

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
UNIVERSIDAD AXIAS DO SUL
UNIVERSIDAD AXIAS DO SUL
UNIVERSIDAD AXIAS DO SUL
UNIVERSIDAD AXIAS DO SUL
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL



Trabalho de Conclusão de Curso em
Engenharia de Materiais

**Produção de Material com Gradiente Funcional pelo
processo de Metalurgia do Pó para possível aplicação
como biomaterial**

Semestre Letivo 2020-04

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

Nome: Daniel Farina

Orientação: Prof^a. Dr^a. Jadna Catafesta

Curso: **Engenharia de Materiais**

Área do Conhecimento: **Ciências Exatas e Engenharias**

Campus/Núcleo: **Cidade Universitária**

DANIEL FARINA

**PRODUÇÃO DE MATERIAL COM GRADIENTE FUNCIONAL PELO PROCESSO
DE METALURGIA DO PÓ PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção de aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II – Engenharia de Materiais, sob a orientação e coordenação da Prof^a. Dr^a. Jadna Catafesta.

CAXIAS DO SUL

2020-04

DANIEL FARINA

PRODUÇÃO DE MATERIAL COM GRADIENTE FUNCIONAL PELO PROCESSO DE METALURGIA DO PÓ PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II – Engenharia de Materiais e aprovado em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

Aprovado em 05/05/2021

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Jadna Catafesta
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof^a. Dr^a. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Doutorando Leonardo Meneghel
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Ficha catalográfica.

FARINA, Daniel

Produção de Material com Gradiente Funcional pelo processo de Metalurgia do Pó para possível aplicação como biomaterial/Daniel Farina; Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jadna Catafesta, Caxias do Sul: UCS, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, 2021.

108 páginas, 30 cm.

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais – Universidade de Caxias do Sul, Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias.

Inclui referências bibliográficas.

1. Materiais Metálicos – Conclusão de Curso. 2. Aço Inoxidável AISI 316L. 3. Biomateriais Metálicos. 4. Boro. 5. Materiais Metálicos com Gradiente Funcional. 6. Metalurgia do Pó. I. Catafesta, Jadna. II. Universidade de Caxias do Sul. Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias. III Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Ivair Antônio Farina e Ilênise Ceppo Farina, ao meu irmão Samuel Farina, aos meus colegas e amigos pelo incentivo, compreensão e carinho, não somente na realização deste trabalho, mas por todo o tempo, até a conclusão do curso.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ivair e Ilenise pelo apoio na realização dos meus sonhos, por estarem presentes na minha vida e pela exemplar educação dada.

À professora Doutora Jadna Catafesta pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul, que disponibilizou o Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC), de Ensaio Mecânico (LAMEC), de Materiais Cerâmicos (LMCER) e de Tecnologia Ambiental (LATAM) para a realização de análises e ensaios.

Ao colega da Universidade, Leonardo Meneghel, que disponibilizou os equipamentos e dispositivos para a realização do ensaio de fluidez dos pós.

A todos os amigos, demais colegas e familiares pelo apoio dado durante minha caminhada e por estarem sempre ao meu lado nas horas mais difíceis.

E a todos os demais que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Sonhos determinam o que
você quer. Ação determina o
que você conquista”.*

Aldo Novak

RESUMO

O desenvolvimento de novos biomateriais com resistência mecânica adequada, biocompatibilidade, resistência ao desgaste e à corrosão, bem como baixo módulo elástico, próximo ao do tecido ósseo, é essencial para aumentar sua vida útil quando implantados no organismo humano. Os aços inoxidáveis austeníticos, especialmente o AISI 316L, possuem boa aceitação pelo corpo humano e custo relativamente baixo se comparados às ligas de titânio e cobalto-cromo. Uma estrutura de gradação funcional pode ser desenvolvida neste aço para melhorar a resposta na interface tecido-implante, controlando a variação de composição, propriedades e microestrutura. Assim sendo, o objetivo deste trabalho é produzir um Material com Gradiente Funcional a partir dos pós desse metal e de boro, por meio do processo de Metalurgia do Pó, associado à sua caracterização microestrutural, física, mecânica, eletroquímica e biológica. Os pós foram avaliados quanto à morfologia, granulometria, densidade batida e fluidez. As três composições mistas utilizadas na obtenção das amostras foram definidas com gradação de 0,2% de boro, tendo a primeira camada composição pura de aço. Estas foram homogeneizadas em misturador com formato “Y”, compactadas uniaxialmente a frio, sinterizadas a vácuo e analisadas microestruturalmente por microscopia ótica. Os pós de aço inoxidável apresentaram maiores valores de densidade batida do que os de boro devido à morfologia praticamente esférica das partículas do metal, a qual permite maiores fatores de empacotamento do que o formato irregular das partículas de boro. Ambos os pós não escoaram em virtude do pequeno tamanho de partículas, comprovado pela análise granulométrica, a qual informou um diâmetro médio de $9,51 \pm 3,24 \mu\text{m}$ para o aço e de $3,54 \pm 2,98 \mu\text{m}$ para o boro. Os corpos a verde sofreram “esfarelamento” após remoção da matriz de prensagem, com destruição do gradiente funcional projetado e presença de crateras, delaminações e trincas visíveis ao longo da seção transversal. Tais problemas podem ser associados à falta de escoabilidade, alta cristalinidade e pequeno tamanho de partículas dos pós de aço utilizados. Alguns corpos a verde, embora trincados, mantiveram seu formato geométrico cilíndrico e apresentaram resistência moderadamente superior às demais amostras após remoção da matriz e transporte até o forno, sendo, portanto, submetidos à sinterização. Os corpos sinterizados atingiram até o terceiro estágio do processo, alcançaram porosidade média de 12%, permaneceram com as trincas provenientes da etapa de prensagem e apresentaram distorções dimensionais, indícios de oxidação, bolhas e, principalmente, ausência do gradiente funcional projetado pela utilização incorreta da técnica de sinterização. Devido aos defeitos, as amostras sinterizadas não foram avaliadas quanto à densidade aparente, resistência à tração e compressão, módulo elástico, microdureza, resistência à corrosão em plasma humano sintético e citotoxicidade *in vitro*. Deste modo, não é possível afirmar se a produção de um Material com Gradiente Funcional por meio da Metalurgia do Pó, a partir das matérias-primas mencionadas, viabiliza sua aplicação para fins biológicos.

Palavras-chave: Aço Inoxidável AISI 316L, Biomateriais metálicos, Boro, Materiais Metálicos com Gradiente Funcional, Metalurgia do Pó

ABSTRACT

The development of new biomaterials with adequate mechanical resistance, biocompatibility, resistance to wear and corrosion, as well as low elastic modulus, close to that of bone tissue, is essential to increase its useful life when implanted in the human organism. Austenitic stainless steels, especially AISI 316L, are well accepted by the human body and have a relatively low cost compared to titanium and cobalt-chromium alloys. A functional gradation structure can be developed on this steel to improve the response at the tissue-implant interface, controlling the variation in composition, properties and microstructure. Therefore, the objective of this work is to produce a Material with Functional Gradient from the powders of this metal and boron, through the Powder Metallurgy process, associated with its microstructural, physical, mechanical, electrochemical and biological characterization. The powders were evaluated for morphology, granulometry, tapped density and fluidity. The three mixed compositions used to obtain the samples were defined with a 0.2% boron gradation, the first layer having a pure steel composition. These were homogenized in a "Y" shaped mixer, cold uniaxially compacted, vacuum sintered and analyzed microstructurally by optical microscopy. Stainless steel powders showed higher values of beaten density than boron due to the practically spherical morphology of the metal particles, which allows for greater packaging factors than the irregular shape of the boron particles. Both powders did not flow due to the small particle size, confirmed by the particle size analysis, which reported an average diameter of $9.51 \pm 3.24 \mu\text{m}$ for steel and $3.54 \pm 2.98 \mu\text{m}$ for boron. The green bodies suffered "crumbling" after removal of the pressing matrix, with destruction of the projected functional gradient and the presence of visible craters, delamination and cracks along the cross section. Such problems can be associated with the lack of flowability, high crystallinity and small particle size of the steel powders used. Some green bodies, although cracked, maintained their cylindrical geometric shape and presented moderately superior resistance to the other samples after removal of the matrix and transport to the furnace, being, therefore, submitted to sintering. The sintered bodies reached up to the third stage of the process, reached an average porosity of 12%, remained with the cracks from the pressing stage and presented dimensional distortions, signs of oxidation, bubbles and, mainly, absence of the functional gradient projected by the incorrect use of sintering technique. Due to the defects, the sintered samples were not evaluated for apparent density, tensile and compressive strength, elastic modulus, microhardness, corrosion resistance in synthetic human plasma and in vitro cytotoxicity. Thus, it is not possible to say whether the production of a Material with a Functional Gradient by means of Powder Metallurgy, from the mentioned raw materials, makes it feasible to apply it for biological purposes.

Key words: AISI 316L Stainless Steel, Metallic Biomaterials, Boron, Metallic Materials with Functional Gradient, Powder Metallurgy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de necrose desencadeado pela falta de biocompatibilidade entre implante e sistema biológico	22
Figura 2 – Comparativo entre o desempenho biológico e mecânico de materiais bioativos, bioinertes e biotoleráveis.....	23
Figura 3 – Principais requisitos a serem analisados na fabricação de implantes ortopédicos em aço inoxidável AISI 316L	31
Figura 4 – Implantes de aço inoxidável AISI 316L temporários: (a) placas de compressão para pequenos fragmentos e (b) sistema de fixação para coluna	32
Figura 5 – Implantes de aço inoxidável AISI 316L permanentes: (a) próteses de quadril tipo <i>Muller</i> , (b) próteses de quadril tipo <i>Moore</i> e <i>Thompson</i> , (c) implante de ombro tipo <i>Neer</i> e (d) próteses de joelho	33
Figura 6 – Próteses metálicas com problemas removidas em cirurgias de revisão: (a) afrouxamento, (b) fratura, (c) luxação, (d) fratura no fêmur e (e) desgaste dos componentes.....	34
Figura 7 – Tipos de corrosão mais comuns em implantes ortopédicos fabricados em aço inoxidável AISI 316L.....	36
Figura 8 – Corrosão numa prótese de aço inoxidável AISI 316L após remoção do paciente: (a) corrosão localizada por pites e (b) imagem aproximada	37
Figura 9 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L mostrando a corrosão intergranular e por pites.....	38
Figura 10 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L mostrando a corrosão por frestas e pites	38
Figura 11 – Seção transversal do tecido ósseo mostrando o gradiente de porosidade.....	41
Figura 12 – Exemplos de MGFs metálicos: (a) com variação uniaxial contínua e (b) com variação biaxial graduada	41
Figura 13 – Etapas do processamento de MGFs metálicos por meio da Metalurgia do Pó.....	43
Figura 14 – Principais etapas do processo de Metalurgia do Pó.....	47
Figura 15 – Principais morfologias encontradas em partículas de pós metálicos	48
Figura 16 – Relação entre pressão de compactação e densidade a verde para o aço	

inoxidável AISI 316L.....	52
Figura 17 – Micrografia do aço inoxidável AISI 316L sinterizado a 1200 °C	54
Figura 18 – Micrografia de duas amostras de aço inoxidável AISI 316L após a sinterização: (a) pouco porosa (tamanho médio das partículas de pós de 10,73 µm); (b) mais porosa (tamanho médio das partículas de pós de 176 µm).....	55
Figura 19 – Aço inoxidável AISI 316L associado ao silicato de cálcio, numa estrutura de gradação funcional obtida por Metalurgia do Pó: (a) micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com as regiões de cada composição; (b) mapeamento por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) da composição química do gradiente	59
Figura 20 – Aço inoxidável AISI 316L associado ao beta fosfato tricálcico, numa estrutura de gradação funcional obtida por Metalurgia do Pó: (a) micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com as regiões de cada composição; (b) mapeamento por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) da composição química do gradiente	61
Figura 21 – Fluxograma das etapas executadas neste trabalho	63
Figura 22 – Equipamento para ensaio de densidade batida	64
Figura 23 – Funil de <i>Hall</i> : (a) dimensões conforme norma e (b) dispositivo utilizado no ensaio.....	65
Figura 24 – Representação esquemática da disposição ideal das camadas para obtenção do MGF.....	67
Figura 25 – Misturador em “Y”	68
Figura 26 – Curva de aquecimento para o processo de sinterização das amostras.....	70
Figura 27 – Micrografias por MEV dos pós de aço inoxidável AISI 316L com ampliação de (a) 5.000X e (b) 10.000X.....	72
Figura 28 – Regiões de mapeamento por MEV/EDS e respectiva composição química para pós de aço inoxidável AISI 316L	73
Figura 29 – Composição química dos pós de aço inoxidável AISI 316L por MEV/EDS	73
Figura 30 – Micrografias por MEV dos pós de boro com ampliação de (a) 500X, (b) 5.000X e (c) 10.000X	74
Figura 31 – Ensaio de densidade batida	77
Figura 32 – Densidade inicial e final dos pós com 10.000 batidas	78

