implante femoral que fraturou depois de implantada no paciente e foi retirada após 2 anos. Na figura são mostradas (a) a vista de topo com detalhe do furo oblongo próximo da fratura e (b) vista lateral. Nesse caso, houve diferentes tipos de danos, como corrosão em fresta, por pite, iniciação de trincas oriundas desses pites, trincas ramificadas como as oriundas de corrosão sob tensão, e trincas intergranulares. O mecanismo de falha principal alegado pelos autores foi corrosão-fadiga assistida por corrosão em fresta (AMEL-FAZARD, PEIVANDI, YUSOF-SANI, 2007). A análise química revelou que o material usado na confecção do implante tinha desvios consideráveis em relação ao material de referência, ASTM F138, ou seja, teores de cromo e molibdênio menores do que os do aço ASTM F138, sendo estas as causas da diminuição da resistência à corrosão e predominantes para a fratura e outros danos (AMEL-FAZARD, PEIVANDI, YUSOF-SANI, 2007). No caso apresentado, o material utilizado era totalmente inadequado para uso como implante, contendo teor de cromo de 9,997%, molibdênio de 0,096%, além disso, níquel de 1,444% e carbono de 0,113%. O uso de material fora dos padrões gerou todos os mecanismos de falha descritos, que foram evidenciados na análise de falha.

Figura 35 – Placa para implante femoral que fraturou após 2 anos depois de implantada no paciente.

Fonte: adaptado de AMEL-FAZARD, PEIVANDI, YUSOF-SANI, 2007.

Em outros casos de falhas, duas placas para implante femoral foram implantadas, e ambas fraturaram, a primeira após 4 meses, e a segunda após 6 meses. A segunda placa, que foi analisada é mostrada na Figura 36. A causa da falha foi atribuída ao alto teor de fósforo (0,046%). Este causou segregação nos contornos de grão permitindo o aparecimento de uma trinca frágil intergranular que se iniciou no ponto de concentração de tensões e propagou por fadiga (MARCOMANNI et al., 2014). Nesse caso, foi observado que a qualidade das micrografias publicadas não é clara o suficiente para evidenciar segregação nos contornos de grão. Além disso, não foi mostrado de forma contundente a fratura intergranular que teoricamente deu início à trinca de fadiga. O fato relevante é a ocorrência de falhas consecutivas no mesmo paciente causando transtorno, além do tratamento necessário pela ineficácia dos procedimentos. O conhecimento da causa exata da falha é fundamental para eliminação desses problemas.

Figura 36 – Placa femoral fraturada após 6 meses do implante.

Fonte: MARCOMANNI et al., 2014.

Em outro exemplo de falha ocorrida em um implante ortopédico femoral de aço inoxidável 316L trabalhado a frio, Figura 37, foi observado que o mecanismo de falha foi fadiga de alto ciclo, e a trinca iniciou nos pontos de concentração de tensões. Essa observação foi confirmada por análise numérica que indicou que ao caminhar pode-se alcançar a condição de carregamento para falha (GERVAIS et al., 2016). Segundo o tempo de atividade do paciente (2 anos), o número de ciclos até a falha foi cerca de 10^6 ciclos. Levando-se em consideração as propriedades mecânicas do material, a tensão necessária para ruptura nessas condições foi estimada em cerca de 446 MPa ($R=0$). O limite de fadiga para esse material (10^7) foi estimado em 394 MPa ($R=0$) (GERVAIS et al., 2016).

Todos esses estudos consolidam o fato que para evitar que falhas em implantes continuem a ocorrer são necessárias ações de melhoria em todas as partes envolvidas. Médicos devem considerar os esforços biomecânicos devido a problemas de estabilização do esqueleto, principalmente durante a recuperação quando tem início a solicitação mecânica cíclica. Fabricantes devem seguir as especificações de composição química, condição metalúrgica e resistência mecânica, requeridas para os implantes, e melhorar os projetos com base em pesquisas que forneçam dados os mais próximos possíveis para determinação de sua forma e dimensionamento.

Figura 37 – Placa femoral que falhou por fadiga de alto ciclo e imagem de simulação numérica.

Fonte: Adaptado de GERVAIS et al., 2016

2.10 O ensaio de corrosão-fadiga

A norma ASTM F746 é aplicada tanto à corrosão por pite quanto à corrosão em fresta de metais ou ligas usadas na fabricação de implantes médicos. É usada para classificar os materiais em termos de sua resistência à corrosão localizada. Nesse caso, um cilindro do material a ser testado (corpo de prova) montado com um colar de material inerte, para simular uma fresta, é imerso em solução PBS a 37 °C por uma hora para estimar o potencial de corrosão. O ataque por pite ou fresta é então simulado por polarização potencioestática do corpo de prova, para um potencial correspondente a condições mais oxidantes do que o potencial de corrosão. Imediatamente, depois da etapa de estimulação, o potencial é reduzido, o mais rápido possível, para um dos potenciais pré-selecionados como sendo mais severos. Se a liga for susceptível à corrosão localizada no potencial selecionado, a corrente de polarização será mantida em valores relativamente altos, irá flutuar ou aumentar com o tempo. Se houver nova passivação das áreas atacadas localmente, a corrente de polarização cairá continuamente para valores típicos para superfícies passivas. O parâmetro de interesse, ou seja, o potencial crítico de pite, é definido como o maior potencial no qual a superfície do pite se torna passiva após o passo de estimulação.

De acordo com essa norma, a solução utilizada para o teste de corrosão por pite ou em fresta, em materiais para implantes metálicos, é a solução salina tamponada de fosfato, PBS, que é uma solução tamponada e de pH neutro, composta por NaCl (8,0 g/L), KCl (0,2 g/L), Na₂HPO₄.12H₂O (1,15 g/L), e KH₂PO₄ (0,2g/L).

No entanto, como mencionado anteriormente, logo depois do implante, o corpo humano, especificamente a região afetada pelo implante, fica em contato com meio que contém grande número de moléculas biológicas, como proteínas, nesse caso, a albumina, e produtos de fisiologia celular, como espécies que contêm oxigênio reativo, incluindo o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (YU, ADDISON, DAVENPORT, 2015).

Outro fator importante para a atividade eletroquímica dessas regiões é o pH local, uma vez que o meio ao redor de uma ferida, como é o caso de uma cirurgia para colocação de um implante, pode variar, geralmente diminuindo e atingindo valores baixos.

A norma ASTM F382 estabelece os parâmetros para o ensaio de fadiga em placas ósseas. Nesse ensaio, o limite de fadiga é estimado em 10⁶ ciclos para comparação desses componentes. Esses componentes são classificados como dispositivos de fixação temporários para o esqueleto. O motivo é que fraturas e correções de deformidades no

esqueleto são resolvidas em um período de 2 a 3 meses (aproximadamente 150.000 a 250.000 ciclos). Assim, a recomendação de se obter a vida em fadiga para um milhão de ciclos é uma estimativa escolhida arbitrariamente, e que pode ser considerada conservadora, uma vez que nenhuma placa óssea na aplicação clínica normalmente deve ser submetida a 10^6 ciclos de carregamento sob condições de elevada tensão. A frequência máxima sugerida para o ensaio é de 5 Hz e a razão de carregamento de 0,1, o ensaio deve ser conduzido em flexão e não é previsto um meio corrosivo. Pode-se dizer, por essas observações, que ambos os testes, de corrosão e de fadiga, apresentam limitações com relação à aplicação real. No teste de corrosão, a solução não reproduz da melhor forma possível o meio do corpo humano, enquanto no teste de fadiga, o ensaio não leva em consideração o meio. Assim, a proposta de um ensaio de corrosão-fadiga que leve em conta as condições de aplicação do implante em condições mais próximas das reais é necessária para melhoria da qualidade desses componentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material estudado e atividades desenvolvidas

O material usado nesse trabalho foi obtido na forma de barras de aço inoxidável ISO 5832-1 com diâmetro de 15,87 mm na condição solubilizada. O material foi doado pela empresa Villares Metals. Os equipamentos utilizados neste estudo foram disponibilizados pelo Centro Universitário FEI.

O fluxograma na Figura 38 apresenta uma síntese das atividades desenvolvidas neste trabalho.

Figura 38 – Fluxograma das atividades desenvolvidas neste estudo.

Fonte: Autor

3.2 Análise química

A análise química do aço inoxidável estudado foi realizada conforme as normas ASTM E1097 e E1019 por meio de espectrometria de emissão atômica de plasma de corrente contínua (equipamento ICPE-9000, Shimadzu) e técnicas de fusão e combustão (equipamento LECO CS230).

3.3 Análise microestrutural

A análise microestrutural do aço inoxidável deste estudo foi realizada com o objetivo de avaliar as características que podem influenciar o seu comportamento à corrosão-fadiga. De acordo com a norma ASTM E 3 foram cortados três corpos de prova de barras diferentes, todos paralelos ao sentido longitudinal de laminação: um do material conforme recebido, um depois da tração prévia e outro após a compressão prévia. Em seguida, foram embutidos em baquelite a temperatura de 170 °C e pressão de 15 kgf/cm², durante 12 minutos. Na sequência, os corpos de prova foram lixados e polidos em lixadeiras e politrizes rotativas. No polimento para acabamento final foi utilizado pano impregnado com pasta de diamante com 1 µm de granulometria.

A determinação qualitativa das inclusões foi realizada de acordo com a norma ASTM E45 em três amostras de barras diferentes, na condição de recebimento. As amostras foram observadas com 100X de ampliação em microscópio metalográfico óptico Olympus, e a imagem foi comparada com o quadro padrão da norma.

Ataque metalográfico para determinação da microestrutura foi realizado por ataque eletrolítico em solução com 10 % ácido oxálico, a 15 V_{cc} por 60 segundos.

O tamanho de grão no sentido longitudinal e transversal foi medido de acordo com a norma ASTM E 112, método do intercepto médio.

3.4 Medidas de microdureza

A superfície das amostras para medidas de microdureza foi preparada da mesma forma que aquelas para a análise metalográfica, sem uso de ataque eletrolítico. Foram realizadas medições de microdureza Vickers (ASTM E 384) ao longo de toda a área útil dos corpos de prova deformados previamente, bem como do material como recebido. Foram realizadas 5 medidas para cada condição e calculado o valor médio.

Foram realizadas medições em 7 pontos ao longo da extensão previamente deformada da área útil dos corpos de prova de corrosão-fadiga com espaçamento de aproximadamente 0,5 mm entre os pontos, Figura 39 a. A distância em relação à borda do corpo de prova foi de aproximadamente 0,15 mm. Em cada corpo de prova foram realizadas

três medidas. As medidas de microdureza foram obtidas por meio de microidentação em um microdurômetro HMV-2 Shimadzu, utilizando-se uma carga de 4,905 N com tempo de permanência padrão de 10 a 15 s. A Figura 39 b indica a localização das medidas na seção dos corpos de prova.

Figura 39 – Representação esquemática das medições de microdureza (medidas em mm).

Fonte: Autor

3.5 Ensaio de tração monotônico

O ensaio de tração monotônico foi realizado segundo a norma ASTM E8M que se refere ao ensaio de tração de corpos de prova de materiais metálicos a temperatura ambiente. Os corpos de prova de tamanho padrão foram usinados em torno mecânico com as dimensões mostradas na Figura 40. Não são especificadas as dimensões das pegas. Para uso com garras, foi adotado o diâmetro de 15,8 mm e comprimento de 40 mm em cada um dos lados do corpo de prova.

Figura 40 – Corpo de prova para ensaio de tração monotônico utilizado neste estudo (medidas em mm).

Fonte: Adaptado de ASTM E8M e do autor da tese.