Figura 33 – Amostras obtidas na prensagem uniaxial a frio: (a) sem formato geométrico definido e (b) com formato cilíndrico mantido.	81
Figura 34 – Micrografias por MO dos compactos a verde sinterizados a 1248 °C por 4 horas: (a) 100X, (b) 200X e (c) 500X	85
Figura 35 – Defeitos (trincas) presentes nas amostras sinterizadas	86
Figura 36 – Microscopia ótica com iluminação indireta e lente polarizada de uma amostra sinterizada	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de módulo de elasticidade, resistência à tração, tensão de ruptura, tenacidade à fratura e densidade de alguns biomateriais metálicos em comparação ao tecido ósseo cortical	25
Tabela 2 – Composição química do aço inoxidável AISI 316L.....	28
Tabela 3 – Principais propriedades do aço inoxidável AISI 316L.....	30
Tabela 4 – Vantagens da M/P comparado a outros processos	45
Tabela 5 – Valores de produção correspondentes ao ano de 2017 para o aço inoxidável AISI 316L sinterizado com diferentes aditivos	57
Tabela 6 – Densidade e propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 316L sinterizado em atmosfera inerte com diferentes percentuais em massa de boro.....	57
Tabela 7 – Composição química principal e densidade de pós de aço inoxidável AISI 316L conforme fornecido pela empresa	62
Tabela 8 – Composição do gradiente funcional	66
Tabela 9 – Massas utilizadas para as quatro diferentes composições.....	68
Tabela 10 – Diâmetro médio (D_{med}) e decis (D_{10} , D_{50} , D_{90}) das partículas de aço inoxidável AISI 316L e de boro.....	75
Tabela 11 – Resultados do ensaio de densidade batida	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Categorias de aços inoxidáveis e suas aplicações biomédicas	26
Quadro 2 – Causas mais comuns de falhas nos implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L.....	34
Quadro 3 – Comparativo entre os principais métodos de processamento de MGFs metálicos	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	17
1.2	OBJETIVO GERAL.....	18
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1	BIOMATERIAIS	20
2.2	BIOMATERIAIS METÁLICOS	24
2.2.1	Aços inoxidáveis	25
2.2.1.1	Aço inoxidável austenítico AISI 316L	28
2.2.1.1.1	<i>Corrosão.....</i>	<i>35</i>
2.3	MATERIAIS METÁLICOS COM GRADIENTE FUNCIONAL.....	39
2.3.1	Processamento de Materiais Metálicos com Gradiente Funcional	42
2.4	METALURGIA DO PÓ.....	44
2.4.1	Etapas do processo	46
2.4.1.1	Obtenção de pós metálicos	47
2.4.1.2	Mistura.....	50
2.4.1.3	Compactação	51
2.4.1.4	Sinterização.....	52
2.4.1.4.1	<i>Aditivos ou ativadores de sinterização</i>	<i>55</i>
2.5	AÇO INOXIDÁVEL COM GRADIENTE FUNCIONAL PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1	MATERIAIS	62
3.2	MÉTODOS	62
3.2.1	Caracterização dos pós	63
3.2.1.1	Morfologia e composição química	63
3.2.1.2	Distribuição de tamanho de partículas	64
3.2.1.3	Densidade batida.....	64
3.2.1.4	Fluidez.....	65
3.2.2	Obtenção dos corpos de prova.....	65
3.2.2.1	Determinação do gradiente funcional	66

3.2.2.2	Mistura dos pós precursores	67
3.2.2.3	Compactação	68
3.2.2.4	Sinterização.....	69
3.2.3	Caracterização dos corpos de prova.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	72
4.1.1	Morfologia e composição química.....	72
4.1.2	Distribuição de tamanho de partículas.....	75
4.1.3	Densidade batida.....	75
4.1.4	Fluidez.....	79
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE METALURGIA DO PÓ	80
4.2.1	Compactação.....	80
4.2.2	Sinterização	83
5	CONCLUSÃO	90
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

Um dos temas mais inovadores e em crescente evolução nas áreas de pesquisa em Engenharia e Medicina é o desenvolvimento de biomateriais que possam atuar no tratamento de doenças e como substitutos temporários ou permanentes de órgãos e tecidos vivos, possibilitando a reconstrução de várias partes do corpo humano (SAIZ *et al.*, 2013). Assim, são crescentes as pesquisas e estudos relacionados à compatibilidade entre os dispositivos e o organismo, buscando adequar o tipo de matéria-prima utilizada na produção do biomaterial com sua função exercida. Os estudos envolvem temas como rotas de síntese, formas de processamento, qualidade e esterilidade clínica, bem como resposta do biomaterial ao tecido hospedeiro, fatores esses que determinam o sucesso na sua utilização.

Diante do exposto, o desenvolvimento de novos biomateriais a partir do estudo detalhado dos compostos químicos utilizados em sua constituição, de suas propriedades, vantagens, desvantagens e de sua aplicabilidade, bem com a melhoria das suas propriedades mecânicas, físicas e químicas é fundamental para proporcionar melhor qualidade de vida das pessoas.

Com o aumento da expectativa de vida populacional e visando ao bem-estar de todos, torna-se essencial a concepção de novos biomateriais ou a melhoria em termos de propriedades dos existentes, a fim de aumentar a sua vida útil e diminuir a rejeição quando implantados no corpo humano (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

Os metais mais utilizados como biomateriais são os aços inoxidáveis, as ligas de titânio e o titânio comercialmente puro, bem como as ligas à base de cobalto-cromo, tântalo, nióbio e do sistema binário titânio-níquel (BIERHALZ; MORAES; PIRES, 2015). Um dos aços inoxidáveis austeníticos mais utilizados em implantes é o AISI 316L, visto que combina as propriedades de boa aceitação pelo organismo humano, boa usinabilidade, alta resistência mecânica e custo relativamente baixo se comparado às ligas metálicas de cobalto-cromo-molibdênio ou de titânio (GIORDANI; FERREIRA; BALANCIN, 2007).

Diante do exposto, o presente trabalho concentra-se em produzir um material com gradiente funcional a partir dos pós atomizados de aço inoxidável austenítico AISI 316L e de pós de boro amorfos, que atuam como aditivos ou

ativadores de sinterização, por meio do processo de metalurgia do pó. Apresenta-se um processo alternativo, em escala laboratorial, para possível obtenção desse aço numa estrutura de gradação funcional, associada à sua caracterização física, mecânica, eletroquímica, microestrutural e biológica, tendo o material produzido potencial para ser aplicado como biomaterial.

1.1 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Com o crescimento do envelhecimento populacional em países de todo o mundo e as altas taxas de acidentes automobilísticos com lesões graves, levando ao crescimento do número de cirurgias ortopédicas mundialmente devido à perda de massa óssea, associadas também aos problemas ligados à velhice, como osteoporose, os biomateriais têm auxiliado algumas partes do corpo humano para que possam desempenhar suas funções satisfatoriamente. Estes, por sua vez, devem ter uma composição química adequada e condição superficial apropriada para que não sejam rejeitados pelo organismo, visto que podem sofrer desgaste e corrosão, causando hipersensibilidade e a necessidade de nova cirurgia para substituição. Por conseguinte, as despesas para pacientes, convênios médicos e instituições públicas de saúde elevam-se.

O tecido ósseo é o mais transplantado em todo o mundo, chegando a atingir 2,2 milhões de implantes realizados anualmente (SAIZ *et al.*, 2013). Diante disso, o desenvolvimento de biomateriais para substituição óssea torna-se uma necessidade primordial nas pesquisas de materiais. Ademais, a grande incidência dos problemas citados anteriormente é um dos principais motivos para que sejam estudados novos materiais e aprimorados os já existentes.

O custo produtivo de biomateriais fabricados com aços inoxidáveis é um dos mais baixos, o que justifica a sua grande utilização em próteses para substituição óssea (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006). Uma alternativa para melhorar a resposta na interface tecido-implante é a fabricação de um biomaterial a partir dos pós de aço inoxidável AISI 316L utilizando o processo de metalurgia do pó para desenvolver no mesmo um gradiente funcional que possibilite controlar suas propriedades mecânicas. Esse gradiente funcional pode ser obtido com a alteração das misturas de pós metálicos e seus respectivos gradientes de misturas de pós.

Isso tem notável relevância para tornar as propriedades mecânicas, principalmente o módulo de elasticidade, similares entre o material que está sendo implantado e o tecido ósseo, a fim de evitar o fenômeno de *stress shielding*¹ e melhorar a distribuição de tensões na interface tecido-implante.

Assim sendo, o desenvolvimento de novos materiais para aplicação biomédica, nos quais se tenha adequada resistência mecânica, biocompatibilidade, resistência ao desgaste e à corrosão, bem como baixo módulo de elasticidade, próximo ao do tecido ósseo, é um dos objetivos de diversos estudos e pesquisas (KUTTY; BHADURI; BHADURI, 2004). Este trabalho possui como finalidade produzir um material para possível aplicação como biomaterial e que possua características de gradiente funcional, visando controle das propriedades mecânicas, a fim de minimizar processos de corrosão e desgaste a que estaria submetido, aumentando a sua vida útil. Deste modo, possíveis danos ao paciente podem ser reduzidos, bem como despesas extras ao mesmo e aos sistemas de saúde nos casos de realização de cirurgias para substituição de implantes rejeitados, falhados ou fraturados.

1.2 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é produzir um Material com Gradiente Funcional, a partir dos pós de aço inoxidável austenítico AISI 316L e dos pós de boro amorfo, pelo processo de Metalurgia do Pó, para possível aplicação como biomaterial.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os pós quanto à morfologia, granulometria, densidade batida e fluidez.
- Analisar o empacotamento dos pós em função da morfologia das partículas e de sua distribuição de tamanhos.

¹ Blindagem contra tensões mecânicas, onde ocorre a reabsorção do tecido ósseo e o desligamento do implante a longo prazo, devido à diferença de módulo elástico dos mesmos, sendo uma das principais causas para revisão cirúrgica.

- Avaliar as propriedades físicas (densidade aparente e porosidade), microestruturais, mecânicas (resistência à tração e compressão, módulo de elasticidade e microdureza) do material produzido.
- Avaliar a resistência à corrosão do material produzido em fluido corpóreo simulado.
- Avaliar o material produzido quanto à citotoxicidade celular para fins de possível aplicação como biomaterial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica a respeito de biomateriais, dando-se ênfase aos biometais, em especial o aço inoxidável austenítico AISI 316L, aos Materiais Metálicos com Gradiente Funcional (MGFs) e à técnica de Metalurgia do Pó. Por fim, uma revisão sobre Aços Inoxidáveis com Gradiente Funcional produzidos a partir da Metalurgia do Pó e possivelmente aplicados como biomateriais será apresentada.

2.1 BIOMATERIAIS

Todos os materiais sejam metálicos, poliméricos ou cerâmicos podem ser utilizados como biomaterial, desde que cumpridas determinadas exigências, como serem esterilizáveis e com capacidade de mimetizar características do elemento substituído ou auxiliar no funcionamento orgânico (BIERHALZ; MORAES; PIRES, 2015).

No caso de procedimentos cirúrgicos associados ao uso de próteses de joelho e quadril, os biomateriais mais utilizados são alumina, hidroxiapatita, titânio, aço inoxidável, carbono pirolítico, polietileno e ligas de cobalto-cromo. Já na oftalmologia, para lentes artificiais e córneas, é utilizado polietileno, silicone e tereftalatos. Para cirurgias cardiovasculares é comum o uso de carbono pirolítico, tereftalatos, polietileno e titânio. A odontologia, especialmente em implantes, utiliza biovidro, alumina, hidroxiapatita, porcelanas, amálgama, titânio e ligas de cobalto-cromo. Por fim, a cirurgia plástica utiliza biomateriais como silicone, principalmente para dispositivos estéticos (RAVAGLIOLI; KRAJEWSKI, 1992).

Conforme Bruck (1980), biomateriais são materiais de origem natural ou sintética em contato com tecidos e fluídos biológicos, com vista a serem utilizados em aplicações protéticas, terapêuticas e diagnósticas, sem prejudicar o organismo. Já Williams (1987) descreve um biomaterial como sendo alguma substância (exceto medicamentos) ou a combinação de substâncias, de origem natural ou sintética, que podem ser utilizadas por algum período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata ou substitui algum tecido, órgão ou função. De acordo com Williams (1992), podem ser definidos como materiais não vivos utilizados em um

dispositivo médico, com o objetivo de interagir com o sistema biológico. Para Mahapatro (2015), biomateriais, quando utilizados em implantes ortopédicos, podem ser definidos como dispositivos mecânicos artificiais que substituem ou suportam parte da estrutura do esqueleto do corpo humano.

Portanto, a definição de biomaterial varia conforme cada autor e, pela abrangência do campo de aplicação, não existe consenso entre pesquisadores para uma única definição de biomaterial. Contudo, a área de biomateriais engloba aspectos tecnológicos da Medicina, Biologia, Química e Ciência dos Materiais em conjunto com os princípios da Engenharia, para que estes exerçam determinadas funções, como substituição de partes doentes ou danificadas, correção de anormalidades ou problemas estéticos, bem como auxílio em diagnósticos e tratamentos (RATNER *et al.*, 2004).

A seleção do material a ser utilizado como biomaterial deve levar em consideração as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, importantes para seu desempenho, além dos métodos de processamento (HELSEN; BREME, 1998). Assim, conforme Lima (2006), um biomaterial para ser considerado ideal deve apresentar biocompatibilidade, biofuncionalidade, propriedades mecânicas (limite de escoamento, ductilidade, tenacidade à fratura) apropriadas, resistência mecânica adequada à tração, compressão, flexão, fadiga, torção e ao cisalhamento, resistência à corrosão, rugosidade, bioestabilidade e bioatividade apropriada, bem como ser esterilizável utilizando temperatura, produtos químicos, radiação ou plasma para que ocorra a completa destruição de todas as formas de vida microbiana, sem alteração do estado energético superficial do material.

Resumidamente, todos os aspectos considerados na seleção de qualquer material para ser utilizado no corpo humano podem ser unificados na necessidade que ele seja compatível com o meio no qual será implantado e que permita a recuperação da função perdida. É do cumprimento de cada um desses requisitos que se desenvolveu o conceito de biocompatibilidade e de biofuncionalidade (BOSCHI, 1996).

A biocompatibilidade é a capacidade de um material que, em contato com o meio biológico, tenha um desempenho satisfatório para uma aplicação específica (WILLIAMS, 1981). Refere-se à situação criada quando o biomaterial é implantado num organismo vivo, no qual não deve exercer nenhuma influência negativa e nem ser influenciado pelo meio que o cerca (BOSCHI, 1996), ou seja, o material não deve

provocar um efeito local ou sistêmico indesejável no receptor, mas gerar a resposta celular adequada e vantajosa (WILLIAMS, 1992).

Conforme Bose (1993), os materiais são considerados biocompatíveis quando não causam a rejeição do meio biológico vivo. A biocompatibilidade de um material é considerada ótima se promover a formação de tecido normal na sua superfície e também estabelecer com o meio biológico adjacente uma interface contínua capaz de suportar os esforços dos quais o local do biomaterial está submetido. Portanto, o termo biocompatibilidade indica que o material não apresenta toxicidade, nem desenvolve reações alergênicas, mutagênicas ou carcinogênicas e, ainda, não influencia na fertilidade do paciente (GROTH; FALCK; MIETHKE, 1995).

Quando se trata de biocompatibilidade é importante ser analisada com cautela, pois este fenômeno está diretamente relacionado com o efeito do ambiente orgânico no material, bem como ao efeito desse material no organismo (WILLIAMS, 1987). A Figura 1 mostra a presença de tecido necrosado na região em contato com a prótese implantada, indicando sérios problemas de biocompatibilidade.

Figura 1 – Processo de necrose desencadeado pela falta de biocompatibilidade entre implante e sistema biológico



Fonte: Barbosa; Tomachuck; Costa (2006)

Associado a biocompatibilidade, o biomaterial precisa apresentar outra característica denominada biofuncionalidade, isto é, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função para o qual foi projetado. Portanto, a biofuncionalidade pode ser definida como um conjunto de propriedades que devem estar presentes em um dispositivo para que esse possa desenvolver a função desejada (BOSCHI, 1996).

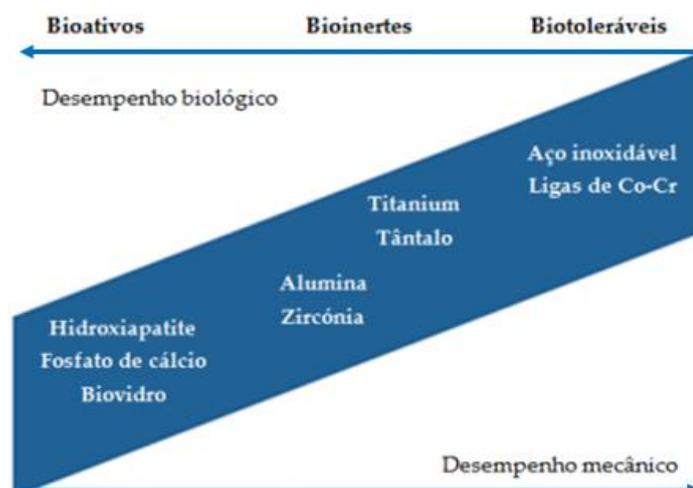
Os biomateriais podem ser classificados quanto à sua origem, em naturais

ou sintéticos, de acordo com a resposta biológica que podem causar no tecido hospedeiro (biotoleráveis, bioinertes, bioativos, biodegradáveis, bioreativos) e quanto à sua composição química ou natureza em poliméricos, metálicos, cerâmicos e compósitos (ANDERSON, 2001).

Como pode ser observado na Figura 2, que relaciona o desempenho biológico e mecânico de materiais bioativos, bioinertes e biotoleráveis, verifica-se que materiais bioativos apresentam maior desempenho biológico devido à similaridade química existente entre eles e os tecidos vivos do organismo, não havendo a formação de tecido fibroso. Contudo, como a maioria dos materiais bioativos são compostos cerâmicos ou vitrocerâmicos, apresentam alta fragilidade, comprometendo seu desempenho mecânico se utilizados na fabricação, por exemplo, de próteses de joelho e quadril.

Em contrapartida, materiais biotoleráveis apresentam baixo desempenho biológico, devido à formação de uma camada fibrosa entre a interface tecido-implante, decorrente da liberação de íons e compostos químicos pelo processo corrosivo e de desgaste a que estão submetidos estes tipos de materiais. Contudo, materiais biotoleráveis, como aços inoxidáveis e ligas de cobalto-cromo, apresentam elevado desempenho mecânico, o que favorece, por exemplo, a fabricação de próteses de joelho e quadril, onde as propriedades de resistência ao desgaste e à fadiga são essenciais, sendo consideradas superiores para tais materiais se comparadas àquelas atingidas pelos materiais bioativos (HELMUS; GIBBONS; CEBON, 2008) exemplificados na Figura 2.

Figura 2 – Comparativo entre o desempenho biológico e mecânico de materiais bioativos, bioinertes e biotoleráveis



Fonte: Helmus; Gibbons; Cebon (2008)

2.2 BIOMATERIAIS METÁLICOS

Biomateriais metálicos são amplamente utilizados na fabricação de dispositivos médicos devido à alta ductilidade, excelente condutividade elétrica e térmica, à alta resistência mecânica e à fratura, boa resistência à fadiga, ao desgaste e à corrosão, além de boa resistência à tração e tenacidade à fratura, tornando-os eficazes no desempenho de seus serviços em situações de elevadas solicitações (ZOU; RUAN, 2004).

Combinado com o processamento relativamente fácil, em formas simples ou complexas, usando técnicas de fabricação disponíveis como fundição, forjamento, usinagem, entre outras, esses materiais têm sido amplamente usados nos campos da ortopedia e odontologia. Além disso, também podem ser utilizados em dispositivos para implantes cardiovasculares, neurovasculares e neuromusculares (PILLIAR *et al.*, 1991). Contudo, é preciso atentar para a composição química desses metais quando implantados no organismo humano, visto que podem provocar reações adversas quando partículas são liberadas em concentrações elevadas no mesmo. Por exemplo, cobre, ferro, magnésio e zinco são toleráveis pelo corpo humano em reduzidas quantidades, mas em altas concentrações tornam-se tóxicos (PARIDA; BEHERA; MISHRA, 2012).

Além disso, ao serem utilizados metais como biomateriais, deve-se considerar a resistência à corrosão quando submetidos a meios fisiológicos de baixo pH, visto que pode haver a degradação destes metais em óxidos e outros compostos que podem ser tóxicos para os tecidos vivos. A adesão ao tecido ósseo vizinho também precisa ser analisada e a densidade controlada, visto que a alta densidade típica de alguns metais pode implicar em biomateriais de elevada massa, desconfortáveis ao paciente (PARIDA; BEHERA; MISHRA, 2012).

Conforme Long; Rack (1998), os materiais metálicos de uso comum na área biomédica abrangem três grupos: ligas à base de cobalto, ligas à base de titânio e aços inoxidáveis austeníticos, principalmente o AISI 316L. O titânio e suas ligas têm a vantagem de possuir densidade e módulo de elasticidade relativamente baixo em relação aos outros biomateriais metálicos, mais próximos ao do tecido ósseo cortical, conforme a Tabela 1 (NIINOMI, 2002). Contudo, o alto custo da matéria-prima e de seu processamento, bem como a baixa usinabilidade dessas ligas constituem desvantagens importantes a serem consideradas no projeto de um dispositivo

biomédico. Diante disso, os aços inoxidáveis austeníticos têm sido bastante utilizados (GIORDANI; FERREIRA; BALANCIN, 2007).

Tabela 1 – Valores de módulo de elasticidade, resistência à tração, tensão de ruptura, tenacidade à fratura e densidade de alguns biomateriais metálicos em comparação ao tecido ósseo cortical

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa)	Densidade (g.cm⁻³)
Tecido ósseo cortical	7-25	70-150	130-150	2-12	2,0
Co-Cr-Mo	230	655-1800	900-1540	100	8,5
Aço inoxidável AISI 316L	210	580-1350	540-1000	100	8,0
Ti-6Al-4V	106	760	900	80	4,5

Fonte: Adaptado de Niinomi (2002); Patel; Gohil (2012); Rijken; Colyer (2017)

De acordo com a Tabela 1, verifica-se que o aço inoxidável AISI 316L, as ligas de cobalto-cromo-molibdênio e de titânio-alumínio-vanádio possuem módulo elástico muito maior do que aquele apresentado pelo tecido ósseo cortical, fazendo com que quase toda a carga seja suportada pelo dispositivo e muito pouco pelo tecido ósseo, podendo ocasionar respostas biológicas como atrofia em torno do local do implante, necessitando de cirurgias de revisão. Isto é conhecido como efeito de blindagem contra tensões mecânicas (LONG; RACK, 1998).

2.2.1 Aços inoxidáveis

A utilização do aço inoxidável como biomaterial iniciou no ano de 1926, quando foi desenvolvido um material contendo 18% de cromo, 8% de níquel, entre 2 e 4% de molibdênio, além de uma pequena porcentagem de carbono. Essa composição proporcionou resistência à corrosão suficiente para que fosse utilizado como implante no corpo humano (ARAÚJO; COUTO, 2004).

Aços inoxidáveis podem ser classificados conforme a microestrutura que apresentam na temperatura ambiente em austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação (VAN VLACK, 2002). Com exceção dos aços inoxidáveis duplex, austeníticos, ferríticos e martensíticos possuem aplicações para dispositivos médicos, conforme o Quadro 1. A dureza dos martensíticos classifica-os

como ideais para instrumentos cirúrgicos e odontológicos. Os ferríticos são pouco utilizados em aplicações médicas, ao contrário dos austeníticos, que são os mais usados, tanto em dispositivos implantáveis quanto não implantáveis (DAVIS, 2003).

Quadro 1 – Categorias de aços inoxidáveis e suas aplicações biomédicas

Aços inoxidáveis	Aplicações	Exemplos
Martensíticos	Instrumentos odontológicos e cirúrgicos	Alicates ortodônticos e bisturis
Ferríticos	Instrumentos cirúrgicos muito limitados	Pinos-guia e fixadores
Austeníticos	Grande número de dispositivos médicos não implantáveis, implantes de curto prazo e substituições totais do quadril	Materiais para implantes e instrumentação
Duplex	Ainda não aplicados como biomateriais	Sem aplicações

Fonte: Davis (2003)

Segundo Callister (2007), aços inoxidáveis possuem maior módulo de elasticidade em relação às ligas de titânio e maior resistência mecânica que o titânio comercialmente puro, possibilitando a produção de peças com menores dimensões, além de custo inferior ao das ligas de titânio. Consistem nos metais mais frequentemente utilizados para substituição de tecidos rígidos, demonstrando boa combinação de resistência mecânica, ductilidade, custo efetivo e facilidade de fabricação (ARAÚJO; COUTO, 2004). Para Chiaverini (2005), os aços inoxidáveis apresentam maior resistência à corrosão em meios líquidos, gasosos e atmosféricos quando comparados a outros aços. Contudo, caso ocorra perda do filme passivo, quando expostos a determinados meios como fluidos internos do corpo humano de baixo pH, tornam-se susceptíveis à corrosão (PADILHA; GUEDES, 1994).

Aços são denominados inoxidáveis quando apresentam em sua composição teor mínimo entre 10 e 12% de cromo, conferindo-lhes boa resistência à corrosão pela formação de um filme fino superficial de cromo (VILLAMIL *et al.*, 2002). Segundo Padilha; Guedes (1994), para apresentarem suas propriedades de resistência à corrosão, devem estar permanentemente em presença de oxigênio ou de uma substância oxidante.

Portanto, em sua composição química utilizam-se elevados teores de cromo, principal elemento responsável pela formação da camada passiva (SILVA; OLIVEIRA, 2012). Contudo, sua adição deve ser controlada, uma vez que desestabiliza a austenita, favorecendo a formação de outras fases (PADILHA; GUEDES, 1994), especialmente a ferrita, já que esse elemento é formador dessa

fase, ou seja, quanto maior o teor de cromo no aço inoxidável, mais níquel é necessário para formar ou manter a estrutura austenítica (DAVIS, 2000).

Aços inoxidáveis austeníticos são os principais aços aplicados como biomateriais. Os mesmos retêm, em baixas temperaturas, a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) do ferro, garantindo-lhes boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, além de boa soldabilidade, elevada ductilidade e tenacidade se comparado aos ferríticos e martensíticos. Além disso, podem ser facilmente limpos e esterilizados, tanto por métodos químicos quanto térmicos, o que constitui mais uma característica favorável para aplicações como biomateriais (ARAÚJO; COUTO, 2004).

Aços inoxidáveis austeníticos são aplicados na área química, petroquímica, farmacêutica, alimentícia e, principalmente, na biomédica, como implantes ortopédicos e ortodônticos, devido à boa resistência à corrosão, à fadiga e à fratura. Particularmente, não são magnéticos e nem passíveis de tratamento térmico de endurecimento, que só ocorre, como no aço inoxidável austenítico AISI 316L, por encruamento, devendo ser realizado com cuidado para não gerar a estrutura martensítica ferromagnética. Certos aços inoxidáveis austeníticos podem desenvolver maior resistência e dureza por meio de trabalho a frio. Por isso, esses aços são usados para fabricar parafusos e placas para tecidos ósseos (TSCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

Os aços inoxidáveis austeníticos são ligas de ferro-cromo-níquel e devem possuir teor mínimo de 10 a 12% de cromo e altos teores níquel (em torno de 8%, podendo chegar a 30%), bem como menores teores de molibdênio, nitrogênio e carbono. O principal elemento responsável pela resistência à corrosão por pite é o molibdênio, enquanto o níquel é adicionado para estabilizar a estrutura austenítica. Nitrogênio eleva a resistência à corrosão por pite e manganês previne a fragilização (SCHIPTSCHIN; PINEDO, 2010).