O equipamento utilizado neste estudo para os ensaios de tração foi a máquina universal de ensaios MTS 810, capacidade 250kN. Para a medição da deformação foi utilizado um extensômetro para 100% de deformação. O arranjo experimental foi de acordo com a Figura 41. Os corpos de prova foram traçados de 10 mm em 10 mm para medição do alongamento após ruptura com comprimento inicial de 50 mm. Foram realizados três ensaios de tração para obtenção do valor médio das propriedades avaliadas. As velocidades de afastamento entre garras foram de 0,8mm/min no regime elástico e 4mm/min no regime plástico.

Figura 41 – Arranjo experimental para o ensaio de tração monotônico.

Fonte: Autor

3.6 Deformação prévia para ensaio de corrosão-fadiga

Para realização do ensaio de fadiga uniaxial com controle de força foi adotada a norma ASTM E466. Nesse caso, para carregamentos totalmente reversos recomenda-se o corpo de prova de seção circular lenticular, cilíndrico, tipo ampulheta. A norma especifica apenas a proporcionalidade entre as medidas. Assim, seguindo essas recomendações foi especificado o corpo de prova da Figura 42, com dimensões em mm e com tolerância de $\pm 0,2$ mm, exceto para o comprimento, cuja tolerância foi de ± 1 mm.

Os corpos de prova para os ensaios de corrosão-fadiga foram usinados em um torno CNC e, posteriormente tiveram a área útil lixada com lixas de granulometrias #600 e #1200. Em seguida, foram polidos com pano impregnado com pasta de diamante com granulometria de $1\ \mu\text{m}$.

Figura 42 - Corpo de prova para ensaio de corrosão-fadiga (medidas em mm).

Fonte: Autor da tese

Como o objetivo do trabalho foi verificar a influência da deformação plástica uniaxial no comportamento à corrosão-fadiga, foram utilizados corpos de prova deformados à tração, deformados à compressão, além daqueles no estado de fornecimento (como recebido), os quais se encontravam solubilizados.

A deformação prévia foi realizada por meio do ensaio uniaxial de tração e compressão (equipamento MTS 810). Para isso foram adotadas as normas ASTM E8/8M e E9. Como há limitações no ensaio de compressão devido à instabilidade geométrica (flambagem), foi determinado um valor de deformação para o qual o corpo de prova em questão não sofresse desestabilização por meio de ensaios exploratórios. O valor de 15 %

foi escolhido para garantir com segurança a estabilidade geométrica do corpo de prova após a deformação em compressão, prevendo que durante o ensaio de fadiga, o esforço de compressão é aplicado sobre o corpo de prova já deformado.

A Figura 43 mostra o arranjo experimental para deformação prévia dos corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão-fadiga. Foi utilizado um extensômetro diametral e outro axial para estabelecer uma relação entre a deformação do menor diâmetro do corpo de prova e a deformação axial da área útil. Foi medida a tensão de engenharia para provocar a mesma deformação (15%), em tração e em compressão.

Figura 43 – Arranjo experimental para deformação prévia dos corpos de prova.

Fonte: Autor

3.7 Análises de tensão residual e identificação de fases

As análises da tensão residual no sentido longitudinal dos corpos de prova foram realizadas utilizando-se o difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000 (Tubo de Cr), Figura 44. A mesma região superficial indicada na Figura 39 (b) foi posicionada para coincidir com o ponto de incidência do feixe de raios-X. O mesmo arranjo experimental foi utilizado para identificação de fases por difração de raios-X. Foram realizadas nessas regiões medições com o ferritoscópio MP30 de marca Helmut Fischer.

Devido a geometria dos corpos de prova, especificamente o seu comprimento, não foi possível medir a tensão residual no sentido circunferencial.

Figura 44 – Montagem experimental para o ensaio de difração de raios-X.

Fonte: Autor

3.8 Condicionamento prévio referente ao período de recuperação pós-operatório

Logo após a cirurgia de implantação há um período de imobilização do paciente, no qual os implantes não são solicitados mecanicamente. De forma a simular este período, foi realizado um condicionamento prévio dos corpos de prova. Portanto, um período de recuperação de três semanas foi incluído como condicionamento prévio antes da realização dos ensaios de corrosão-fadiga. Esse condicionamento foi realizado por meio da circulação das soluções utilizadas no teste, utilizando uma bomba, apenas na região útil dos corpos de prova (Figura 45), evitando o ataque às regiões não polidas. O objetivo foi permitir o contato entre o material do implante e o meio de ensaio no período de recuperação, quando, teoricamente, não há esforço mecânico aplicado no componente. O fluxo da solução foi estabelecido em regime laminar e, simultaneamente, uma resistência blindada acoplada a um sensor de temperatura de Pt-100 manteve a temperatura da solução em $(37 \pm 1) ^\circ\text{C}$ por meio de um controlador de temperatura. As soluções utilizadas durante o condicionamento prévio, foram as mesmas utilizadas nos ensaios de corrosão-fadiga, especificamente: (1) PBS, 0,9 % em massa de NaCl em água deionizada pH neutro, e (2) SHA (0,9% NaCl; 1% H_2O_2 e 1% Albumina) com pH ajustado para 3 com solução de H_2SO_4 . O pH foi aferido com papel indicador de pH universal (escala 0-14) graduação 1/1 Merck.

A condição das superfícies dos corpos de prova, tanto para a condição solubilizada (superfície polida), quanto aqueles com textura superficial provocada pela deformação plástica de tração ou compressão, realizadas previamente, foi preservada. Antes do uso das soluções de ensaio, os corpos de prova foram limpos com gaze esterilizada embebida com álcool, com movimentos na direção longitudinal, e, em seguida, lavados com água deionizada em ultrassom durante 30 minutos.

Figura 45 – Montagem experimental dos corpos de prova para condicionamento prévio.

Fonte: Autor

3.9 Ensaio de corrosão-fadiga

A Figura 46 mostra o arranjo experimental do ensaio de corrosão-fadiga realizado de acordo com a norma ASTM E466 (equipamento MTS 810). Um tubo foi montado ao redor da área útil do corpo de prova, e vedado por meio de anéis. Esse tubo foi conectado a um tanque onde se localiza o sistema de controle de temperatura (37 ± 1) °C. Uma bomba para recirculação da solução, com vazão ajustável, foi utilizada para obtenção de um fluxo laminar na superfície do corpo de prova. Concomitantemente, foram aplicados esforços cíclicos totalmente reversos com uma frequência de 3 Hz.

A deformação foi monitorada para detectar-se o início da falha. Como a seção transversal é pequena, o aparecimento de trinca detectável visualmente foi adotado como critério de falha.

Figura 46 – Montagem experimental do ensaio de corrosão-fadiga.

Fonte: Autor

Com base na norma ASTM E739, é indicado que para um programa de testes dedicado à pesquisa e desenvolvimento de componentes ou corpos de prova, uma faixa de 33-50% de repetição mínima é adequada. Foi adotado um programa de teste com 50 % de repetição devido ao grande número de ensaios necessários para cobrir as 6 condições propostas. Foram utilizados 4 níveis de carregamento e 8 corpos de prova, sendo que:

$$\%repetição = 100 \left[1 - \left(\frac{T_n}{T_{cdp}} \right) \right] \quad (25)$$

sendo T_n é o número total de diferentes níveis de tensão ou deformação e T_{cdp} é o número total de corpos de prova testados.

O tratamento estatístico prevê o cálculo de duas bandas com 95% de abrangência, uma superior e outra inferior. Nesse trabalho, foi considerado a necessidade de dados para um projeto de implante conservador, sendo estimada apenas a banda inferior, que é o caso mais crítico.

3.10 Análise das fraturas, trincas superficiais, aspectos superficiais e propagação das trincas

As imagens para caracterização das falhas e de aspectos superficiais foram obtidas dos corpos de prova por meio de microscópio estereográfico (Zeiss Stemi 2000-C), microscópio metalográfico óptico Olympus, Microscópio Eletrônico de Varredura (Shimadzu CamScan 3200 LV) e microscópio de força atômica (SPM-9600 Shimadzu). Essas avaliações foram realizadas para identificar o início das falhas por corrosão-fadiga. A observação das superfícies antes e após as falhas dos corpos de prova foram usadas como base para essa avaliação.

As medições da rugosidade superficial foram realizadas no microscópio de força atômica. As seções transversais deformadas plasticamente dos corpos de prova foram cortadas cuidadosamente de modo a retirar um pequeno seguimento, intacto e representativo dessa superfície, onde foram feitas as medições.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química

A comparação entre os resultados da análise química do aço inoxidável usado neste estudo, Tabela 5, com aqueles especificados na Tabela 2, de acordo com a norma ISO 5832-1, permite afirmar que a liga deste estudo se encontra dentro da especificação química, com exceção do teor de fósforo que excedeu 0,009%, sendo que esse desvio está dentro da faixa de erro da determinação experimental. Esses resultados garantem o desempenho proposto para esse aço, onde destaca-se a resistência à corrosão, especificamente a corrosão por pite. Nesse caso, os teores de cromo e molibdênio dentro da faixa especificada são determinantes para a resistência à corrosão por pites (ISO 5832-1, 2007). Outro ponto importante é que a composição química dentro da norma garante que o material permaneça com microestrutura austenítica durante e após o processo de deformação a frio, que é inerente ao processo de fabricação de implantes, assegurando uma estrutura não magnética, portanto, segura para exames médicos de ressonância magnética (WOODS, 2003; KRAUSS, 2005).

Tabela 5 - Resultados de análise química do aço inoxidável ISO 5832-1 (% em massa).

	Elementos (%m/m)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Mo	Cu
Material	0,019	0,28	1,69	17,0	13,7	0,034	<0,001	2,87	0,07
Especificado -				17,0	13,0			2,25	
ISO 5832-1	<0,03	<1,0	<2,0	19,0	15,0	<0,025	<0,01	3,00	<0,5

Fonte: Autor

Optou-se nesse trabalho pela designação ISO 5832-1 que é comumente empregada para biomateriais. No entanto, o material foi fornecido com a designação VI 138, sendo esta similar à ISO 5832-1, segundo o fabricante. A designação ASTM F138 é também similar. Esse aço enquadra-se também na designação AISI 316L, incluindo o teor de fósforo que nesse caso encontra-se dentro da especificação da norma (0,045 máx.).

4.2 Caracterização microestrutural

A observação da superfície polida (sem ataque) do aço na direção longitudinal mostrou inclusões não metálicas, cuja análise revelou inclusões finas do tipo D – Óxido Globular série 1, Figura 47, em (a) é mostrado o padrão de distribuição e os tamanhos das inclusões e em (b), com maior ampliação, é mostrado a imagem obtida com MEV em um

dos corpos de prova fraturados no ensaio de tração, observa-se em melhor detalhe a morfologia das inclusões que são expostas no processo de fratura dúctil. A presença dessas inclusões é compatível com o processo de refusão a vácuo, adotado na fabricação desse aço visando diminuir o nível e tamanho das inclusões.

Um baixo teor de inclusões é importante para a resistência à corrosão do aço inoxidável, pois as interfaces entre estas e a matriz do aço são locais preferenciais para corrosão localizada (YANG, 2007; JAIMES, 2010; MAN, 2018). É importante notar a ausência de inclusões de sulfeto, que são facilmente atacadas em meios contendo cloretos (WANG, AKID, 1996). Essas inclusões têm um papel importante no processo de fratura dúctil. Por meio delas se inicia o crescimento e a coalescência de micro-cavidades. Inclusões grosseiras também servem como pontos de nucleação de trincas de fadiga e podem causar fraturas por clivagem. Assim, o baixo teor de inclusões do aço estudado sugere que a presença destas não deve ser fator determinante no comportamento de corrosão-fadiga, uma vez que o teor destas é o mesmo em todas as condições testadas.

Figura 47 – Inclusões não metálicas presentes no aço estudado, a) tamanho e padrão de distribuição e b) imagem obtida com MEV em um dos corpos de prova fraturados no ensaio de tração.