Aços inoxidáveis são classificados, de acordo com a *American Iron and Steel Institute* (AISI), em três grupos: série 200, 300 e 400. As séries 200 e 300 representam os aços inoxidáveis austeníticos. Já a série 400 refere-se aos aços inoxidáveis ferríticos e martensíticos (DAVIS, 1994).

Os austeníticos da série AISI 300 representam entre 65 e 70% da quantidade dos aços inoxidáveis utilizados. Apresentam os melhores resultados de toxicidade ao organismo humano, deposição e desnaturação de proteínas, redução

de fibrinogênios, deposição de plaquetas, hemólise e destruição de leucócitos em comparação aos outros aços inoxidáveis (ARAÚJO; COUTO, 2004). Dominam a produção devido à facilidade de fabricação e à combinação de propriedades como resistência mecânica e à corrosão (PADILHA; GUEDES, 1994).

2.2.1.1 Aço inoxidável austenítico AISI 316L

Dentre os aços inoxidáveis da série AISI 300, o austenítico 316L, também chamado de aço cirúrgico, tem sido bastante utilizado como biomaterial devido as suas propriedades mecânicas adequadas e boa resistência à corrosão, razoável biocompatibilidade, bioinércia, além de boa usinabilidade e custo relativamente baixo se comparado às ligas de titânio (GIORDANI; FERREIRA; BALANCIN, 2007). Para Park; Lakes (2007), o aço inoxidável AISI 316L exibe flexibilidade para atingir uma grande faixa de propriedades, dependendo da composição, tratamento térmico e conformação mecânica.

O aço inoxidável AISI 316L tem sido largamente utilizado na fabricação de equipamentos e instrumentos cirúrgicos, bem como em dispositivos temporários para traumas ósseos como placas, parafusos, pinos, além de dispositivos permanentes para substituições totais das articulações do quadril (DAVIS, 2003). Como possui altos valores de propriedades mecânicas, consegue suportar os esforços de flexão e impacto requeridos sem romper (AMANOV; LEE; PYUN, 2017).

A composição química do aço inoxidável AISI 316L está disposta na Tabela 2. O níquel melhora propriedades como ductilidade, resistência mecânica e soldabilidade. O silício aumenta a resistência à corrosão localizada em solução sólida e a resistência mecânica do material em altas temperaturas (CHIAVERINI, 2001). A função do cromo, além de aumentar a resistência à corrosão, é elevar a dureza (PARK; LAKES, 2007).

Tabela 2 – Composição química do aço inoxidável AISI 316L

Elemento químico	Percentual (em massa)	Tolerância (%)
Carbono	0,03 (máximo)	0,005
Manganês	2,00 (máximo)	0,04
Fósforo	0,025 (máximo)	0,005

Elemento químico	Percentual (em massa)	Tolerância (%)
Enxofre	0,010 (máximo)	0,005
Nitrogênio	0,1 (máximo)	0,01
Cromo	12-14	0,20
Molibdênio	2-3	0,10
Níquel	8-15	0,15
Cobre	0,50 (máximo)	0,03
Silício	0,70 (máximo)	0,05
Ferro	Balanço	-

Fonte: Davis (1994)

Sendo que o carbono é o principal elemento responsável pelo aumento da resistência mecânica dos aços inoxidáveis, a diminuição do seu teor no AISI 316L torna-o com menor resistência mecânica e maior resistência à corrosão intergranular se comparado aos aços com alto teor de carbono. A letra “L” está associada à expressão *low carbon content*². A literatura indica que aços inoxidáveis com teores de carbono superiores a 0,03%, como no caso do AISI 316, que possui 0,08%, tendem a sofrer sensitização, diminuindo drasticamente a sua resistência à corrosão. Conseqüentemente, os fluidos corporais atacam de forma mais agressiva a superfície e o interior de tais aços inoxidáveis, aumentando a liberação de íons nocivos ao organismo. Assim, a vida útil dos implantes diminui de forma considerável, devido à alta citotoxicidade gerada (ZIETALA *et al.*, 2016).

O aço inoxidável AISI 316L não possui propriedades magnéticas (ferromagnetismo), podendo ser realizada ressonância em pacientes que contenham próteses desse metal, sem ocorrer irritações e inflamações (DEVGE; TJELLSTRÔM; NELLSTRÔM, 1997). Como visto, nenhum biomaterial mostra-se completamente livre de reações adversas no organismo humano, entretanto esse material metálico apresenta um nível de resposta biológica aceitável quando usado em situações adequadas (MILOSEV, 2011).

Conforme Schwartzman (2009), aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L para aplicações biomédicas precisam ser isentos de ferrita delta e fases intermetálicas. Portanto, não devem apresentar nenhuma fase secundária além da austenita na sua microestrutura, visto que a mesma oferece maior resistência à corrosão. Uma liga é

² Baixo teor de carbono.

denominada austenítica quando os componentes da matriz, no caso o ferro, assumem a estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC), denominada fase gama (COLPAERT, 2008).

A Tabela 3 reúne as principais propriedades físicas, químicas e mecânicas do aço inoxidável AISI 316L (DUARTE; GODOY, 2015; ZIETALA *et al.*, 2016; AMANOV; LEE; PYUN, 2017).

Tabela 3 – Principais propriedades do aço inoxidável AISI 316L

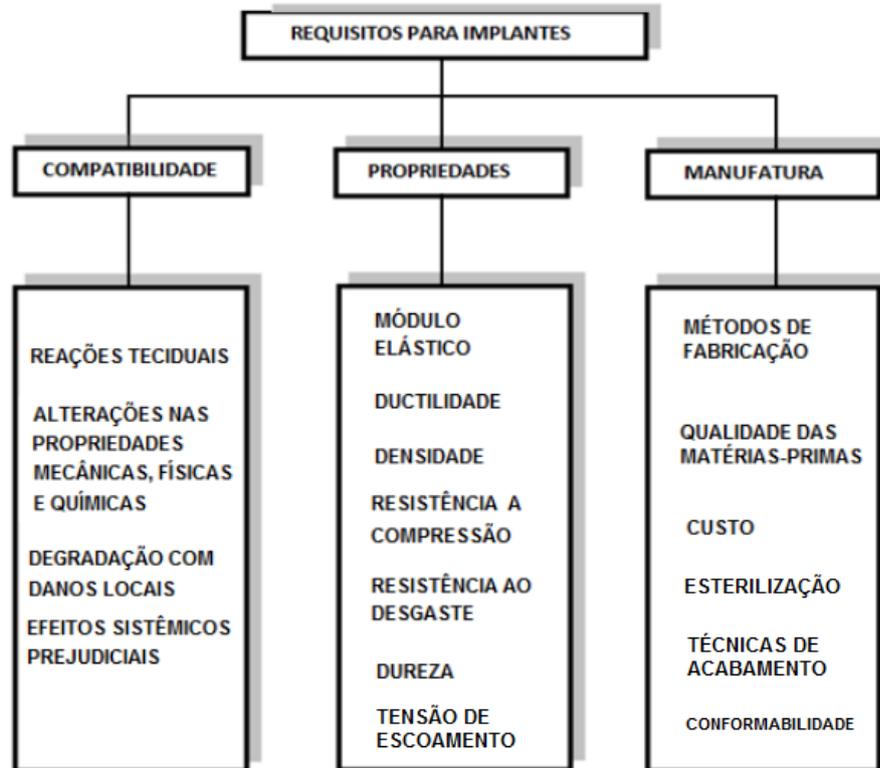
Propriedade	Valor
Densidade no estado fundido	7,9-8 g.cm ⁻³
Densificação sinterizado a 1000 e 1100 °C	68,7-84,5%
Ponto de fusão	1375-1400 °C
Microdureza <i>Vickers</i> no estado recozido	215-225 HV
Módulo elástico	190-200 GPa
Limite de resistência à tração (LRT)	594 MPa
Tensão de escoamento e ruptura	246 MPa 540-1000 MPa
Tenacidade à fratura	100 MPa
Alongamento até a ruptura	30%
Condutividade e capacidade térmica	16,2 W.(m.°C) ⁻¹ a 100 °C 500 J.(kg.°C) ⁻¹
Coefficiente de Poisson	0,27-0,30

Fonte: Adaptado de Duarte; Godoy (2015); Zietala *et al.* (2016); Amanov; Lee; Pyun (2017)

Para Silva; Oliveira (2012), implantes ortopédicos são produzidos em aço inoxidável AISI 316L pelo menor custo da matéria-prima quando comparado aos dispositivos à base de cobalto ou de titânio e devido às boas propriedades mecânicas. De acordo com Recum (1999), para servir de maneira segura e apropriada sem rejeição, um implante fabricado com esse material deve possuir basicamente as seguintes características: biocompatibilidade, associada à hemocompatibilidade, citotoxicidade e alergenicidade; elevada resistência à corrosão; propriedades mecânicas adequadas e elevada resistência ao desgaste.

Chu *et al.* (2002) traduz os principais requisitos a serem avaliados na fabricação de implantes ortopédicos de aço inoxidável AISI 316L por meio da Figura 3.

Figura 3 – Principais requisitos a serem analisados na fabricação de implantes ortopédicos em aço inoxidável AISI 316L



Fonte: Adaptado de Chu *et al.* (2002)

Por meio da Figura 3, verifica-se que os principais requisitos a serem considerados na fabricação de implantes ortopédicos de aço inoxidável AISI 316L envolvem aspectos de compatibilidade, propriedades e elementos de manufatura. Diante disso, devem ser criteriosamente avaliadas características de biocompatibilidade e demais reações com o tecido ósseo, bem como alterações provocadas por este nas propriedades físicas, mecânicas e químicas do material, além da possível degradação e liberação de partículas metálicas com danos locais e efeitos sistêmicos prejudiciais (CHU *et al.*, 2002).

Além disso, propriedades como resistência mecânica, tensão de escoamento, módulo elástico, ductilidade, densidade, resistência à compressão, ao desgaste, à fadiga e à corrosão, bem como dureza devem ser avaliadas na fabricação de implantes ortopédicos desse aço inoxidável. Ademais, propriedades superficiais como topografia, rugosidade, composição, reatividade química e porosidade são importantes para determinar a quantidade e qualidade das células aderidas sobre os mesmos (ROSALES-LEAL *et al.*, 2010).

Portanto, implantes ortopédicos fabricados em aço inoxidável AISI 316L necessitam de compatibilidade biomédica e segurança mecânica (SUN; CHANG;

HUANG, 2013). Além disso, aspectos de manufatura como métodos de fabricação, conformabilidade, qualidade das matérias-primas empregadas, custo final do componente e técnicas de acabamento devem ser avaliados (CHU *et al.*, 2002). Ademais, é preciso atentar para o método de esterilização utilizado, uma vez que o estado energético da superfície desse aço inoxidável pode ser alterado, modificando sua resposta celular (MUSTER *et al.*, 1992).

Os implantes ortopédicos fabricados em aço inoxidável AISI 316L podem ser divididos em duas categorias: temporários e permanentes. Os implantes temporários desempenham a função de fixar fraturas por períodos pré-determinados até que ocorra a recuperação do membro danificado e possam ser retirados. Citam-se como exemplos placas de compressão, parafusos, arames, pinos e hastes intramedulares (DISEGI; ESCHBACH, 2000), conforme representado na Figura 4.

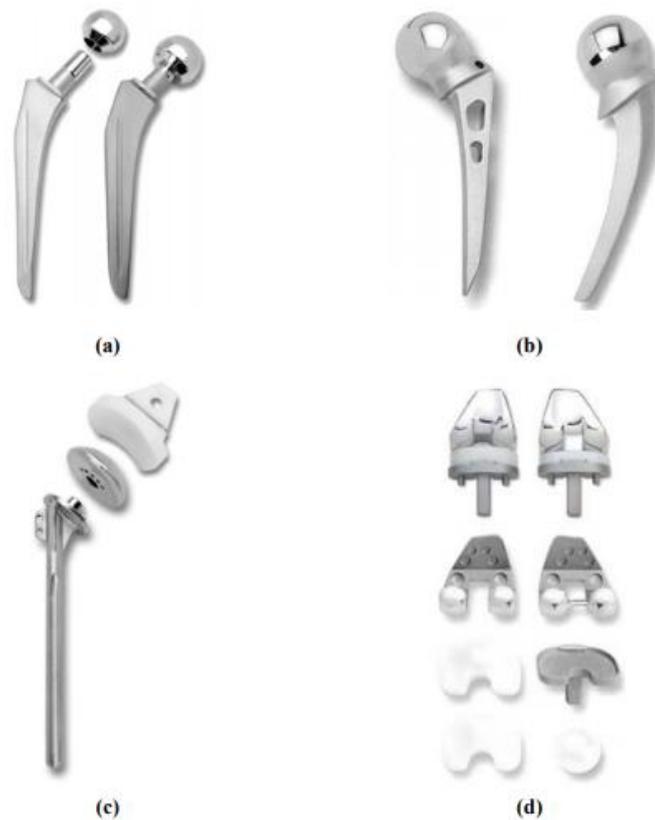
Por outro lado, implantes permanentes devem atuar por longos períodos, sem perder sua funcionalidade e qualidade, evitando danos ao paciente. Próteses de quadril, joelho, ombro, cotovelo e pulso são exemplos de implantes permanentes (DISEGI; ESCHBACH, 2000), conforme representado na Figura 5.

Figura 4 – Implantes de aço inoxidável AISI 316L temporários: (a) placas de compressão para pequenos fragmentos e (b) sistema de fixação para coluna



Fonte: Ortosíntese Indústria e Comércio (2010)

Figura 5 – Implantes de aço inoxidável AISI 316L permanentes: (a) próteses de quadril tipo *Muller*, (b) próteses de quadril tipo *Moore e Thompson*, (c) implante de ombro tipo *Neer* e (d) próteses de joelho



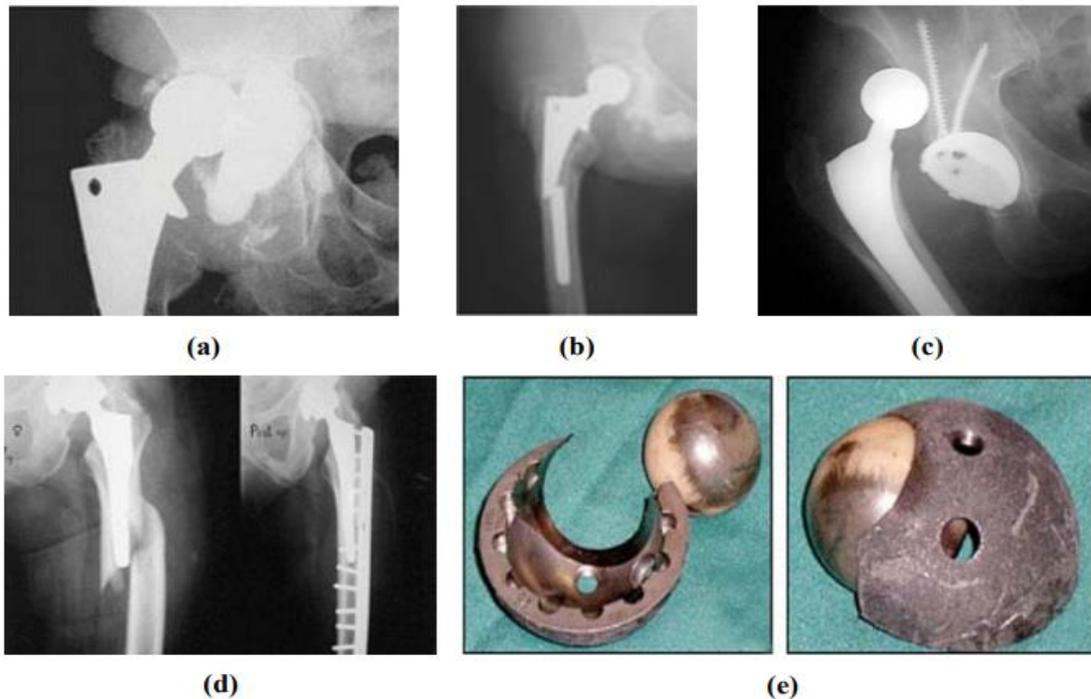
Fonte: Ortosíntese Indústria e Comércio (2010)

O desempenho de implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L após inserção no corpo humano é considerado em termos de resistência, integridade, qualidade superficial, segurança e durabilidade. Em determinadas situações, tais parâmetros são prejudicados, pois implantes estão sujeitos a falhas provenientes de fratura mecânica, desgaste, corrosão ou à combinação desses fatores (HOEPPENER; CHANDRASEKARAN, 1994).

No caso de implantes ortopédicos, especialmente fabricados em aço inoxidável AISI 316L, a presença de tensões mecânicas localizadas ou desgaste eliminam a camada passivada desse aço caso a mesma apresente alguma falha ou porosidade que leve à exposição do metal base com o meio externo, fazendo com que o processo de corrosão seja desencadeado (KURODA *et al.*, 1998). Além disso, a combinação do processo eletroquímico da corrosão e esforços mecânicos cíclicos podem provocar ou acelerar ainda mais a liberação de partículas metálicas, ocasionando falha do implante e levando a cirurgias de revisão prematuras. As mesmas consistem em procedimentos de grande porte para substituição de apenas um ou todos os componentes do implante metálico estando associadas aos

problemas de afrouxamento, falha, desgaste, luxações e fraturas (MACEDO, 2010), conforme mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Próteses metálicas com problemas removidas em cirurgias de revisão: (a) afrouxamento, (b) fratura, (c) luxação, (d) fratura no fêmur e (e) desgaste dos componentes



Fonte: Macedo (2010)

Conforme Azevedo; Hippert (2002), grande parte das falhas nos implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L ocorre devido a fatores bioquímicos, biomecânicos ou clínicos. Normalmente, os defeitos citados estão relacionados ao processo de fabricação desse aço inoxidável e ao fenômeno de sensibilização (GUERRA-FUENTES *et al.*, 2015). No Quadro 2 estão listados alguns fatores que podem desencadear falhas nos implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L.

Quadro 2 – Causas mais comuns de falhas nos implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L

Etapa	Causas
Projeto do implante	Regiões de alta concentração de tensões como entalhes, marcações em relevo, entre outros
Fabricação do implante	Presença de defeitos no material e falta de precisão dimensional
Seleção do material	Propriedades físicas, químicas e mecânicas incompatíveis e sensibilidade do paciente
Procedimento cirúrgico	Introdução de riscos, entalhes, danos pela utilização de ferramentas impróprias, procedimento de inserção incorreto e escolha de implante inadequado

Etapa	Causas
Reparação óssea	Reparação lenta que pode causar sobrecarga no material e afrouxamento devido à reabsorção óssea
Uso impróprio	Falta de informação sobre as restrições impostas no uso do implante

Fonte: Adaptado de Azevedo; Hippert (2002)

2.2.1.1.1 Corrosão

A resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 316L é resultado da proteção oferecida pela camada passiva rica em cromo, pois esse elemento possui maior afinidade com o oxigênio e forma um óxido termodinamicamente mais estável (DAVIS, 1994). As propriedades físico-químicas do filme passivo formado controlam o comportamento de corrosão do material, a interação com os tecidos e o grau de biocompatibilidade do implante (SHAHRYARI, 2008). Conforme Kerber; Tverberg (2000), esta camada é invisível, altamente protetora e de espessura muito fina, geralmente entre 3 e 5 nm.

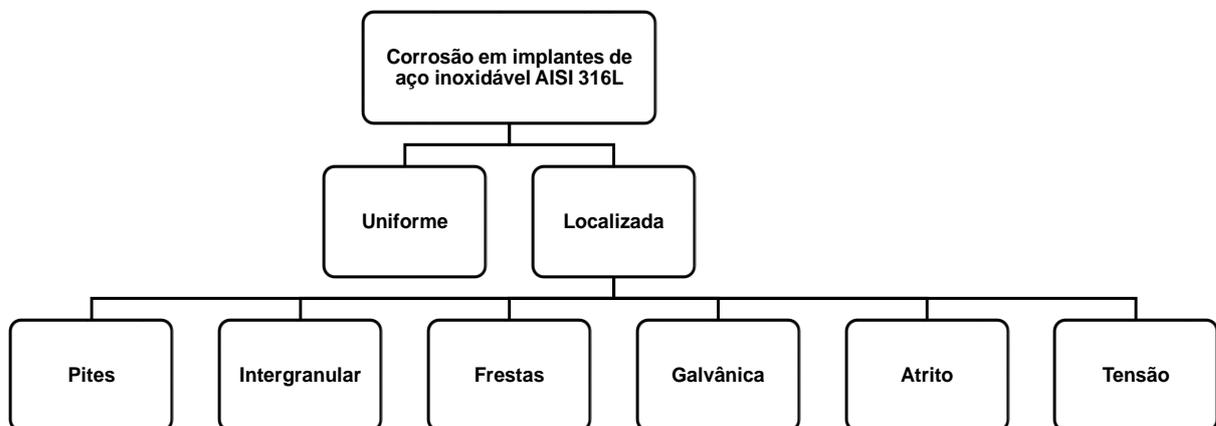
Caso essa camada não seja formada ou ocorra seu rompimento sem regeneração devido às condições anóxicas e ausência de oxigênio, o aço inoxidável AISI 316L sofrerá corrosão. A quebra da passividade ocorre quando há a remoção do filme passivo por fatores eletroquímicos, mecânicos ou químicos (KERBER; TVERBERG, 2000). A presença de tensões mecânicas localizadas e desgaste podem afetar a camada passiva e causar aumento no processo de corrosão, bem como aumentar a liberação de partículas resultantes do desgaste. Uma vez rompida a camada de passivação, o processo de corrosão se inicia e a liberação dos íons metálicos ocorrerá até que o filme seja regenerado, caso for possível (KURODA *et al.*, 1998).

Aços inoxidáveis austeníticos como o AISI 316L devem possuir filmes passivos com características capazes de limitar o processo corrosivo, como livres de porosidade, rugosidade, defeitos e trincas, espessura homogênea e de boa aderência ao longo da superfície do metal, a fim de proporcionar sua completa cobertura. Além disso, a camada passiva deve apresentar estrutura atômica que limite a migração de íons e elétrons por meio da interface metal-solução e ter a capacidade de manter sua integridade, mesmo sobre condições de solitação

mecânica (SCHMUKI, 2002). Ademais, a presença de um filme passivo mais estável, insolúvel e autorregenerável é um fator relevante quando se trata de implantes fabricados com esse aço inoxidável, pois tais características reduzem a liberação de íons cromo e níquel, que podem gerar infecções ou reações alérgicas em concentrações elevadas (SHAHRYARI, 2008).

O processo de corrosão em implantes fabricados em aço inoxidável AISI 316L pode ocorrer de forma uniforme ou localizada sobre sua superfície (JACOBS; GILBERT; URBAN, 1998). A Figura 7 apresenta os tipos de corrosão mais comuns em implantes ortopédicos fabricados com esse aço inoxidável.

Figura 7 – Tipos de corrosão mais comuns em implantes ortopédicos fabricados em aço inoxidável AISI 316L



Fonte: Adaptado de Jacobs; Gilbert; Urban (1998)

A corrosão uniforme ou generalizada consiste no ataque de toda a superfície do metal quando em contato com o meio corrosivo, ocorrendo perda uniforme na espessura. Todos os implantes ortopédicos de aço inoxidável AISI 316L, após a perda completa da camada passiva e em contato com fluidos biológicos, estão sujeitos a sofrer corrosão uniforme (GENTIL, 2011).

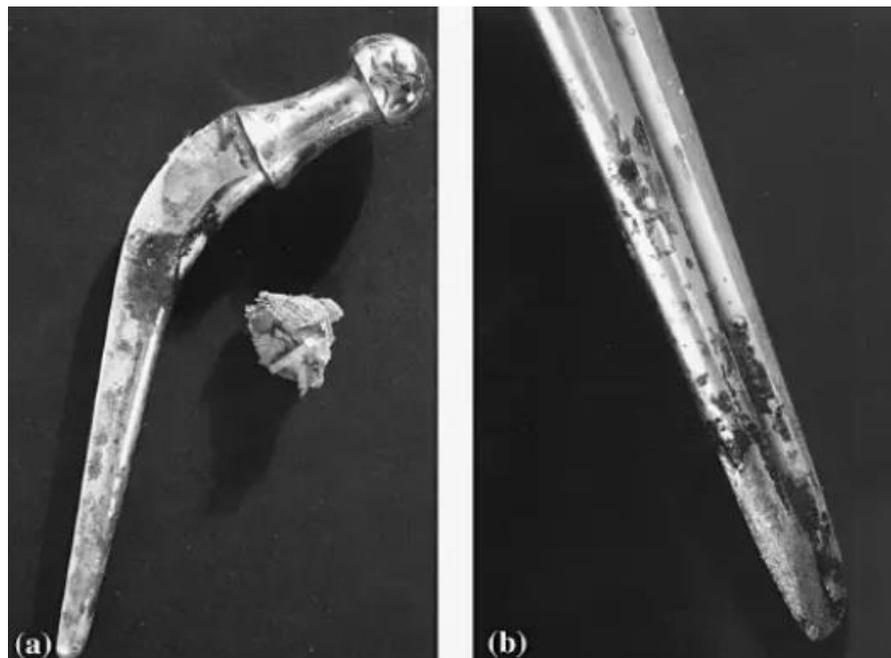
A corrosão localizada consiste na remoção seletiva do metal em pequenas áreas sobre a superfície do aço inoxidável AISI 316L, podendo ser distinguida pela variação do potencial sobre a superfície metálica, pelo aparecimento de correntes de corrosão ou de produtos separados, anódicos e catódicos. O processo corrosivo localizado geralmente inicia em regiões com certa heterogeneidade, seja no material ou no ambiente (VIRTANEN *et al.*, 2008).

A corrosão por pites ou corrosão puntiforme consiste no ataque localizado da superfície metálica do aço inoxidável AISI 316L devido à presença de íons agressivos no eletrólito. Manifesta-se pela formação de cavidades de pequena

extensão e razoável profundidade. Um pite é iniciado pela adsorção de ânions ativadores, especialmente, íons cloreto. É a principal forma de corrosão que ocorre no aço inoxidável AISI 316L (GEMELLI, 2001).