Fonte: Autor

A análise da superfície do aço na direção longitudinal, após ataque eletrolítico em ácido oxálico a 10 %, revelou a microestrutura austenítica. A Figura 48 mostra a microestrutura de grãos equiaxiais com maclas do aço no estado de recebimento (condição solubilizada), bem como de amostras do aço nas outras duas condições, previamente deformadas por compressão e por tração.

Figura 48 – Micrografia ótica mostrando a microestrutura do aço (a) no estado de recebimento (solubilizadas), (b) deformado previamente à compressão e (c) à tração.

Fonte: Autor

Os grãos dos corpos de prova que sofreram compressão prévia ficaram levemente achatados com tamanho de grão de $10,2 \pm 0,5(\mu\text{m})$, enquanto, os grãos das amostras previamente tracionadas foram levemente alongados com tamanho de grão de $14,2 \pm 1,6(\mu\text{m})$, considerando-se o sentido longitudinal da deformação. Na condição isenta de deformação, solubilizada, o tamanho de grão também na direção longitudinal mediu $12,8 \pm 0,3(\mu\text{m})$. Nota-se que são variações pequenas, difíceis de serem observadas nas micrografias. No sentido transversal, os resultados não mostraram variação, obteve-se na condição solubilizada $11,4 \pm 1,1(\mu\text{m})$, na comprimida $11,6 \pm 0,9(\mu\text{m})$ e na tracionada $11,8 \pm 0,8(\mu\text{m})$.

A observação da superfície dos corpos de prova mostrou homogeneidade da microestrutura, e que a deformação ficou restrita à região útil dos corpos de prova de corrosão-fadiga. O encruamento ocorreu de forma localizada porque esse tipo de corpo de prova apresenta uma seção de menor diâmetro, localizando a tensão e a deformação nessa seção de maior solicitação mecânica. Conforme já relatado, o intuito foi o de verificar o efeito da deformação no comportamento de corrosão-fadiga do aço.

4.3 Medidas de microdureza

A Figura 49 mostra a variação de microdureza provocada pela deformação localizada. A comparação foi feita entre as amostras previamente comprimidas ou tracionadas e as amostras de aço solubilizado. Nota-se o aumento da dureza provocado pelo encruamento na menor seção transversal dos corpos de prova. Essa dureza foi medida em uma faixa de 3 mm, na região de máxima deformação, ou seja, na região de máximo encruamento.

O valor médio obtido nas amostras previamente comprimidas foi de 264 HV_{0,5}, enquanto nas amostras tracionadas previamente foi de 270 HV_{0,5}, praticamente o mesmo valor, considerando-se que na prática não há diferenças, pois, o desvio padrão chegou a 6 HV_{0,5}. Os resultados mostram aumento da dureza das amostras deformadas de aproximadamente 40% em relação ao material na condição solubilizada, o que é coerente com o trabalho a frio realizado resultando no encruamento localizado, tanto com deformação compressiva como com deformação trativa.

Figura 49 – Variação de dureza em função da deformação prévia localizada

Fonte: Autor

4.4 Ensaio de tração

Observam-se na Tabela 6 os resultados do ensaio de tração do aço na condição solubilizada.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas do aço na condição solubilizada, obtidas na direção da laminação.

	Aço	ISO 5832-1 (solubilizado)
E (GPa)	197 ± 1	--
S_e (MPa)	407 ± 3	>190
S_r (MPa)	654 ± 7	490 - 690
A (%)	47 ± 2	>40
RA (%)	77 ± 2	--
H (MPa)	1117 ± 22	--
n	$0,22 \pm 0,01$	--
σ_f	1272 ± 56	--
ε_f	$1,48 \pm 0,10$	--

Fonte: Autor

Comparando-se com a especificação, Tabela 3, o aço enquadra-se na condição recozida, ou seja, de acordo com o especificado para condição de fornecimento do material, especificamente, a condição de solubilização.

As Figuras 50 e 51 mostram baixa dispersão dos resultados, fato que pode ser observado também na Tabela 6, analisando-se os desvios padrões, que foram relativamente baixos. Esse resultado é importante para que todos os corpos de prova apresentem a mesma condição inicial para o processo de deformação plástica prévia e, conseqüentemente, para o ensaio de corrosão-fadiga.

Os resultados mostrados na Figura 51 permitem afirmar que o aço inoxidável utilizado neste estudo possui excelente capacidade de encruamento, pois apresentam altos valores para o coeficiente de resistência ($H = 1117\text{MPa}$) e para o expoente de encruamento ($n = 0,22$) possibilitando assim atingir tensões acima de 800MPa por meio da deformação uniforme uniaxial. Esse requisito é importante para o desempenho do implante, como mostrado na Figura 4, página 15.

Figura 50 – Curvas tensão-deformação obtidas para o aço inoxidável ISO 5832-1 na condição solubilizada.

Fonte: Autor

A caracterização mecânica do aço solubilizado é fundamental para se estabelecer uma base para comparações futuras com outros materiais e condições do aço, pois essas propriedades influenciam o comportamento à fadiga do aço.

Figura 51 – Curvas tensão-deformação plástica para obtenção do coeficiente de resistência e do expoente de encruamento na condição solubilizada do aço ISO 5832-1.

Fonte: Autor

4.5 Deformação prévia de corpos de prova para ensaio de corrosão-fadiga

Na Figura 52 são observados dois exemplos das curvas tensão-deformação verdadeiras obtidas durante o processo de deformação prévia. No quadrante superior direito, a deformação de aproximadamente 15% em tração e sua respectiva tensão verdadeira, de aproximadamente 770 MPa. No quadrante inferior esquerdo, outro exemplo, neste caso de deformação de aproximadamente 15% em compressão e sua respectiva tensão verdadeira, de aproximadamente 786 MPa.

O encruamento produziu aumento no limite de escoamento, uma vez que o novo limite de escoamento, após a pré-deformação, pode ser assumido como o maior valor absoluto de tensão verdadeira alcançado no procedimento de pré-deformação (Figura 52), o que mostra que o material apresentou condição mecânica de resistência compatível com os requisitos da aplicação, isto é, acima de 690 MPa.

Figura 52 - Curvas tensão-deformação verdadeiras obtidas no processo de deformação prévia do aço inoxidável ISO 5832-1.

Fonte: Autor

Os resultados apresentados permitem concluir que os corpos de prova sofreram encruamento durante a deformação plástica prévia, o que elevou a tensão limite de escoamento do material para cerca de 770 MPa.

Outra consequência da deformação foi a alteração da rugosidade superficial. É observada na Figura 53 a alteração da condição superficial dos corpos de prova polidos (a), tracionados previamente (b) e comprimidos previamente (c). Segundo KUBIN e DEVINCRE (1999), durante a deformação plástica as discordâncias movem-se ou são imobilizadas. Quando há movimentação elas não se movem na direção da força, se essa força não estiver na direção de seu plano de escorregamento.

Em um material policristalino cada cristal tem uma orientação própria, as discordâncias em cada cristal se movimentam em seus planos de escorregamento. Esses planos que foram movimentados nos cristais junto à superfície do material geram degraus nessa superfície. Na figura 53 (a) o material foi cortado pelo polimento mecânico, não há degraus, na figura 53 (b) o escorregamento dos planos causou uma intrusão e formou um degrau na superfície, e na figura 53 (c) o escorregamento do plano causou uma extrusão e formou também um degrau na superfície.

Os dados da Tabela 7 mostram como uma superfície polida é alterada por meio da deformação plástica, resultando em uma nova superfície que pode apresentar uma interação diferente com o meio corrosivo em relação à superfície polida, possivelmente, modificando o mecanismo de nucleação das trincas de corrosão-fadiga. Nota-se que um grande aumento na rugosidade foi causado pela pré-deformação plástica, seja por compressão ou tração. Porém, como mostrado na Tabela 7, na deformação plástica por compressão o aumento da rugosidade foi maior (250 ± 28) nm comparado à deformação plástica por tração (110 ± 10) nm.

Tabela 7 – Rugosidade superficial obtida por meio da deformação plástica prévia

Condições	Rugosidade Média (Ra)
Solubilizada e polida mecanicamente	(10 ± 5) nm
Polida mecanicamente e comprimida previamente	(250 ± 28) nm
Polida mecanicamente e tracionada previamente	(110 ± 10) nm

Figura 53 – Aspecto superficial dos corpos de prova polidos, tracionados e comprimidos previamente.

Fonte: Autor

4.6 Tensão residual e identificação de fases

Os valores de tensão residual determinados no sentido longitudinal dos corpos de prova, por meio de difração de raios-X para as amostras nas condições solubilizadas e deformadas plasticamente em tração e compressão são mostradas na Figura 54. Na condição solubilizada o valor estimado foi (-166 ± 8) MPa, e com a aplicação de deformação plástica uniaxial de 15% em compressão, a tensão residual determinada foi (-347 ± 87) MPa, ou seja, mais compressiva, enquanto que com a aplicação da deformação plástica uniaxial de 15 % em tração, a tensão residual foi trativa (284 ± 41) MPa.

Segundo TAKAKUWA e SOYAMA (2015), a tensão residual compressiva diminui a distância interatômica, ao contrário da tensão residual de tração que aumenta essa distância. A menor distância entre os átomos de cromo nas camadas mais externas em resultado da tensão residual compressiva favorece a formação e estabilidade do filme passivo. Dessa forma, é esperado que a tensão residual compressiva cause aumento na resistência à fadiga e na resistência à corrosão do material.

Figura 54 – Distribuição da tensão residual em função das condições do aço inoxidável ISO 5832-1.

Fonte: Autor

Na Figura 55 é mostrado o difratograma de um corpo de prova na condição de deformação plástica uniaxial de 15% em compressão. Nota-se que não houve formação de martensita induzida por deformação.

Figura 55 – Difratoograma de raios-X de corpo de prova do aço ISO 58432-1 submetido a deformação plástica uniaxial de 15% em compressão.

Fonte: Autor.

As medições realizadas com o ferritoscópio não indicaram ferromagnetismo, apresentando leitura igual a zero para os corpos de prova em todas as três condições estudadas.

De acordo com TANDON, PATIL e RATHOD (2018), mesmo com 15% de deformação plástica, o aço inoxidável 316L forma cerca de 3% de martensita induzida por deformação. Isso poderia diminuir a resistência à corrosão, pois a taxa de corrosão aumenta com o teor de martensita induzida por deformação (α'), que é anódica em relação à fase austenita (γ). No entanto, no trabalho os autores não citaram a temperatura utilizada no trabalho a frio, que é um parâmetro importante no processo de formação da martensita induzida por deformação.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que não ocorreu formação de martensita induzida por deformação nas condições de temperatura (20 °C) e grau de trabalho a frio (15%) utilizados nesse trabalho.

4.7 Ensaio de corrosão-fadiga

O efeito da deformação plástica a frio no ensaio de corrosão-fadiga em solução PBS é mostrado na Figura 56 em que a amplitude de tensões é apresentada em função do número de ciclos para a falha. Ocorreu aumento significativo na vida em fadiga dos corpos de prova previamente deformados em relação aos corpos de prova na condição solubilizada e polidos mecanicamente (SPC). Adotando uma estimativa de vida de 300.000 ciclos para comparação, os corpos de prova polidos mecanicamente e pré-deformados em compressão

(PPUC) apresentaram resistência em corrosão-fadiga 25% maior, enquanto os polidos e pré-deformados em tração (PPUT) mostraram aumento de 30% em relação aos solubilizados.

Efeito similar de aumento da resistência em corrosão-fadiga foi observado na solução SHA, Figura 57. Nesse caso, tanto a condição PPUC como a PPUT apresentaram aumento em torno de 35% na resistência em corrosão-fadiga comparadas com a condição SPC.

Figura 56 – Curvas amplitude de tensão-número de ciclos até a falha dos corpos de prova do aço ISO 5832-1 nas condições solubilizada e polidos (SPC), polidos e pré-deformados em compressão (PPUC), polidos e pré-deformados em tração (PPUT), obtidas em solução PBS.

Fonte: Autor

O trabalho a frio aumenta a resistência à fadiga do material estudado quando a variação de deformação é predominantemente elástica (MISRA et al., 2013). Como nesse trabalho, as variações de tensões impostas nos ensaios de fadiga tiveram o objetivo de causar deformações predominantemente elásticas, o resultado do trabalho a frio na vida de corrosão-fadiga do material estudado é coerente e esperado.

Figura 57 – Curvas amplitude de tensão-número de ciclos até a falha dos corpos de prova do aço ISO 5832-1 nas condições solubilizada e polidos (SPC), polidos e pré-deformados em compressão (PPUC), polidos e pré-deformados em tração (PPUT), obtidas em solução SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Fonte: Autor

Analisando esse efeito apenas do ponto de vista da resistência à fadiga, pode-se supor que a deformação a frio gerando o encruamento, aumenta a dureza e o limite de escoamento e, conseqüentemente, a resistência em fadiga, por dificultar o início dos mecanismos de deformação plástica que geram os danos de fadiga.

Segundo a literatura, TALHA et al. (2014) e MULEY et al. (2016), o trabalho a frio tem efeito benéfico na resistência à corrosão, o que foi associado a aumento nos pontos de nucleação de pites e redução na profundidade dos pites em materiais encruados. No entanto, os autores citados não levaram em consideração o efeito na rugosidade causado pela deformação plástica, pois os corpos de prova foram polidos depois do encruamento, diferentemente do presente trabalho, em que a rugosidade provocada pela deformação plástica foi mantida no ensaio de corrosão-fadiga. Esse tipo de condição não foi encontrada na literatura.

De acordo com TANHAEI, GHEISARI e ZAREE (2018), a deformação plástica afeta também a propriedade do filme passivo aumentando sua resistência à corrosão. Isso é atribuído ao aumento da densidade de contornos de grãos de baixo ângulo e discordâncias. Uma alta densidade de defeitos pode promover a difusão do Cr para a superfície, aumentando o enriquecimento em cromo do filme passivo e a resistência à corrosão do aço. Os autores citados mencionaram trabalhos onde FU et al. (2008) e CHEN et al. (2016) obtiveram resultados contrários em relação ao deles, ou seja, mesmo com filme passivo mais estável, a desordem atômica causada pelo aumento no número de defeitos diminui a resistência do filme passivo ao ataque do meio corrosivo. Assim, os pites podem ocorrer em menores potenciais.

No presente trabalho, como evidenciado na Figura 57, considerando, para comparação, uma vida de 300.000 ciclos, o aumento da resistência à corrosão-fadiga foi de 35% com o uso da solução SHA em relação aos corpos de prova na condição solubilizada e polida. Com o uso da solução PBS, esse aumento foi menor, Figura 56 (30%), possivelmente, em função do aumento da resistência à corrosão por meio da deformação plástica.

Foram observados efeitos diferentes nas duas soluções utilizadas neste estudo, solução SHA e solução PBS. De forma a investigar efeitos da solução na corrosão-fadiga foram comparados os resultados dos corpos de prova nas mesmas condições para as duas soluções. Na Figura 58 são mostrados os resultados para a condição solubilizada e polida mecanicamente (SPC). A diminuição do expoente de resistência à fadiga b , no caso do uso da solução SHA, indica ação do meio corrosivo. Nota-se que com a diminuição da tensão há tendência a um número de ciclos até a falha cada vez menor, comparando-se com a solução PBS. Esse resultado é explicado pela maior corrosividade da solução SHA e, conseqüentemente, pelo efeito da corrosão no aparecimento e progressão da falha no processo de corrosão-fadiga. Para 300.000 ciclos a diminuição da vida em corrosão-fadiga foi de 11%.

Figura 58 – Curvas de variação de tensão-número de ciclos para o aço ISO 5832-1 na condição solubilizado e polido mecanicamente obtidas nas soluções PBS e SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Fonte: Autor

Na Figura 59 são apresentados os resultados para a condição polida mecanicamente e pré-deformada em tração (PPUT). Da mesma maneira que para o material solubilizado, nota-se a diminuição do expoente de resistência à fadiga b com o uso da solução SHA. Para 300.000 ciclos a queda na resistência em corrosão-fadiga foi de 8,6%, um pouco menor comparado com a condição SPC, indicando menor influência da corrosão na condição PPUT. No entanto, essa seria uma diferença relevante? Calculando-se a dispersão da estimativa da vida em fadiga para 300.000 ciclos, de acordo com a norma ASTM E739, obtém-se $\pm 2,8\%$ para a condição PPUT – PBS e $\pm 3,3\%$ para condição PPUT – SHA. Assim, no pior caso teríamos uma dispersão de 6,1% que é menor que a diferença encontrada de 8,6%, fato que corrobora a afirmação de uma pequena influência na resistência à corrosão-fadiga nessa condição.

Figura 59 – Curvas de variação de tensão-número de ciclos dos corpos de provas do aço ISO 5832-1 na condição polidos mecanicamente e pré-deformados em tração (PPUT) nas soluções PBS e SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Fonte: Autor

Na Figura 60 é apresentada a condição polida mecanicamente e pré-deformada em compressão (PPUC). Para 300.000 ciclos a queda na resistência em corrosão-fadiga foi de 2%, inferior e sem relevância estatística quando comparado com as outras duas condições, SPC e PPUT, indicando menor influência da corrosão na condição PPUC. Nota-se a diminuição do expoente de resistência à fadiga b em todas as condições testadas com a solução SHA.

Para facilitar a comparação é mostrada na Tabela 8 a variação do expoente de resistência à fadiga b . Nas três condições testadas (SPC, PPUT e PPUC) o expoente diminuiu com o uso da solução SHA, comparado ao uso da solução PBS. A maior redução ocorreu para a condição PPUT (-0,040), para as condições SPC e PPUC a diminuição foi de -0,028 e -0,014, respectivamente. Isso indica que a condição de polimento mecânico e pré-deformação em compressão são as mais resistentes à corrosão-fadiga com o uso da solução SHA.

Figura 60 – Curvas de variação de tensão-número de ciclos dos corpos de prova na condição polida mecanicamente e pré-deformada em compressão (PPUC) obtidas nas soluções PBS e SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Fonte: Autor

Tabela 8 – Comparação do expoente de resistência à fadiga para todas as condições testadas no ensaio de corrosão-fadiga deste estudo.

Condição	b_1 – Solução PBS	b_2 – Solução SHA	$b_2 - b_1$
SPC	-0,055	-0,083	-0,028
PPUC	-0,061	-0,075	-0,014
PPUT	-0,059	-0,099	-0,040
Variação na mesma solução	-0,006	-0,024	--

Fonte: Autor

A comparação dos expoentes de resistência a fadiga em uma mesma solução, mostra que no caso da solução PBS a variação foi pequena (-0,006); no entanto, foi observada tendência de maior agressividade do meio para os corpos de prova na condição SPC em relação aos corpos de prova nas condições PPUC e PPUT, pois nessas condições, b tende a ser menor, -0,061 e -0,059, respectivamente, em relação ao b do corpo de prova SPC (-0,055).

A variação do expoente de resistência à fadiga na solução SHA foi maior do que na solução PBS (-0,024) o que mostra o efeito da corrosividade da primeira solução na resistência à corrosão-fadiga dos corpos de prova PPUT, ($b = -0,099$). Os corpos de prova na condição PPUC e solução SHA mostraram maior resistência à corrosão-fadiga, ($b = -0,075$), sugerindo que para a pré-deformação plástica compressiva o mecanismo de falha é retardado em relação à condição de deformação plástica trativa.

Foi observado que a influência da condição de pré-tratamento (trativa e compressiva) variou com a solução usada no teste. Na solução PBS, os corpos de prova PPUC mostraram menor resistência à corrosão-fadiga do que os corpos de prova PPUT, na solução SHA os corpos de prova PPUC apresentaram maior resistência à corrosão-fadiga do que os corpos de prova PPUT. Segundo XIE, NING e SUN (2016); LAY, HUANG e BUISING (2016) e BARRIUSO et al. (2014), o aumento da rugosidade diminui a vida em fadiga em relação à condição polida. Uma vez que os corpos de prova PPUC apresentaram maior rugosidade superficial (250 ± 28 nm) em relação à condição PPUT (110 ± 10 nm), considera-se que na solução PBS o fator rugosidade predominou sobre a corrosividade do meio, o que é explicado pela baixa agressividade do meio PBS. Na solução SHA, todavia, aparentemente o efeito da corrosividade do meio predominou sobre a rugosidade e os corpos de prova PPUC mostraram maior resistência à corrosão-fadiga em relação aos corpos de prova PPUT.

Uma maior rugosidade superficial nas amostras PPUC significa degraus mais salientes gerados pelos planos de escorregamento provocados pela pré-deformação plástica, que afloraram à superfície. Essa condição provoca maiores concentrações de tensão e de deformação plástica devido ao carregamento cíclico nos pontos preferenciais. Estes formarão as bandas persistentes de escorregamento, que por sua vez, facilitadas pelo contato com o meio corrosivo (solução PBS) abreviam o início da trinca. Segundo CAHN e HAASEN (1996), essa facilidade ocorre pela quimissorção das espécies que compõem esse meio ou pelo óxido formado dificultando o movimento em função da reversão do carregamento cíclico. Assim, partindo-se de uma maior rugosidade superficial antecipa-se a falha por corrosão-fadiga.

Na solução mais corrosiva usada neste estudo (SHA) os resultados mostraram coerência com os obtidos por TAKAKUWA e SOYAMA (2015). A deformação plástica compressiva (PPUC) gerou tensão residual compressiva (-347 MPa), o que resultou no aumento da resistência à corrosão-fadiga. A explicação para este efeito é que a redução do

espaçamento interatômico oriundo da tensão residual compressiva favoreceu o crescimento e a estabilidade do filme passivo. Dessa forma, a tensão residual compressiva aumentaria não somente a resistência a fadiga, mas também a resistência à corrosão.

Segundo TANDON, PATIL e RATHOD (2018) a densidade de defeitos (densidade de discordâncias) no filme passivo é influenciada pelos defeitos no substrato metálico provocado por trabalho a frio de redução da espessura. Assim, essa pré-deformação, ao aumentar a quantidade de defeitos no substrato metálico, resultaria em um filme passivo com mais defeitos e, conseqüentemente, menor resistência à corrosão em relação ao mesmo material não deformado.

Duas hipóteses são propostas para explicar o pior desempenho da pré-deformação trativa (PPUT) em relação à compressiva (PPUC) na solução SHA. A primeira considera que a presença da tensão residual trativa medida nessa condição (284 MPa), causaria aumento do espaçamento interatômico, simultaneamente, com a introdução de defeitos no material o que resultaria em um filme de óxido mais defeituoso. A segunda hipótese é que nas amostras previamente tracionadas, a interface entre a matriz e as inclusões são mais comprometidas do que nas submetidas à compressão, o que aumentaria a susceptibilidade dessas regiões à nucleação de pites de corrosão, conforme foi proposto por RAMIREZ A., RAMIREZ C. e COSTA I. (2013) para o processo de deformação plástica por laminação em um aço inoxidável semelhante ao estudado nesse trabalho. Todavia, resta a dúvida se este efeito poderia ocorrer no caso da deformação plástica uniaxial.

Uma vez que o material estudado neste trabalho apresenta baixo teor de inclusões, acredita-se que o mecanismo proposto a seguir (Figura 61), é intrínseco ao material e de menor importância em relação aos demais mecanismos de corrosão-fadiga já comentados.

A Figura 61 ilustra esquematicamente em a) o comportamento da interface de uma inclusão em deformação plástica sob compressão, e em b), o comportamento dessa interface em deformação plástica sob tração.