No caso de implantes ortopédicos fabricados em aço inoxidável AISI 316L, a corrosão por pites pode ser resultado do manuseio incorreto, como emprego de pinças na fixação dos mesmos e de marcações feitas na superfície, causando imperfeições que removem parcialmente a camada passiva, expondo o metal aos meios corrosivos (VILLAMIL *et al.*, 2002). A Figura 8(a) apresenta a corrosão por pites numa prótese de aço inoxidável AISI 316L após ser removida do paciente, mostrando esse processo corrosivo de forma mais aproximada por meio da Figura 8(b) (WALCZAK; SHAHGALDI; HEATLEY, 1998).

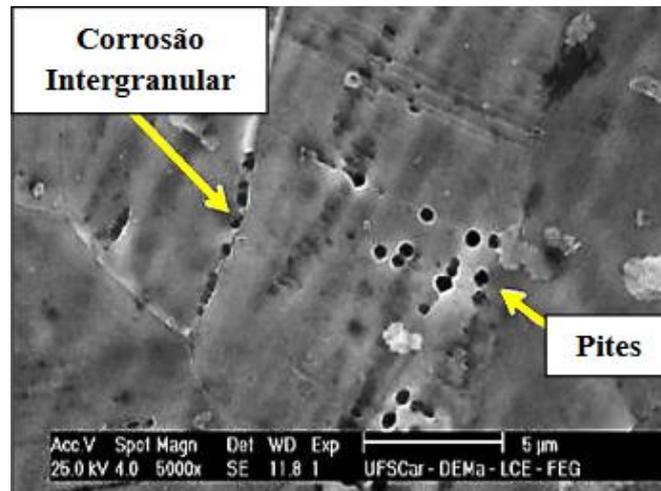
Figura 8 – Corrosão numa prótese de aço inoxidável AISI 316L após remoção do paciente:
(a) corrosão localizada por pites e (b) imagem aproximada



Fonte: Walczak; Shangaldi; Heatley (1998)

A Figura 9 mostra uma micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L que sofreu corrosão intergranular e por pites, indicadas pelas setas amarelas (AKID; DMYTRAKH; GONZALEZ-SANCHEZ, 2006; FERREIRA *et al.*, 2011). A corrosão intergranular ocorre quando esse aço sofre prévia sensibilização (em temperaturas entre 400 e 900 °C), onde o cromo presente em solução sólida precipita para os contornos de grãos na forma de carbonetos, implicando na eliminação da camada de passivação, tornando o material propenso à corrosão (PARDAL *et al.*, 2013).

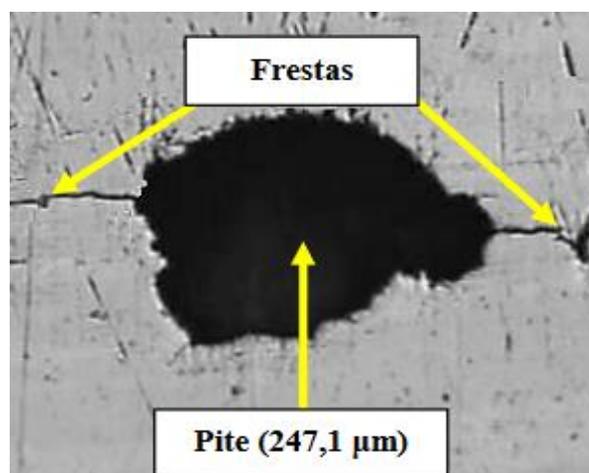
Figura 9 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L mostrando a corrosão intergranular e por pites



Fonte: Akid; Dmytrakh; Gonzalez-Sanchez (2006); Ferreira *et al.* (2011)

A corrosão localizada por frestas é desencadeada quando a peça fabricada em aço inoxidável AISI 316L está em contato com uma parte do eletrólito não renovada, permitindo deficiência de oxigênio para formação da camada de óxido. Diferente da corrosão por pites, que cresce em profundidade, a corrosão em frestas se desenvolve em largura na superfície (ELEAZER, 1991). Geralmente possui início numa fresta existente entre a cabeça do parafuso e a placa de fixação de fraturas, pois no interior da fresta não há renovação do fluido biológico (DUISABEAU; COMBRADE; FOREST, 2004). A Figura 10 mostra uma micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L que sofreu corrosão por frestas e pites, indicadas pelas setas amarelas (AKID; DMYTRAKH; GONZALEZ-SANCHEZ, 2006; FERREIRA *et al.*, 2011).

Figura 10 – Micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma amostra de aço inoxidável AISI 316L mostrando a corrosão por frestas e pites



Fonte: Akid; Dmytrakh; Gonzalez-Sanchez (2006); Ferreira *et al.* (2011)

A corrosão localizada galvânica ocorre quando o aço inoxidável AISI 316L e outro metal, ambos em contato, são mergulhados num eletrólito, existindo diferença de potencial, o que provoca a transferência de carga elétrica entre os mesmos. Essa forma de corrosão geralmente acontece quando são utilizadas placas de osteossíntese fabricadas em aço inoxidável AISI 316L e fixadas por meio de parafusos produzidos com outro material metálico (JACOBS; GILBERT; URBAN, 1998).

A corrosão localizada por atrito, segundo Villamil *et al.* (2002), ocorre quando duas superfícies, sendo uma metálica, são friccionadas uma contra a outra de modo que o filme passivo do aço inoxidável AISI 316L se rompe e perde suas funções protetivas. Esse tipo de corrosão é um dos principais fatores que causa o afrouxamento de próteses para articulações de quadril, quando o acetábulo é fabricado em material polimérico e a haste femoral com esse aço inoxidável (GERINGER; FOREST; COMBRADE, 2006). Além disso, para Sharan (1999), a corrosão por atrito também pode ocorrer entre placas e parafusos fabricados em aço inoxidável AISI 316L caso a fixação interna das fraturas não tenha estabilidade.

O último tipo de corrosão localizada mais comum em implantes produzidos em aço inoxidável AISI 316L é a corrosão sobre tensão, resultante da ação combinada de uma tensão de tração aplicada e de um meio corrosivo. Nesse processo, é típica a formação de pequenas trincas que podem ter propagação rápida, resultando na falha dos componentes (GEMELLI, 2001). Segundo Black (1988), uma placa reta de fixação de fraturas, ao ser flexionada, terá uma tensão de tração na superfície convexa e uma tensão de compressão na côncava. Isso resulta numa diferença de potencial eletroquímico, tornando a superfície convexa anódica em relação ao restante da placa. Devido à ruptura do filme passivo do aço inoxidável AISI 316L, o processo corrosivo será desencadeado, predominantemente, na superfície convexa (BLACK, 1988).

2.3 MATERIAIS METÁLICOS COM GRADIENTE FUNCIONAL

Materiais Metálicos com Gradiente Funcional (MGFs) possuem considerável interesse para as áreas tecnológicas estruturais, térmicas, elétricas, eletrônicas, biomédicas, aeroespaciais, automobilísticas, nucleares e militares, visto que

permitem a combinação de propriedades e funcionalidades não encontradas em peças convencionais (SURESH, 2001; MAHAMOOD; AKINLABI, 2017).

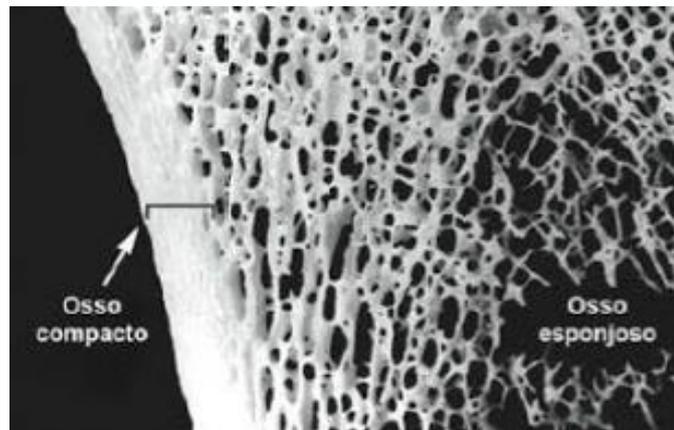
Os MGFs metálicos apresentam-se como alternativa quando é preciso a união de materiais com propriedades térmicas ou mecânicas distintas, substituindo uma transição de interfaces agudas por uma transição suave de propriedades químicas, mecânicas e térmicas ao longo do corpo, resultante da mudança gradual do teor de fases, microestrutura, composição química ou ordem atômica, garantindo maior adesão entre as camadas (MIYAMOTO *et al.*, 1999). O gradiente funcional pode atuar como uma camada de interface para conectar dois materiais metálicos diferentes e aprimorar a resistência da ligação. Também pode eliminar ou diminuir a concentração de tensões térmicas ao longo da peça metálica, reduzir a velocidade de propagação de trincas quando usados como revestimento, assim como controlar deformações, desgaste e corrosão da mesma (GUO *et al.*, 2018).

Conforme Cherradi; Kawasaki; Gasik (1994), MGFs metálicos são materiais heterogêneos descritos por um gradiente de composição, microestrutura, porosidade, tamanho de grão e distribuição de fases ou de reforços ao longo de distâncias tanto micro quanto macroscópicas, podendo ser projetado para aplicações e necessidades específicas.

As propriedades mecânicas como resistência, dureza, módulo elástico e cisalhante, coeficiente de Poisson e resistência ao desgaste; químicas, como resistência à corrosão; térmicas, como condução ou isolamento e físicas, como densidade, podem variar em uma, duas ou três direções espaciais, em decorrência das diferentes constituições e frações volumétricas dos constituintes metálicos, gerando uma característica anisotrópica. Os gradientes são introduzidos de forma intencional e controlados quantitativamente, com o intuito de melhorar a resposta dos materiais, peças ou dispositivos metálicos às exigências que existem ponto a ponto ao longo de sua extensão (CHERRADI; KAWASAKI; GASIK, 1994).

Existem estruturas no próprio corpo humano que possuem gradiente de função. Conforme Mahamood *et al.* (2012), tecidos ósseos e dentes apresentam gradiente de porosidade. O tecido ósseo cortical, por exemplo, muda gradualmente sua estrutura compacta para esponjosa, como observado na Figura 11, sendo que a distribuição dos poros acontece suavemente e isso determina uma gradual mudança de suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistência à tração (MIYAMOTO *et al.*, 1999).

Figura 11 – Seção transversal do tecido ósseo mostrando o gradiente de porosidade

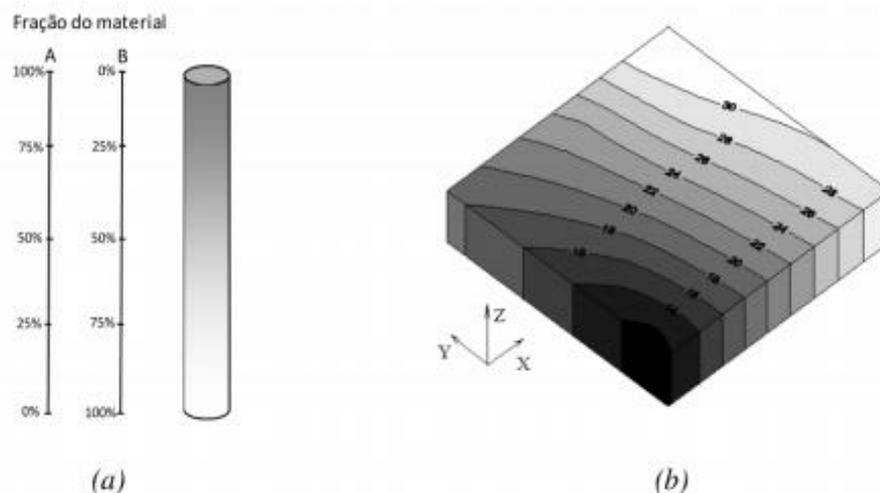


Fonte: Miyamoto *et al.* (1999)

Os MGFs metálicos vêm crescendo no mercado ortopédico devido à semelhança com as estruturas ósseas do corpo e à capacidade de reproduzir as propriedades locais das mesmas. Isso minimiza o efeito de blindagem contra tensões mecânicas e reduz a tensão de cisalhamento entre o implante e o tecido, sendo possível obter um material com maior vida útil (SOLA; BELLUCCI; CANNILLO, 2016).

Conforme Bever; Duwez (1972), não existe uma única classificação para MGFs metálicos, devido à grande diversidade existente na literatura. Contudo, estes podem ser diferenciados em dois grupos: materiais com variação uniaxial contínua e materiais com gradiente discreto ou escalonado, na qual a variação gradual de composição ocorre de forma biaxial (MIYAMOTO *et al.*, 1999), conforme representado na Figura 12.

Figura 12 – Exemplos de MGFs metálicos: (a) com variação uniaxial contínua e (b) com variação biaxial graduada



Fonte: Miyamoto *et al.* (1999).

2.3.1 Processamento de Materiais Metálicos com Gradiente Funcional

Materiais Metálicos com Gradiente Funcional podem ser obtidos por meio de diferentes métodos de processamento. Para Kieback; Neubrand; Riedel (2003), alguns processos estão fundamentados na construção de uma estrutura metálica graduada, passo a passo, como a Metalurgia do Pó, enquanto outros desenvolvem gradientes contínuos que se distinguem pela ausência de interfaces definidas, como PVD (*Physical Vapor Deposition*³) e CVD (*Chemical Vapor Deposition*⁴).