Para a deformação plástica em compressão há tendência de abertura da interface, Figura 61 (a), onde nesse caso, a interface fica em posição mais favorável ao carregamento cíclico, pois é a trinca tenderia a aparecer em uma região do material que apresenta tensão residual compressiva, ou seja, menos susceptível à corrosão e à abertura da trinca de fadiga. No entanto, na deformação plástica em tração há tendência de abertura da interface na

direção menos favorável ao carregamento cíclico, pois a tensão residual seria trativa, e mais propensa à corrosão e à abertura da trinca de fadiga. Esse fenômeno pode potencializar o ataque à interface aberta da inclusão com a matriz, tornando as amostras pré-deformadas em tração mais susceptíveis à corrosão e à fadiga.

Figura 61 – Representação esquemática das interfaces entre inclusão e matriz dependendo da deformação plástica.

Fonte: Autor

4.8 Análise das fraturas, trincas superficiais, aspectos superficiais e propagação das trincas

Foram realizadas análises fractográficas em corpos de prova que permaneceram mais tempo durante o ensaio de corrosão-fadiga em contato com a solução PBS para todas as condições. A Figura 62 mostra a fratura do corpo de prova previamente tracionado, o qual suportou 199.912 ciclos (18,5 horas sob amplitude de tensão de 425 MPa). Nota-se que a fratura provocada por fadiga apresenta aspecto macrográfico frágil. Não há evidências de ataque corrosivo, como pites de corrosão, e da parte inferior para superior tem-se, em sequência, o início da trinca, propagação da trinca e fratura final, de aspecto dúctil.

Figura 62 – Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga tracionado previamente após 199.912 ciclos em solução PBS.

Fonte: Autor

Analogamente, a análise das fraturas dos corpos de prova previamente comprimidos com 151.037 ciclos (14 horas sob amplitude de tensão de 425 MPa) e no estado de fornecimento (solubilizado) com 474.736 ciclos (44 horas sob amplitude de tensão de 325 MPa), Figuras 63 e 64, respectivamente, mostraram que estes seguiram o mesmo mecanismo de falha. Essas observações não permitem a compreensão sobre como a solução PBS acelera

a falha por fadiga. No entanto, a interação com o meio corrosivo causa a diminuição da vida em fadiga, mesmo sem a identificação de ataques localizados tais como os pites de corrosão.

Figura 63 – Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga comprimido previamente após 151.037 ciclos em solução PBS.

Figura 64 – Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga no estado de fornecimento (solubilizado) após 474.736 ciclos em solução PBS.

Fonte: Autor

A Figura 65 apresenta um corpo de prova (PPUC) submetido ao ensaio de corrosão-fadiga que falhou com 81.088 ciclos (7,5 horas sob amplitude de tensão de 425 MPa) na solução SHA. A fractografia mostrou claramente que a falha se iniciou em um pite de corrosão e se propagou por fadiga. A medição das dimensões desse pite foi feita por meio do sistema de análise de imagem de MEV, sendo determinadas a profundidade de 46 μm a largura de 104 μm , aproximadamente.

Figura 65 – Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga comprimido previamente após 81.088 ciclos em solução SHA (0,9% NaCl; 1% H_2O_2 E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Os corpos de prova previamente tracionados e no estado de fornecimento também apresentaram sinais de corrosão localizada sob a ação da solução SHA. Esses sinais podem ser evidenciados pelas imagens das superfícies dos corpos de prova próximos à fratura principal. É observado na Figura 66 (a) e (b) a presença de trincas e pites de corrosão no corpo de prova previamente tracionado e com 106.346 ciclos (9,8 horas sob amplitude de tensão de 425MPa) e no corpo de prova no estado de fornecimento e com 126.267 ciclos (11,7 horas sob amplitude de tensão de 325MPa), respectivamente.

Figura 66 - a) Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga previamente tracionado, após 106.346 ciclos na solução SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3). b) Fratura do corpo de prova de corrosão-fadiga no estado de fornecimento (solubilizado), após 126.267 ciclos na solução SHA.

Fonte: Autor

Na Figura 67 são apresentados dados reportados na literatura por AHMED et al., (2014) obtidos em solução de Ringer e comparados com os de corpos de prova deste estudo na condição solubilizada e polida mecanicamente (SPC) ensaiados em solução PBS. É observada redução de aproximadamente 21% da vida em corrosão-fadiga no meio corrosivo comparado ao mesmo ensaio conduzido em ar. As análises fractográficas não indicaram sinais de corrosão localizada, apesar da diminuição da resistência à corrosão-fadiga no meio corrosivo. Houve sobreposição aproximada das curvas testadas em solução PBS e de Ringer, com exceção do expoente de resistência à fadiga, menor no presente trabalho, observado pelo declínio mais acentuado da curva. Tal diferença pode ser atribuída à frequência de ensaio, sendo que nesse trabalho foi de 3 Hz, enquanto no trabalho de AHMED et al., (2014), foi de 20 Hz. Essa observação é compatível com a hipótese de diminuição da resistência em fadiga com o aumento do tempo em contato com o meio, durante a solicitação cíclica.

Figura 67 – Comparação entre os resultados de corrosão-fadiga na condição solubilizada e em solução PBS do presente trabalho com resultados da literatura em solução de Ringer.

Fonte: Autor.

O efeito do meio corrosivo (3% NaCl) em amostras encruadas e em condições próximas das utilizadas nesse trabalho (PUCHI-CABRERA, 2009) é mostrado na Figura 68. Comparando os resultados da literatura com os deste trabalho para as condições PPUT e PPUC testadas em solução PBS, observa-se que os resultados são próximos. A maior vida em fadiga ocorreu em ar, e, com uso do meio corrosivo, ocorreu declínio do expoente de resistência à fadiga, o qual, foi próximo daquele encontrado no presente trabalho. Embora nesse trabalho não tenham sido realizados ensaios ao ar, no entanto, dados da literatura, PUCHI-CABRERA (2009), indicam excelente correlação com os resultados do presente trabalho para as condições testadas em solução PBS. A maior resistência em fadiga apresentada nos resultados da literatura pode ser devido à maior frequência de ensaio utilizada no trabalho reportado (50 Hz) e ao uso da temperatura ambiente (23 °C), uma vez que esses parâmetros resultam em menor efeito da corrosão em função do menor tempo de contato com a solução de teste e, também, pela menor temperatura usada no trabalho da literatura.

A corrosão localizada não é o único fator que antecipa a falha de corrosão-fadiga. A deformação elástica cíclica que quebra o filme óxido superficial em cada ciclo de

carregamento, também reduz a vida em corrosão-fadiga. Segundo NOVÝ et al., (2013) esse efeito produz rugosidade de maneira localizada gerando pontos de concentração de tensão (defeitos localizados) que podem iniciar a trinca de corrosão-fadiga.

Figura 68 – Comparação entre os resultados de corrosão-fadiga deste estudo em solução PBS com resultados da literatura de materiais na condição encruada.

Fonte: Autor.

A falha à fadiga é oriunda das bandas de escorregamento persistentes (PSBs) que produzem extrusões e intrusões, onde, a partir de uma intrusão, a trinca nucleia e se propaga. Nesses pontos, há deformação plástica localizada. É importante destacar que esse mecanismo sempre ocorrerá. Em presença de pites de corrosão, a concentração de tensão no fundo do pite causa deformação plástica localizada, que por sua vez provoca as PSBs. Mesmo na ausência do pite, quando a rugosidade ocorre, resultados das consecutivas quebras do filme passivo, da mesma forma, os pontos mais afetados por esse fenômeno causarão deformação plástica localizada e, conseqüentemente, PSBs.

Segundo CAHN, HAASEN (1996); SURESH (1998); KUBIN, ESTRIN (1988); KUBIN, DEVINCRE (1999) e BOLTON, REDINGTON (1983) se o teste de fadiga ocorre no vácuo, o escorregamento entre os planos durante o ciclo de carregamento produz degraus na superfície. Durante o ciclo de descarregamento ou compressão, estes degraus são

revertidos pelo carregamento reverso criando primariamente uma rugosidade superficial aleatória. Esse processo contínuo produz uma intrusão em uma banda de escorregamento persistente (PSB) que inicia a falha de fadiga. Em um meio agressivo ou no ar, a adsorção de espécies químicas, ou formação de um filme de óxido, em um novo degrau formado pelo escorregamento, torna a reversão mais difícil no mesmo plano de escorregamento. Assim, meios corrosivos promovem um mecanismo de aumento da rugosidade superficial e o transporte de espécies para dentro das intrusões localizadas nas PSBs que facilitam o início da trinca. Isso explica o decaimento da resistência à fadiga em soluções corrosivas mesmo na ausência de corrosão localizada.

Foi evidenciado o aumento da rugosidade superficial nos corpos de prova pré-deformados plasticamente, resultado dos degraus de escorregamento que afloraram na superfície nesse processo de deformação. Além disso, na condição pré-deformada em compressão (PPUC) a resistência à corrosão-fadiga com a solução PBS foi menor (de acordo com a figura 56, pág. 84, o encruamento causou 25% de aumento na resistência à corrosão-fadiga para essa condição comparado com a condição PPUT que teve um aumento de 30 % na resistência à corrosão-fadiga, ambos em relação a condição SPC) e sua rugosidade foi maior (250 ± 28 nm), comparado com a condição PPUT (110 ± 10 nm), fato que corrobora esse mecanismo, segundo o qual, o meio dificulta a reversão dos planos de escorregamento abreviando a falha por corrosão-fadiga, pois na condição PPUC os degraus são mais salientes devido a uma maior rugosidade superficial medida na superfície deformada dos corpos de prova.

Com o uso da solução SHA foi verificada alteração no processo de aparecimento da falha. Essa alteração está relacionada com o processo de corrosão localizada, nesse caso, a formação de pites de corrosão. Foi reportado na literatura, GUERCHAIS et al. (2015); GHERCHAIS, MOREL, SAINTIER (2017), que defeitos diminuem a vida em fadiga do material. GUERCHAIS et al. (2015) obtiveram resultados que indicaram que no caso de um aço 316L com 346 MPa de limite de escoamento, defeitos hemisféricos de aproximadamente 95 μ m de diâmetro reduzem a tensão limite de fadiga em aproximadamente 9%. Esses ensaios de fadiga foram realizados em ar e completamente reversos.

Segundo MURAKAMI (2002) é possível estimar, por meio da Equação 24, pág. 50, a partir de qual tamanho um defeito/pite hemisférico começa a reduzir a tensão limite de fadiga. Esses valores foram calculados para os resultados obtidos com a solução PBS, segundo uma estimativa de vida de 300.000 ciclos, e os resultados são mostrados na Tabela

9. Nota-se que pites hemisféricos com tamanhos a partir de aproximadamente 4 μm (condição PPUT), e 6 μm (condições SPC e PPUC) podem ser predominantes para antecipar o aparecimento da trinca de corrosão-fadiga para uma estimativa de vida de 300.000 ciclos, caso em que os corpos de prova estariam submetidos as tensões estimadas de 322, 420, e 399 MPa para as condições SPC, PPUT e PPUC, respectivamente.

Tabela 9 – Estimativa do tamanho mínimo de defeito na forma de pite hemisférico para influenciar o aparecimento da trinca e diminuir o limite de resistência à corrosão-fadiga.

Condição	Amplitude de tensão (vida de 300.000 ciclos) (MPa)	Diâmetro do pite (μm)
Solubilizado PBS (SPC)	321,8	5,78
Tração prévia PBS (PPUT)	419,6	4,07
Compressão prévia PBS (PPUC)	399,1	5,94

Fonte: Autor

Assim, como evidenciado nesse trabalho (Figuras 63 e 64), os pites foram responsáveis pelo decaimento da vida em corrosão-fadiga que ocorreu com o uso da solução SHA. Nessa solução, a forma do ataque no processo de corrosão-fadiga foi a corrosão por pite, que causou diminuição da tensão limite de fadiga, sendo que esse tipo de corrosão é a mais prejudicial para os implantes, pois remove massa de maneira localizada, produzindo pontos de concentração de tensão que abreviam a nucleação da trinca. No entanto, a exposição à solução SHA não resultou em pites de corrosão no condicionamento prévio de três semanas; dessa forma, acredita-se que o carregamento cíclico foi o principal fator para o aparecimento dos pites de corrosão, pois, segundo GUAN et al. (2015) a tensão cíclica abaixo do limite de escoamento não tem efeito aparente na taxa de aparecimento de pites metaestáveis, ocorrendo pouca diferença em relação ao comportamento estático. No entanto, acima do limite de escoamento, ocorre aumento no aparecimento de pites metaestáveis. Considerando-se que durante o processo de fadiga inicialmente ocorrem as PSBs, desenvolvidas por processo de deformação plástica localizada (tensão acima do limite de escoamento), esses pontos são preferenciais para a formação de pites de corrosão. Assim, na presença do carregamento cíclico, em um certo instante da vida em fadiga, pontos oriundos das PSBs, nos quais a nucleação da trinca é iminente, dão origem à formação do pite devido às condições de concentração de tensão e deformação plástica localizada. O pite, por sua vez, se desenvolverá até um determinado tamanho crítico causando a nucleação da trinca.

Esse tamanho crítico de pite é aquele que causa um declínio na resistência à fadiga em função da concentração de tensões que se forma no ponto onde ele ocorre. Os pites encontrados nas análises das falhas são maiores do que os calculados e mencionados na Tabela 9 (aproximadamente 100 μm para a condição PPUC), o motivo para isso é que o pite contínuo crescendo enquanto a trinca se propaga até um tamanho que possa ser detectado durante o ensaio de corrosão-fadiga, momento esse considerado como a falha do corpo de prova. Assim, não é possível fazer estimativas para comparação entre a queda da resistência à fadiga com os tamanhos de pites evidenciados nas análises das falhas.

Uma questão importante é a causa da ausência do desenvolvimento dos pites de corrosão na solução PBS. A hipótese proposta é a da baixa corrosividade da solução PBS. A forte contribuição de corrosividade da solução SHA seria a causa do desenvolvimento dos pites. De acordo com SARMIENTO, MUÑOZ e DURAN (2016), a diminuição do pH favorece a ativação da formação de produtos de corrosão, apesar do filme passivo. Pesquisas recentes realizadas por XU et al. (2018) relatam que a combinação de H_2O_2 e albumina causam concentração de metais dissolvidos ainda maior que a soma do efeito dos dois compostos de forma isolada. Isso significa que o H_2O_2 e a albumina exercem efeito sinérgico deletério na corrosão do aço inoxidável. Essas condições estão presentes na solução SHA, e em conjunto com o carregamento cíclico, alteram o processo de início da falha para corrosão por pites, e subsequente aparecimento das trincas de fadiga a partir desses pites, reduzindo a tensão limite de corrosão-fadiga em função do uso da solução SHA.

Como ambas as soluções têm a mesma concentração de cloretos (0,9%), o efeito da albumina mais o H_2O_2 e a diminuição do pH são os fatores que causaram o aumento da corrosividade da solução SHA.

4.9 Tratamento estatístico e considerações para aplicação dos dados de corrosão-fadiga

Os resultados dos ensaios de fadiga geralmente apresentam grande dispersão; quanto menor a tensão de ensaio e maior o número de ciclos até a falha, maior tende a ser essa dispersão. Nesse trabalho foram utilizados níveis de tensão para que as falhas ocorressem até no máximo de 300.000 ciclos. Devido à dispersão, a faixa obtida foi entre 1.000.000 de ciclos com o uso da solução PBS até aproximadamente 170.000 com o uso da solução SHA. As comparações realizadas até o momento foram com os dados originais do

ensaio, sem considerar o tratamento estatístico, extrapolando-se para 300.000 ciclos no caso dos programas de ensaio que não atingiram esse número de ciclos para falha, nesses casos foram utilizadas as curvas de tendência, e, como são valores mais próximos dos intervalos investigados, acredita-se que há uma boa base de comparação.

O tratamento estatístico previsto na norma ASTM E739 prevê o estabelecimento de uma faixa de 95% de confiabilidade para abranger as dispersões no intervalo de vida investigado no programa de ensaios de fadiga. Aplicando-se esse tratamento, foram obtidos os gráficos das Figuras 69 e 70. Nestas figuras foram traçadas as faixas menores para englobar a dispersão dos dados, faixa essa favorável a segurança no dimensionamento do implante, uma vez que busca incluir os resultados mais baixos de vida em corrosão-fadiga.

São mostrados na Figura 69 os marcadores referentes aos pontos obtidos nos ensaios realizados com a solução PBS, e as curvas de tendência para faixa menor, englobando a totalidade da dispersão, ou seja, nenhum ponto ficou abaixo das curvas calculadas.

No caso das amostras testadas com a solução SHA (Figura 70), as curvas de tendência calculadas não tiveram abrangência total, indicando uma maior dispersão, provavelmente em função da natureza estocástica da corrosão localizada.

Considerando-se uma locomoção diária de 6 horas por um período de 4 meses, condição essa extraída da Tabela 1, nesse caso o paciente realizaria aproximadamente 1.300.000 ciclos. Realizando uma extrapolação para essa vida em fadiga, são encontrados os valores numéricos anotados nas Figuras 69 e 70 e resumidos na Tabela 9.

Figura 69 – Resultados de corrosão-fadiga, faixa menor, calculados para todas as condições em solução PBS.

Fonte: Autor

No entanto, esse tipo de extrapolação é uma estimativa para efeito de comparação, pois como a amplitude de tensão cíclica encontra-se fora da faixa pesquisada, podem ocorrer mudanças nos coeficientes e expoentes de resistência à fadiga em função da corrosividade das soluções. Assim, os valores encontrados seriam ainda menores, ou ainda, baixos valores de amplitude de tensão podem influenciar de forma positiva o comportamento à corrosão-fadiga no caso da solução SHA. Isso ocorre, pois, o aparecimento de pites de corrosão tem relação com o nível de tensão utilizado, o que pode manter ou melhorar essa estimativa. No caso do uso da solução PBS, por não ter ocorrido corrosão localizada visível, essa estimativa deve ser mais aproximada.

Figura 70 – Resultados de corrosão-fadiga, faixa menor, calculados para todas as condições em solução SHA (0,9% NaCl; 1% H₂O₂ E 1% albumina com pH ajustado para 3).

Fonte: Autor

Desconsiderando a tensão média atuante, uma vez que as condições de estabilização do esqueleto podem influenciar nesse valor, é observado na Tabela 10 que é extremamente importante o trabalho a frio no processo de fabricação dos implantes, pois há aumento significativo da tensão limite de fadiga com esse encruamento.

O maior efeito de um meio corrosivo agressivo é na condição previamente tracionado PPUT, para as condições impostas, a amplitude de tensão foi reduzida em 45 MPa. Analogamente, na condição previamente comprimido PPUC, há menor efeito, observando que a tensão foi reduzida em 14 MPa.

Tabela 10 – Amplitude de tensão para estimativa de vida de 1.300.000 ciclos.

Condição	Amplitude de tensão (MPa)	Variação da amplitude de tensão (MPa)
Solubilizado PBS	288	36
Solubilizado SHA	252	
Tração prévia PBS	376	45
Tração prévia SHA	331	
Compressão prévia PBS	356	14
Compressão prévia SHA	342	

Fonte: Autor

Finalmente, as equações de Basquin tratadas estatisticamente para corresponder à banda menor com 95% de confiança e condições estudadas nesse trabalho são:

SPC – PBS

$$\sigma_a = 635,99 (2N_f)^{-0,054} \quad (26)$$

PPUT – PBS

$$\sigma_a = 883,63 (2N_f)^{-0,058} \quad (27)$$

PPUC – PBS

$$\sigma_a = 888,54 (2N_f)^{-0,062} \quad (28)$$

SPC – SHA

$$\sigma_a = 776,39 (2N_f)^{-0,076} \quad (29)$$

PPUT – SHA

$$\sigma_a = 1207,77 (2N_f)^{-0,088} \quad (30)$$

PPUC – SHA

$$\sigma_a = 986,47 (2N_f)^{-0,072} \quad (31)$$

4.10 Influência da tensão média

As curvas de fadiga elaboradas foram a partir de dados gerados nos ensaios de fadiga totalmente reversos, ou seja, razão de carregamento $R = -1$, nesse caso a tensão média $\sigma_m = 0$. Como já mencionado na literatura MANSON, HALFORD, (2006); DOWLING (2013), o aumento da tensão média diminui a resistência à fadiga e, entre as formas de corrigir esse efeito nos dados obtidos, estão as equações propostas por Goodman, Equação 20, e Gerber, Equação 21 (pág.28).

A presença ou não de maiores valores de tensão média depende do uso do implante e das condições de estabilização do esqueleto, como essas condições são imprevisíveis, é recomendável considerar para projeto o uso dessas correções.

Se considerarmos em uma implantação o uso de um implante que fosse deformado previamente para se ajustar a curvatura do osso fraturado a ser estabilizado, esse implante apresentaria em algum ponto uma região deformada plasticamente por tração e em outro ponto uma região deformada plasticamente por compressão, independentemente se essa deformação fosse no sentido da espessura, Figura 71 a e b, ou da largura Figura 71 c.

Figura 71 – Representação esquemática da deformação plástica em um implante tipo placa óssea.

Fonte: Do autor.

Como resultado dessa deformação plástica teríamos tensões residuais positivas (trativas) ou negativas (compressivas), como avaliado nos corpos de prova utilizados nesse trabalho, Figura 54, pág. 82.

Em um carregamento típico, se a tensão residual fosse nula, o ciclo de carregamento seria como o representado na Figura 72, imaginando-se o implante em uma das pernas de uma pessoa, ao dar um passo, todo o peso do corpo é suportado pelo sistema composto do implante e do osso fraturado estabilizado, gerando em algum ponto do implante um valor de tensão máxima e tensão média igual à metade da tensão máxima.

Figura 72 – Representação esquemática do carregamento cíclico típico em um implante que apresenta tensão residual nula.

Fonte: Do autor.

No entanto, uma pre-deformação plástica do implante e as condições de sua fixação geram tensões residuais, se essa tensão residual for trativa, temos a condição mostrada na figura 73. Nota-se que quanto maior for o valor da tensão residual maior será o valor da tensão média e maior será a influência na resistência à fadiga do implante. Valores de tensão residual compressiva não foram considerados para correção da tensão média, pois seu efeito é benéfico, aumentando a resistência à fadiga.

Figura 73 – Representação esquemática do carregamento cíclico típico em um implante que apresenta tensão residual positiva (trativa).

Fonte: Do autor.

Foram atribuídos valores incrementais de tensão média (50, 100, 150 e 200 MPa), mantendo-se constante as amplitudes de tensão limite de fadiga estimadas para 1.300.000 ciclos mostradas na Tabela 10. A tensão média imposta foi igual a metade da amplitude de tensão obtida na estimativa para facilitar a comparação direta dos resultados.

Dessa forma, por meio da Figura 74, observa-se a influência dessas correções. Nota-se que a correção proposta por Goodman, onde a tensão limite de fadiga é reduzida de 288 MPa para 222 MPa é mais conservadora do que a proposta de Gerber, onde a tensão limite de fadiga é reduzida de 288 para 273 MPa, para o caso dos corpos de prova SPC - PBS. Assim, para as correções das demais condições foi utilizado o método de Goodman que apresenta dados mais seguros para que uma eventual falha não ocorra. Nesse caso, para os corpos de prova PPUT - PBS, a redução foi de 376 para 296 MPa e para os corpos de prova PPUC - PBS de 356 para 285 MPa.

Figura 74 – Correção da tensão limite de fadiga para 1.300.000 ciclos considerando a influência da tensão média em solução PBS.