Os processos de fabricação de MGFs metálicos são os mesmos usados na produção de peças e dispositivos convencionais (KIEBACK; NEUBRAND; RIEDEL, 2003). A utilização de cada método depende do tipo de gradiente e microestrutura desejada e das propriedades apresentadas pelos materiais metálicos envolvidos (SOYAMA *et al.*, 2015). Cada processo de fabricação de MGFs metálicos apresenta vantagens e limitações, conforme apresentado no Quadro 3.

Quadro 3 – Comparativo entre os principais métodos de processamento de MGFs metálicos

Processo	Variabilidade da função ^a	Espessura de camada ^b	Tipo de MGF ^c	Versatilidade de geometria ^a
Metalurgia do Pó (M/P)	MB	Méd., G	Vol.	M
Laminação	MB	F, Méd.	Vol.	M
Aspersão de pó úmido	MB	UF, F	Vol.	M
Sedimentação	B	C	Vol.	Pobre
Revestimento por <i>laser</i>	MB	Méd.	R, Vol.	MB
Aspersão Térmica	MB	F	R, Vol.	B
Difusão	M	C	R	B
Gradação eletroquímica	M	C	Vol.	B
PVD, CVD	MB	C	R	M

^a MB: Muito boa; B: Boa; M: Moderada.

^b G: Grande (> 1 mm); Méd.: Média (100-1000 µm); F: Fina (10-100 µm); UF: Ultrafina (< 10 µm); C: Contínua.

^c Vol.: Volume (*Bulk*); R: Revestimento.

Fonte: Adaptado de Kieback; Neubrand; Riedel (2003)

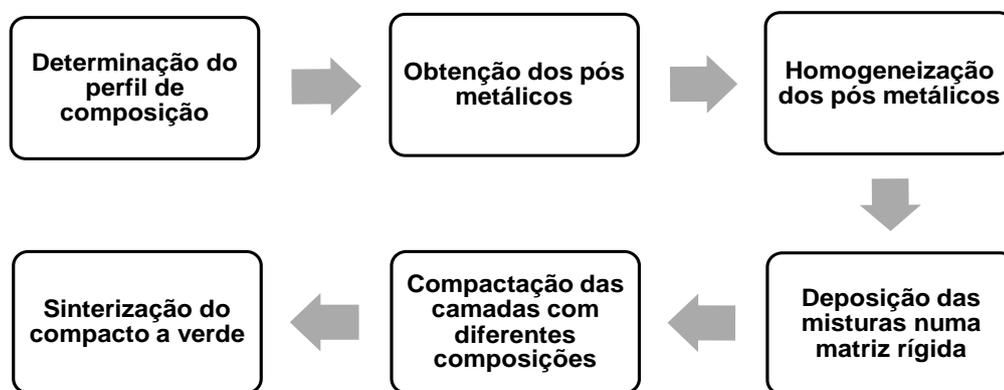
Conforme o Quadro 3, certos métodos são recomendados para obtenção de MGFs metálicos com menor espessura de camada (laminação, aspersão de pó úmido) e outros para maiores (Metalurgia do Pó), sendo que tais técnicas citadas

³ Deposição física em fase vapor; ⁴ Deposição química em fase vapor.

são mais indicadas para a fabricação de MGFs volumosos, enquanto que outras como PVD e CVD são ideais para a obtenção de materiais na forma de revestimentos.

Dentre as técnicas apresentadas no Quadro 3, conforme Watanabe (1992), a Metalurgia do Pó é o método mais amplamente utilizado devido à simplicidade, facilidade de automação e manuseio, alta produtividade, possibilidade de confecção de peças com maior controle microestrutural e custo relativamente baixo se comparado aos demais processos. A produção de MGFs metálicos por meio da Metalurgia do Pó envolve as etapas esquematizadas na Figura 13.

Figura 13 – Etapas do processamento de MGFs metálicos por meio da Metalurgia do Pó



Fonte: Adaptado de Watanabe (1992); Carvalho *et al.* (2016)

De acordo com a Figura 13, inicialmente, é preciso determinar o perfil de composição adequado para a aplicação em questão e para redução das tensões residuais no produto final. A seguir, obtêm-se os pós dos materiais metálicos que serão utilizados, sendo os mesmos pesados e as composições mistas homogeneizadas utilizando agitadores, misturadores ou moinhos. A massa de pós a ser usada em cada camada do MGF metálico varia de acordo com a densidade dos materiais precursores, das dimensões da matriz de compactação e da espessura e diâmetro que se deseja obter na peça final, bem como para cada camada (CARVALHO *et al.*, 2016).

Na sequência, procede-se à inserção dos pós de cada composição ou camada mista no interior da matriz de compactação, de forma mais nivelada possível, para obtenção do compacto a verde. Após a sobreposição de cada camada, ocorre a prensagem para consolidar as partículas de pós metálicos (SÁNCHEZ HERENCIA, 1996).

Para Leushake *et al.* (1999), existem dois métodos para aplicação da

pressão durante a compactação: adicionar os pós de cada camada mista e realizar compressão com a carga total antes de ser acrescida a seguinte ou adicionar todas as camadas e compactá-las de uma única vez com a pressão total. Contudo, tais autores sugerem uma leve compactação inicial, com aproximadamente 10% da carga, seguida da adição dos pós de cada camada mista, encerrando com a aplicação da carga total para maximizar o benefício dos dois métodos citados.

De acordo com a Figura 13, a última etapa do processamento de MGFs metálicos é a sinterização, na qual o compacto a verde adquire resistência mecânica devido à difusão atômica entre as partículas em contato. Um estudo sobre a temperatura de sinterização ideal a ser utilizada deve ser realizado, uma vez que cada material metálico possui um coeficiente de dilatação (CARVALHO *et al.*, 2016). Além disso, é necessário controlar a difusão e os tamanhos de grãos durante essa etapa para que o gradiente funcional seja conservado (ERIKSSON; RADWAN; SHEN, 2013).

2.4 METALURGIA DO PÓ

A Metalurgia do Pó (M/P) compete diretamente com diversas técnicas, tais como microfusão, fundição e usinagem, em função da capacidade de produzir componentes com geometria complexa e tolerâncias dimensionais equivalentes às apresentadas pelas técnicas citadas (BOSE, 1995), além da fabricação de peças com certas características estruturais e físicas de difícil reprodução por outros processos metalúrgicos (KEMPTON, 1988). Ademais, se distingue dos processos convencionais da metalurgia com relação às matérias-primas utilizadas, técnicas de produção e rendimento de processo, o que justifica seu lugar de destaque na indústria (CHIAVERINI, 2001).

Consiste numa técnica amplamente utilizada para a confecção de peças metálicas por meio de materiais precursores na forma de pós, onde é possível a obtenção de produtos sem a formação de cavacos e com composições químicas específicas (SIKORA-JASINSKA *et al.*, 2017; SEO; LEE; SHIM, 2018), minimizando ou eliminando operações de acabamento (EL-ESKANDARANY, 2005).

Outras características da Metalurgia do Pó, mostradas na Tabela 4, confirmam as vantagens do processo, especialmente menor consumo de energia e

maior aproveitamento da matéria-prima, em relação a outros métodos de fabricação (EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION, 2008).

Tabela 4 – Vantagens da M/P comparado a outros processos

Processo	Consumo de energia (MJ.kg⁻¹)	Uso da matéria-prima (%)
Fundição	30-38	90
Metalurgia do Pó	29	95
Extrusão a frio/quente	41	85
Forjamento a quente	46-49	75-80
Usinagem	65-82	40-50

Fonte: Adaptado de European Powder Metallurgy Association (2008)

As propriedades mecânicas dos componentes metálicos produzidos pela Metalurgia do Pó são dimensionadas de acordo com a aplicação, evitando-se o uso de materiais superdimensionados. Nas peças metálicas fabricadas por essa técnica, existe um controle de porosidade, cujas propriedades mecânicas excedem àquelas dos materiais obtidos por processos convencionais (CREMONEZI *et al.*, 2009).

A utilização do aço inoxidável AISI 316L na Metalurgia do Pó é atrativa devido à resistência mecânica e à corrosão desse metal, propriedades que podem ser melhoradas com o controle da densidade final, alcançada na fase de sinterização dos compactos a verde (GERMAN, 1994).

Vários fatores influenciam nas características microestruturais finais e na resistência mecânica de peças metálicas produzidas em aço inoxidável AISI 316L por M/P, enfatizando como principais: método utilizado na obtenção dos pós, tamanho e morfologia das partículas, pressão aplicada na produção dos compactos a verde, tipo de técnica de prensagem, bem como temperatura, tempo e atmosfera de sinterização (PARK *et al.*, 2015). Portanto, como a microestrutura presente nesse aço inoxidável sinterizado é decorrente dos parâmetros de processamento (tempo, temperatura, composição química da atmosfera e velocidade de aquecimento) e das características dos pós utilizados (morfologia, distribuição granulométrica das partículas, compressibilidade e pureza química), qualquer alteração nesses parâmetros interfere na cinética de sinterização e na microestrutura final da peça (MINUTH *et al.*, 1996).

A Metalurgia do Pó consiste numa importante rota para a produção de biomateriais metálicos, especialmente quando utilizado o aço inoxidável AISI 316L

(CREMONEZI *et al.*, 2009; ANDANI *et al.*, 2014). Os dispositivos produzidos com esse aço inoxidável e por M/P apresentam superfície rugosa devido à concentração de poros que a própria técnica induz em percentual superior se comparado aos dispositivos fabricados por processos de fundição convencionais, os quais apresentam superfície mais lisa. Em termos de biocompatibilidade, isso se torna vantajoso, pois uma concentração adequada de macroporos, interconectados por microporos, pode facilitar a interação com os tecidos vivos devido ao aumento da penetração dos fluidos corporais no material, permitindo o crescimento celular e adsorção de proteínas (ANDANI *et al.*, 2014).

Outro aspecto positivo da Metalurgia do Pó na confecção de biomateriais em aço inoxidável AISI 316L está relacionado à possibilidade de reduzir o módulo elástico desse material que, quando fundido, possui valor relativamente superior ao do tecido ósseo cortical. Como implantes desse aço produzidos por M/P possuem significativa porcentagem de poros, isto reduz o número de ligações químicas e, conseqüentemente, o módulo elástico. Assim, é possível minimizar a alta incidência de atrofiamento do tecido ósseo, decorrente da falta de absorção de esforços mecânicos e, conseqüentemente, o afrouxamento asséptico do implante (NIESPODZIANA *et al.*, 2010; ARIFIN *et al.*, 2014).

Embora a porosidade seja intrínseca dos componentes e dispositivos metálicos obtidos por Metalurgia do Pó e favoreça a biocompatibilidade do aço inoxidável AISI 316L quando implantado no tecido vivo, Kurgan (2014) destaca que esse aço inoxidável com porosidade excessiva e não controlada tem suas propriedades de resistência ao desgaste e à corrosão diminuídas. Portanto, nada adianta o material ser biocompatível, mas não suportar os esforços mecânicos aos quais será submetido e nem ter resistência suficiente aos fluidos corporais potencialmente corrosivos, levando à liberação de partículas metálicas no organismo que, dependendo da concentração, podem provocar distúrbios e disfunções, além da substituição prematura desse biometal (KURGAN, 2014).

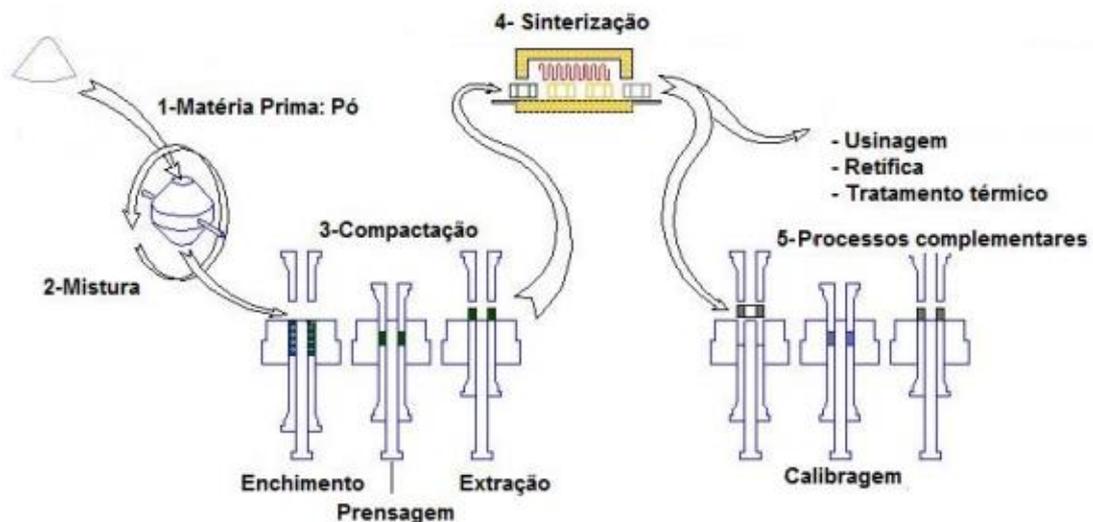
2.4.1 Etapas do processo

A Figura 14 ilustra as principais etapas envolvidas no processamento de materiais metálicos por meio da Metalurgia do Pó. A técnica baseia-se

fundamentalmente nas etapas de obtenção dos pós metálicos, produzidos por processos específicos, seguida da mistura destes com demais componentes, como lubrificantes e aditivos de sinterização. Posteriormente, ocorre o enchimento de uma matriz rígida com a mistura, sendo prensada no formato desejado pela ação de pressão externa, seguida da sua extração. O processo finaliza com a sinterização do compacto a verde em condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera, permitindo o transporte de material, o que favorece a junção das partículas e a transformação do compactado em um corpo coeso (MORO; AURAS, 2007).