Fonte: Do autor.

Da mesma forma, na Figura 75, são mostradas as correções para as condições testadas com a solução SHA. Para os corpos de prova SPC - SHA a redução foi de 252 para 211 MPa, no caso dos corpos de prova PPUT - SHA a redução foi de 331 para 283 MPa e de 342 para 286 MPa para os corpos de prova PPUC - SHA.

Figura 75 – Correção da tensão limite de fadiga para 1.300.000 ciclos considerando a influência da tensão média em solução SHA.

Fonte: Do autor.

Os dados da amplitude de tensão para uma vida de 1.300.000 ciclos corrigidos são apresentados de forma resumida na Tabela 11. Nota-se que a redução na tensão limite de fadiga chega a 23% na condição solubilizada e solução PBS e no caso mais crítico, condição de encruamento inerente ao material utilizado em implantes, condição de tração prévia e solução SHA chega a 14%.

Ressalta-se que como essas tensões limites de fadiga foram obtidas por extrapolação fora da faixa de número de ciclos até a falha pesquisada nos ensaios de fadiga realizados nesse trabalho, o uso desses dados deve ser validado para a vida que se deseja obter e condições de comportamento mecânico que representem as condições de processamento para produção do implante.

Tabela 11 – Amplitude de tensão para estimativa de vida de 1.300.000 ciclos, corrigida para uma razão de carregamento $R = 0$, onde a tensão média $\sigma_m = \sigma_a/2$.

Condição	Amplitude de tensão (R=-1) (MPa)	Amplitude de tensão (R=0) (MPa)	Redução (%)
Solubilizado PBS	288	222	23
Solubilizado SHA	252	211	16
Tração prévia PBS	376	296	21
Tração prévia SHA	331	283	14
Compressão prévia PBS	356	285	20
Compressão prévia SHA	342	286	16

Fonte: Autor

4.11 Considerações sobre a frequência utilizada no ensaio de corrosão-fadiga

A frequência é um parâmetro importante no ensaio de corrosão-fadiga, o efeito do meio corrosivo na falha por fadiga pode ser alterado com a variação desse parâmetro. A norma ASTM F382 recomenda o uso de uma frequência de ensaio de 5 Hz, porém não considera o uso do meio corrosivo, leva em consideração apenas o ensaio de fadiga do implante ao ar. Considerando-se uma aplicação real, 5 Hz corresponde a 5 passos por segundo, na prática, um paciente em recuperação não deve ultrapassar 1 passo por segundo. Nesse trabalho foi utilizado uma frequência intermediária de 3 Hz, o tempo total de ensaio de corrosão fadiga foi de 743 horas para todas as condições testadas.

Não é possível fazer suposições sobre o efeito de uma frequência mais baixa (1 Hz), as comparações realizadas com dados da literatura, AHMED et al., (2014) que foi 50 Hz, e PUCHI-CABRERA, (2009) que foi 20 Hz indicam que frequências muito maiores tendem a diminuir a inclinação do expoente de resistência à fadiga b , ou seja, menor efeito do meio corrosivo com o aumento do número de ciclos até a falha. Assim, a diminuição da frequência possivelmente implicaria em menor resistência à fadiga quanto maior a corrosividade do meio.

5 CONCLUSÕES

O processo de deformação plástica prévia, tanto em compressão como em tração, causou o encruamento localizado nos corpos de prova de corrosão-fadiga. A dureza dessas regiões aumentou em cerca de 40%.

A rugosidade superficial foi alterada em função da deformação plástica prévia e essa alteração foi maior sob compressão.

O encruamento aumentou a resistência à corrosão-fadiga do material, e esse aumento foi maior para os corpos de prova deformados previamente por tração e expostos à solução PBS.

Na solução SHA (0,9% NaCl; 1% H_2O_2 E 1% albumina com pH ajustado para 3), ambos corpos de prova, previamente tracionados ou comprimidos, apresentaram praticamente a mesma resistência à corrosão-fadiga. No entanto, os tracionados apresentaram tendência de maior declínio em função do aumento do número de ciclos para falha.

Não foi possível identificar por meio das análises fractográficas como a solução PBS influenciou a vida em corrosão-fadiga. No entanto, a maior rugosidade superficial dos corpos de prova encruados por compressão resultou em menor vida em corrosão-fadiga em relação à condição de encruados por tração. Assim, na ausência de pites de corrosão, uma maior rugosidade superficial antecipou a falha à corrosão-fadiga.

A solução SHA causou o aparecimento de pites de corrosão que aceleraram o início da falha por corrosão-fadiga. Assim, trincas de fadiga ocorrem devido à concentração de tensões causada por defeitos superficiais, nesse caso, os pites de corrosão.

Durante o condicionamento prévio, fora das condições de solicitação mecânica cíclica, nenhuma das soluções, PBS ou SHA, causou ataque superficial ou corrosão localizada visível. O ataque localizado promovido pela solução SHA é relacionado com a deformação elástica dinâmica promovida na superfície dos corpos de prova pelo carregamento cíclico.

Os resultados mostraram que a resistência à corrosão-fadiga é influenciada pela deformação plástica e é dependente do tipo dessa deformação, ou seja, tratativa ou compressiva. Na solução SHA, os corpos de prova tracionados previamente (PPUT)

apresentaram menor resistência à corrosão-fadiga do que os submetidos a deformação plástica compressiva (PPUC). Esses resultados são apoiados pela literatura que mostrou maior resistência a corrosão em amostras que apresentam tensão residual compressiva.

O tratamento estatístico dos resultados e correções conservadoras da tensão média permitiram obter dados de tensões limites de corrosão-fadiga para uma vida de 1.300.000 ciclos. Esses resultados, após validação, podem ser utilizados no projeto e desenvolvimento de implantes de uso temporário.

A solução SHA é mais conservadora para o uso em ensaios de corrosão-fadiga, pois apresentou maior ação corrosiva do que a solução PBS. Assim, resultados oriundos do uso da solução SHA permitem maior segurança na estimativa da resistência à corrosão-fadiga de implantes ortopédicos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaios de validação das equações de Basquin obtidas para 1.300.000 ciclos. A hipótese é que com amplitudes de tensão mais baixas haja maior influência nos corpos de prova testados em solução SHA do que em solução PBS, pois a menor amplitude de deformação superficial diminui a probabilidade de aparecimento de pites de corrosão.

Verificar a influência da tensão média e a correlação com as correções propostas nesse trabalho. A hipótese é que na solução SHA a interação superficial com o meio seja modificada em função do tipo e amplitude de deformação superficial, influenciando o comportamento à corrosão-fadiga.

Analisar a resistência à corrosão do filme de óxido passivo simultaneamente com a variação da deformação elástica do material, o intuito é melhorar a compreensão da interação do meio corrosivo com comportamento mecânico na superfície do material.

Avaliar a correlação do diâmetro dos pites de corrosão em relação a redução da resistência à corrosão-fadiga.

Avaliar a influência de menores frequências de ensaio (1 Hz) na resistência à corrosão-fadiga.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, Aymen A. et al. Effect of surface and bulk plastic deformations on the corrosion resistance and corrosion fatigue performance of AISI 316L. **Surface & Coatings Technology**, [S.l.], v. 259, p. 448-455, Oct. 2014.

AMEL, H. H.; PEIVANDI, M. T.; YUSOF-SANI, S. M. R. In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms. **Engineering Failure Analysis**, [S.l.], v. 14, n. 7, p. 1205–1217, Oct. 2007.

ANSARI, Talha et al. Phase-field model of pitting corrosion kinetics in metallic materials. **Computational Materials**, [S. l.], v. 4, n. 1, art. 38, p. 1-9, 24 July 2018.

ASHBY, Michael. **Materials selection in mechanical design**. Amsterdam: Elsevier, 2005.

ASM INTERNATIONAL. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. Ohio: ASM International, 1994.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E1019-11**: Standard test methods for determination of carbon, sulfur, nitrogen, and oxygen in steel, iron, nickel, and cobalt alloys by various combustion and fusion techniques. West Conshohocken: ASTM International, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E1019-11>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

_____. **ASTM E1097-12**: Standard guide for determination of various elements by direct current plasma atomic emission spectrometry. West Conshohocken: ASTM International, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E1097-12>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

_____. **ASTM E3-11**: Standard guide for preparation of metallographic specimens. West Conshohocken: ASTM International, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0003-11R17>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

_____. **ASTM E384-17**: Standard test method for microindentation hardness of materials. West Conshohocken: ASTM International, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0384-17>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

_____. **ASTM E45-18a**: Standard test methods for determining the inclusion content of steel. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Disponível em: <www.astm.org>. Acesso em: 05 abr. 2019.

_____. **ASTM E466-15**: Standard practice for conducting force controlled constant amplitude axial fatigue tests of metallic materials. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0466-15>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

_____. **ASTM E739-10**: Standard practice for statistical analysis of linear or linearized stress-life (S-N) and strain-life (ϵ -N) fatigue data. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0739-10R15>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

_____. **ASTM E8/E8M-16a**: Standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken: ASTM International, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/E0008_E0008M-16A>. Acesso em: 7 jul. 2019.

_____. **ASTM E9-09**: Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature. West Conshohocken: ASTM International, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0009-09R18>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

_____. **ASTM E112-13**: Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken: ASTM International, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/E0112-13>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

_____. **ASTM F138-13a**: Standard specification for wrought 18 chromium-14 nickel-2.5 molybdenum stainless steel bar and wire for surgical implants (UNS S31673). West Conshohocken: ASTM International, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/F0138>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

_____. **ASTM F382-14**: Standard specification and test method for metallic bone plates. West Conshohocken: ASTM International, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/F0382-14>>. Acesso em: 05 abr. 2019.

_____. **ASTM F746-04**: Standard test method for pitting or crevice corrosion of metallic surgical implant materials. West Conshohocken: ASTM International, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1520/F0746-04R14>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

AZAR, V.; HASHEMI, B.; YAZDI, Mahboobeh Rezaee. The effect of shot peening on fatigue and corrosion behavior of 316L stainless steel in Ringer's solution. **Surface & Coatings Technology**, [S.l.], v. 204, n. 21/22, p. 3546-3551, 15 Aug. 2010.

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

BARRIUSO, S. et al. Fatigue behavior of Ti6Al4V and 316LVM blasted with ceramic particles of interest for medical devices. **Journal of The Mechanical Behavior of Biomedical Material**, [S.l.], v. 30, p. 30-40, Feb. 2014.

BOESMUELLER, S. et al. Plate failure following plate osteosynthesis in periprosthetic femoral fractures. **Wien Klin Wochenschr**, [S.l.], v. 127, p. 770- 778, June 2015. Disponível em: <[doi: 10.1007/s00508-015-0818-3](https://doi.org/10.1007/s00508-015-0818-3)>. Acesso em: 28 fev. 2019.

BOLTON, J. D.; REDINGTON, M. L. The effects of saline aqueous corrosion on fatigue crack growth rates in 316 grade stainless steels. **Int. J. Fatigue**, [S.l.], v. 5, n. 3, p. 155-163, jul. 1983.

BROOKS, Emily K.; BROOKS, Richard P.; EHRENSBERGER, Mark T. Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering C**, [S.l.], v. 71, p. 200-205, feb. 2016.

CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. v. 3.

CES EDUPACK. **Education**. United Kingdom: Granta Design Limited, 2016.

CHEN, Junjie et al. The effects of prior-deformation on anodic dissolution kinetics and pitting behavior of 316L Stainless Steel. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 1395-1415, Feb. 2016.

DIETER G. E. **Mechanical metallurgy**. São Paulo: McGraw-Hill, 1988.

DOWLING, N. E. **Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue**. 4. ed. Edinburgh Gate: Pearson Education Limited, 2013.

FU, Yao et al. Effects of cold work and sensitization treatment on the corrosion resistance of high nitrogen stainless steel in chloride solutions. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 54, n. 5, p. 1618-1629, Feb. 2009.

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

GERVAIS, Benjamin et al. Failure analysis of a 316L stainless steel femoral orthopedic implant. **Case Studies in Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 5/6, p. 30-38, Apr. 2016.

GUAN, L. et al. Effects of cyclic stress on the metastable pitting characteristic for 304 stainless steel under potentiostatic polarization. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 93, p. 80-89, Jan. 2015.

GUERCHAIS, R. et al. Influence of the microstructure and voids on the high-cycle fatigue strength of 316L stainless steel under multiaxial loading. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, [S.l.], v. 38, p. 1087-1104, Apr. 2015.

_____; MOREL, F.; SAINTIER, N. Effect of defect size and shape on the high-cycle fatigue behavior. **International Journal of Fatigue**, [S.l.], v. 100, p. 530-539, 2017.

HALLAM, P.; HADDAD, F.; COBB, J. Pain in the well-fixed, aseptic titanium hip replacement. The Role of Corrosion. **The Journal of bone & Joint Surgery (Br)**, [S. l.], v. 86-B, n. 1, p. 27-30, Jan. 2004.

HAMZEH, Mahdi; KARKEHABADI, M. Mahdi; JALALI, Reza. Failure analysis of stress corrosion cracking of 316L structured packing in a distillation tower. **Engineering Failure Analysis**, [S. l.], v. 79, p. 431-440, Sept. 2017.

HERTZBERG, R. W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. 4. ed. New York: John Wiley, 1996.

HEURTAULT, Stéphane et al. On the propagation of open and covered pit in 316L stainless steel. **Electrochimica Acta**, [S.l.], n. 203, p. 316-325, June. 2016.

HONEYCOMBE, R. W. K. **The plastic deformation of metals**. 1. ed. London: Edward Arnold, 1968. v. 1.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5832-1:** Implants for surgery – Metallic materials – Wrought stainless steel. Switzerland: ISO, 2007.

JAIMES, Ruth Flavia Vera Villamil et al. New material for orthopedic implants: Electrochemical study of nickel free P558 stainless steel in minimum essential medium. **Materials Letters**, [S.l.], v. 64, p. 1476-1479, Apr. 2010.

JIN, D. et al. Low-cycle fatigue of 316L stainless steel under proportional and nonproportional loadings. **Fatigue Fract Engng Mater Struct**, [S. l.], n. 39, p. 850-858, 4 Feb. 2016.

JONES, R. H. Stress-Corrosion Cracking. In: ASM INTERNATIONAL. **Corrosion:** fundamentals, testing, and protection. New York: ASM International, 2003. v. 13A, p. 344-366.

KOCIJAN, Aleksandra; MILOSEV, Ingrid; PIHLAR, Boris. The influence of complexing agent and proteins on the corrosion of stainless steels and their metal components. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 14, n. 1, p. 69-77, Jan. 2003.

KONTTINEN, Yrjö et al. Acid attack and cathepsin K in bone resorption around total hip replacement prosthesis. **Journal of Bone and Mineral Research**, [S. l.], v. 16, n. 10, p. 1780–1786, 2001.

KRAUSS, George. **Steels:** processing and performance. Ohio: ASM International, 2005.

KUBIN, L. P.; DEVINCRE, B. From dislocation mechanisms to dislocation microstructures and strain hardening. **Dislocation mechanisms, microstructures and hardening**, Chatillon Cedex, p.1-21, 1999.

KUBIN, L.; ESTRIN, Y. Strain nonuniformities and plastic instabilities. **Revue Physique Appliquée**, Paris, v. 23, n. 4, p. 573-583, April 1988.

LAI, Junbiao; HUANG, Hanzheng; BUISING, Wijbe. Effect of microstructure and surface roughness on fatigue strength of high-strength steels. **Procedia Structural integrity**, [S. l.], v. 2, p. 1213-1220, 2016.

LINDELL, D.; PETTERSSON, R. Crystallographic effects in corrosion of austenitic stainless steel 316L. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 66, n. 8, p. 727-732, 2015.

MAN, Cheng et al. The enhancement of microstructure on the passive and pitting behaviors of selective laser melting 316L SS in simulated body fluid. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 467-468, p. 193-205, Oct. 2018.

MANSON, S. S.; HALFORD, G. R. **Fatigue and durability of structural materials**. Ohio: ASM International, 2006.

MARCOMANNI, J. B. et al. Investigation of a fatigue failure in a stainless steel femoral plate. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 38, p.52–58, Oct. 2014.

MARUYAMA, Norio et al. Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 53, n. 6, p. 2222-2227, jun. 2011.

MEDICAL EXPO. **Salão online de equipamentos médicos**. Disponível em: <<http://www.medicalexpo.com>>. Acesso em: 12 mar. 2018.

MISRA, R. D. K. et al. Understanding the impact of grain structure in austenitic stainless steel from a nanograined regime to a coarse-grained regime on osteoblast functions using a novel metal deformation–annealing sequence. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 6245-6258, 2013.

MULEY, Sachin Vijay et al. An assessment of ultra fine grained 316L stainless steel for implant applications. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 30, p. 408-419, jan. 2016.

MURAKAMI, Yukitaka. **Metal fatigue**: effects of small defects and non metallic inclusions. Amsterdam: Elsevier, 2002. 369 p.

NOVÝ, František et al. Gigacycle fatigue endurance of marine grade stainless steels with corrosion pits. **Ř Periodica Polytechnica**, [S. l.], v. 41, n. 2, p. 99-103, Jan. 2013.

OSHIDA, Y. **Surface engineering and technology for biomedical implants**. New York: Momentum Press, 2014.

POHLER, O. E. Failures of metallic orthopedic implants. In: ASM INTERNATIONAL. **Metals Handbook**: failure analysis and prevention. New York: ASM International, 2002. v. 11, p. 2740-2790.

POLÁK, J. **Cyclic plasticity and low cycle fatigue life of metals**: Materials science monographs. Amsterdam: Elsevier, 1991.

_____; MAN, Jirí. Experimental evidence and physical models of fatigue crack initiation. **International Journal of Fatigue**, [S. l.], v. 91, parte 2, p. 294-303, Oct. 2016.

PROUSEK, Josef. Fenton chemistry in biology and medicine. **Pure Appl. Chem**, Slovak Republic, v. 79, n. 12, p. 2325-2338, Dec. 2007.

PROVERBIO, E.; BONACCORSI, L. M. Microstructural analysis of failure of a stainless steel bone plate implant. **Practical Failure Analysis**, [S. l.], v. 1, n. 4, p. 33-38, Aug. 2001. Disponível em: <<https://doi-org.ez328.periodicos.capes.gov.br/10.1007/BF02715331>>. Acesso em: 28 fev. 2019.

PUCHI-CABRERA, E. S. et al. Fatigue behavior of a 316L stainless steel coated with a DLC film deposited by PVD magnetron sputter ion plating. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 527, n. 3, p. 498-508, 17 Sep. 2009.

RAMIREZ, Alexandre Hincapie; RAMIREZ, Cristiaann Hincapie; COSTA, Isolda. Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of the NBR ISO 5832-1 austenitic stainless steel. **International Journal of Electrochemical Science**, [S. l.], v. 8, n. 12, p. 12801-12815, 20 Oct. 2013.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Fa; ASM, I. **Biomaterials in orthopaedic surgery**. Ohio: ASM International, 2009.

ROZALI, Ain A. et al. The effect of pH value on the corrosion behaviour of ti-6al-4v and 316l ss alloys under physiological environment. **Chemical Engineering Transactions**, Milano, v. 63, p. 769-774, May 2018.

SARMIENTO, Jeniffer Caballero; MUÑOZ, Estefanía Correa; DURAN, Hugo Estupiñan. Analysis of the biocompatibility of Ti6Al4V and stainless steel 316 LVM based on effects of pH, applying criteria of ASTM F2129 standard. **Ingeniare: Revista chilena de ingeniería**, Medellín, v. 25, n. 1, p.95-105, 29 jun. 2016.

SEDRIKS, A. John. **Corrosion of stainless steels**. 2nd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1996. v. 1.

SOMMER C. et al. First clinical results of the Locking Compression Plate (LCP). **Injury, Int. J. Care Injured**, [S. l.], v. 34, p. S-B43-S-B54, 2003.

STREUBEL, Philipp N.; MOUSTOUKAS, Michael J.; OBREMSKEY, William T. Mechanical failure after locking plate fixation of unstable intertrochanteric femur fractures. **Journal of Orthopaedic Trauma**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 22–28, Jan. 2013, Disponível em: <doi: 10.1097/BOT.0b013e318251930d>. Acesso em: 15 jul. 2019.

SURESH, S. **Fatigue of materials**. 2n. ed. Cambridge: Cambridge University, c1998.

TAKAKUWA, Osamu; SOYAMA, Hitoshi. Effect of residual stress on the corrosion behavior of austenitic stainless steel. **Advances in Chemical Engineering and Science**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 62-71, Jan. 2015.

TALHA, Mohd et al. Long term and electrochemical corrosion investigation of cold worked AISI 316L and 316LVM stainless steels in simulated body fluid. **RSC Advances**, [S. l.], v. 4, n. 26, p. 13340-13349, 2014.

TANDON, Vipin; PATIL, Awanikumar P.; RATHOD, Ramesh C. Correlation of martensite content and dislocation density of cold worked 316L on defect densities of passivating film in acidic environment. **Mater. Res. Express**, [S. l.], v. 5, n. 8, p. 1-9, 2018.

TANHAEI, S.; GHEISARI, Kh.; ZAREE, S. R. Alavi. Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, [S. l.], v. 25, n. 6, p. 630-640, 2018.

TORIBIO, Jesús et al. Corrosion-fatigue crack growth in plates: a model based on the Paris law. **Materials**, [S. l.], v. 10, n. 4, p. 439-447, 22 Apr. 2017.

VILLARES METALS. **Specialty alloys**. Disponível em:
<http://www.villaresmetals.com.br/portuguese/files/Cat_Ligas_Especiais.pdf>. Acesso em:
25 jun. 2014.

WANG, Y; AKID, R. Role of nonmetallic inclusions in fatigue, pitting, and corrosion fatigue. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 52, n. 2, p. 92-102, Feb. 1996.

WARD, Thomas T.; STEIGBIGEL, Roy T. Acidosis of synovial fluid correlates with synovial fluid leukocytosis. **The American Journal of Medicine**, Rochester, New York, v. 64, n. 6, p. 933-936, June 1978.

WOODS, T. MRI safety and compatibility of implants and medical devices. In: WINTERS, G.; NUTT, M. **Stainless steels for medical and surgical applications**. West Conshohocken: ASTM International, 2003. p. 82-90.

XIE, Xingfei; NING, Dong; SUN, Jian. Strain-controlled fatigue behavior of cold-drawn type 316 austenitic stainless steel at room temperature. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 120, p. 195-202, ago. 2016.

XU, Weichen et al. Accelerated corrosion of 316L stainless steel in simulated body fluids in the presence of H₂O₂ and albumin. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 92, p. 11-19, 12 June 2018.

YANG, Huajuan; YANG, Ke; ZHANG, Bingchun. Pitting corrosion resistance of La added 316L stainless steel in simulated body fluids. **Materials Letters**, [S. l.], v. 61, n. 4/5, p. 1154-1157, Feb. 2007.

YU, Fei; ADDISON, Owen; DAVENPORT, Alison J. A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti6Al4V. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], n. 26, p. 355-365, July 2015.

YU, J.; ZHAO, Z. J.; LI, L. X. Corrosion fatigue resistances of surgical implant stainless steels and titanium alloy. **Corrosion Science**, Great Britain, v. 35, n. 14, p. 587-597, 1993.

ZIMMER, C. G. **Avaliação da vida em fadiga de placas ósseas metálicas sob condições pré-operatórias**. 2014. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Rio Grande do Sul, 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.