Em determinadas situações e dependendo da aplicação final dos componentes, operações complementares podem ser realizadas, conforme a Figura 14, visando obter tolerâncias dimensionais mais estreitas (maior precisão e acabamento) ou atingir determinadas propriedades (menor densidade, alta dureza ou resistência mecânica, estanqueidade a gases e líquidos, maior resistência à corrosão) não alcançadas após as etapas de compactação e sinterização (CHIAVERINI, 2001; MORO; AURAS, 2007). Dentre tais operações citam-se rebarbação, retífica, usinagem, soldagem, tamboreamento, tratamentos termoquímicos e recobrimentos (GERMAN, 1994).

Figura 14 – Principais etapas do processo de Metalurgia do Pó



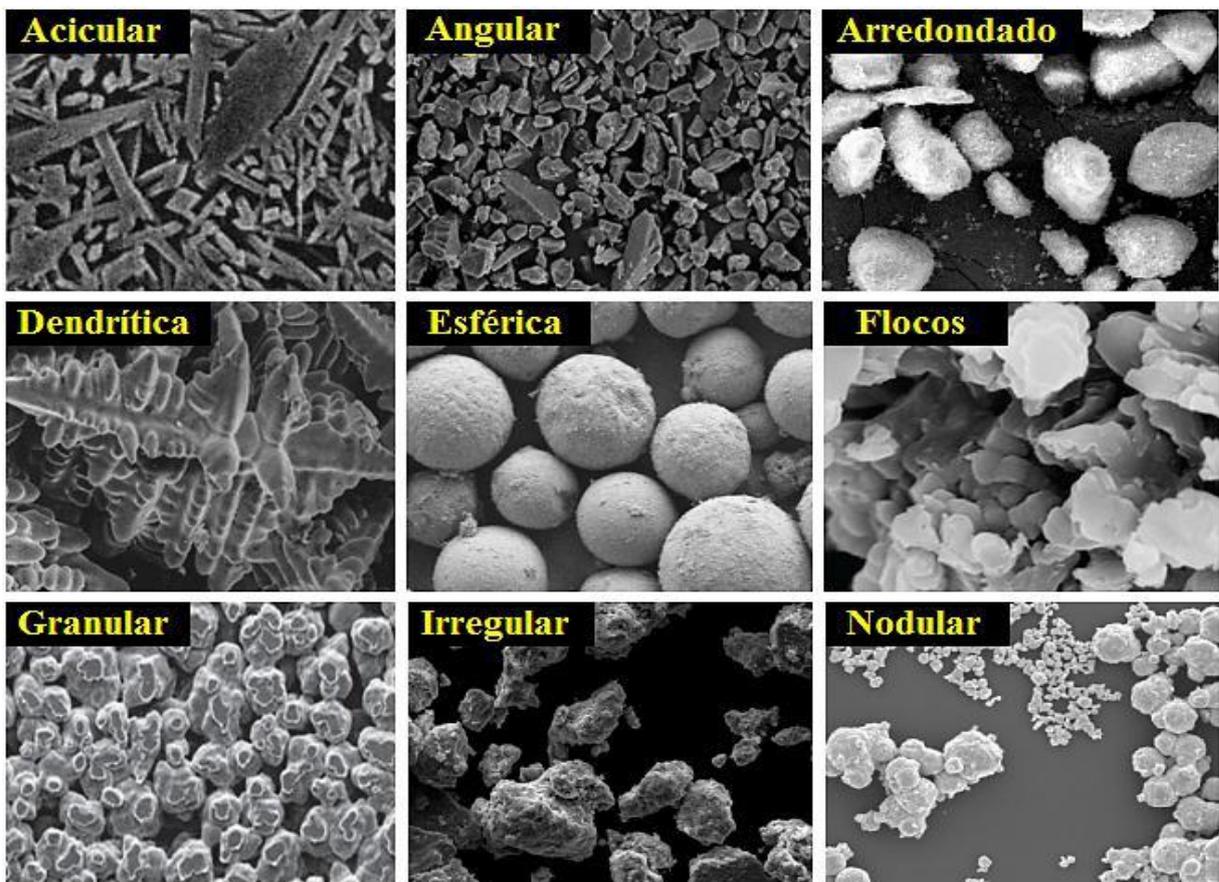
Fonte: Adaptado de Moro; Auras (2007)

2.4.1.1 Obtenção de pós metálicos

Segundo Park *et al.* (1999), é de extrema importância conhecer o tipo de

morfologia que os pós metálicos possuem, visto que esta característica afeta as etapas posteriores de compactação e sinterização. Segundo Thümmler; Oberacker (1993), a escolha dos tipos de pós metálicos a ser utilizados para prensagem e sinterização depende do fator de forma das partículas e da rugosidade das mesmas. Dependendo do tipo de processo utilizado pode-se obter pós com diferentes formatos de partículas (NOURI; SOLA, 2018). As principais morfologias de partículas metálicas existentes e utilizadas na Metalurgia do Pó estão representadas na Figura 15.

Figura 15 – Principais morfologias encontradas em partículas de pós metálicos



Fonte: Fernandes *et al.* (2003); Manhães; Holanda (2008); Carvalho *et al.* (2009); Osório; Peixoto; Garcia (2009); Magliano; Pandolfelli (2010); Pinto; Rezende (2012); Meira *et al.* (2013); Kuffner *et al.* (2018); Zhu *et al.* (2018)

Outra característica obtida dependendo do processo de produção adotado e do tipo de material é a superfície das partículas metálicas, que pode ser lisa, rugosa, porosa, escamosa ou fibrosa. Esta é uma característica importante a ser considerada, principalmente no caso de biomateriais, pois dependendo da superfície das partículas que constituem o implante metálico, a osseointegração pode ser melhorada ou dificultada (OSÓRIO; PEIXOTO; GARCIA, 2009; NIKOLIĆ *et al.*, 2014;

LI *et al.*, 2016; TOBAR *et al.*, 2016).

Conforme Thümmler; Oberacker (1993); German (1994), os pós metálicos utilizados na Metalurgia do Pó devem ser de alta pureza, com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio das partículas, maior a área superficial e maior a energia associada ao sistema. Portanto, menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais metálicos com a densidade aparente desejada. Os pós devem possuir distribuição de tamanho de partículas controlada para impedir o crescimento excessivo de alguns grãos e evitar a formação de aglomerados é essencial, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor, gerando falhas internas (GERMAN, 1994).

Algumas características dos pós metálicos devem ser avaliadas, tais como tamanho, morfologia, distribuição granulométrica, fração volumétrica, superfície livre específica, composição química, densidade aparente, escoabilidade e compactabilidade. Estas influenciam de forma expressiva em várias etapas de processamento e na microestrutura final do material metálico, afetando sua resistência mecânica, densidade e propriedades térmicas (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Os processos de produção de pós metálicos podem ser divididos em mecânicos (cominuição, moagem de alta energia), químicos (redução de um composto ou de óxidos em estado sólido por reações químicas), eletroquímicos (eletrólise, deposição eletrolítica) e de atomização de metais fundidos (GOMES, 1993). De acordo com Thümmler; Oberacker (1993), a maioria dos pós de aço inoxidável AISI 316L é produzida por meio da atomização do aço fundido. Salgado *et al.* (1991) afirmam que os parâmetros de atomização influenciam na geometria e no tamanho final das partículas desse aço inoxidável.

Pós de aço inoxidável AISI 316L atomizados a gás possuem partículas esféricas e com certa regularidade na distribuição de tamanhos, densidade de empacotamento próximo a 66% e aproximadamente 34% de porosidade, além de maior escoamento durante a prensagem, resultando em maior densidade aparente, sendo preferíveis para uso em processos que envolvam compactação a frio e a quente. Pós desse aço inoxidável obtidos por atomização à água geram partículas com distribuição de tamanhos irregular e sem geometria definida, com menor densidade de empacotamento e maior porosidade, se comparado ao processo de atomização anterior (CAI; GERMAN, 1994).

2.4.1.2 Mistura

Nesta etapa, os pós de aço inoxidável AISI 316L com baixo teor de umidade são misturados com lubrificantes e aditivos de sinterização por mecanismos de difusão, convecção ou cisalhamento visando obter homogeneidade das matérias-primas utilizadas. Para tanto, misturadores convencionais auxiliam nessa etapa, podendo ser do tipo duplo cone, em “Y”, em “V”, cônico de dupla hélice, dentre outros (CREMONEZI *et al.*, 2009).

Na etapa de mistura é necessário definir um tempo mínimo de processamento de modo que a homogeneização realmente ocorra. Além disso, é preciso estabelecer um tempo máximo para evitar alteração no comportamento das partículas de aço inoxidável AISI 316L e segregação das mesmas. Dependendo do equipamento utilizado, esse tempo pode variar de 10 a 30 minutos (GERMAN, 1994).

Lubrificantes são incorporados, quando necessário, aos pós desse aço inoxidável visando reduzir o atrito entre os componentes do ferramental com a mistura e entre as próprias partículas de pós durante a etapa de compactação (RAMSTEDT, 2002). São compostos orgânicos que volatilizam a temperaturas relativamente baixas, devendo ser eliminados durante o aquecimento na etapa de sinterização. Dentre os lubrificantes mais utilizados numa mistura com pós de aço inoxidável AISI 316L destaca-se estearato de zinco e de lítio, acrescentados geralmente entre 0,5 a 1,0% sobre a porcentagem da massa total para compactação (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Contudo, para o aço inoxidável AISI 316L, o uso em percentual excessivo de lubrificantes pode provocar o efeito adverso e, ao invés de aumentar a resistência à verde pode diminuí-la, pois, ao reduzir as forças de atrito entre as superfícies das partículas, isso contribuiu para minimizar a ligação entre elas, impedindo que o compacto a verde tenha resistência suficiente para se manter estruturado, levando ao seu “esfarelamento”. Portanto, é preciso avaliar se a utilização de lubrificantes no processo de mistura é necessária e, em caso afirmativo, a quantidade correta ao ser adicionada aos pós desse material metálico deve ser calculada cuidadosamente, tendo em vista que as partículas do AISI 316L são mais dúcteis frente aos demais aços inoxidáveis (REINSHAGEN; MASON, 2001).

2.4.1.3 Compactação

Nesta etapa, uma quantidade controlada da mistura é inserida num molde e compactada sob ação de determinada pressão, geralmente na temperatura ambiente (JENKINS; WOOD, 1991), objetivando ocasionar o contato físico entre as partículas de pós metálicos (CHIAVERINI, 2001). A prensagem fornece ao compacto a verde formato e densidade desejada após ser ejetado do molde, bem como resistência mecânica suficiente para que seja manipulado e transportado até o forno de sinterização (BAJPAI; PUROHIT; RANA, 2015).

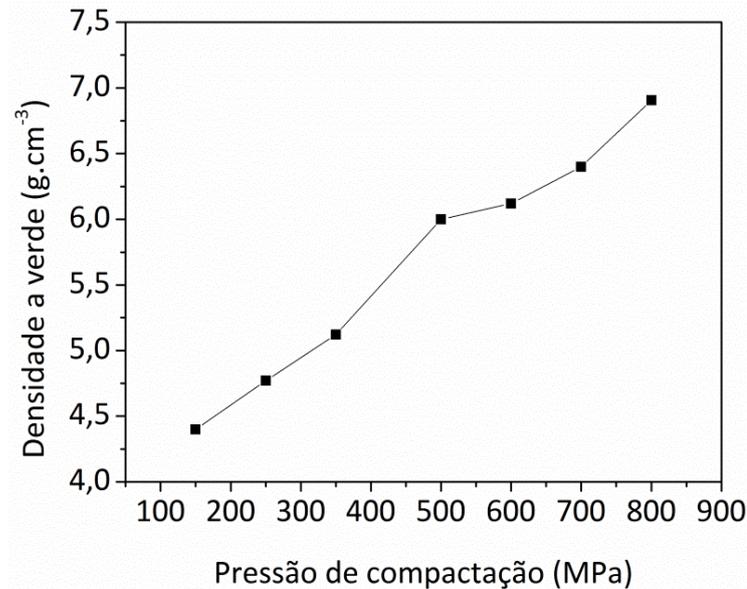
A mecânica de compactação depende da consistência e das propriedades reológicas dos pós metálicos, principalmente de sua compressibilidade a verde. Esta propriedade é afetada por diversos fatores morfológicos das partículas e geralmente, quanto mais irregulares, menor a compressibilidade. Além disso, pós metálicos com maior faixa de distribuição granulométrica são desejáveis, pois no momento da compactação as partículas mais finas ocupam os espaços entre as maiores (THÜMLER; OBERACKER, 1993).

Conforme Jenkins; Wood (1991), técnicas de compactação utilizam moldes rígidos em prensas mecânicas ou hidráulicas, que aplicam a carga sobre os pós metálicos de forma uniaxial. A prensagem uniaxial é considerada a mais convencional e utilizada a nível industrial e de pesquisa, devido à sua simplicidade, baixo custo e facilidade de operação, onde a prensagem ocorre apenas na direção axial, isto é, em único eixo (vertical). Os pós metálicos são alimentados para o interior do molde e a compactação é feita até que se reduza o tamanho e o volume dos poros ao nível desejado, provocando o entrelaçamento das partículas por deformação plástica e fornecendo resistência mecânica a verde (CREMONEZI *et al.*, 2009).

Conforme Cristofolini *et al.* (2016), à medida que a pressão submetida aos pós metálicos aumenta, o número de pontos de contato entre as partículas também se eleva. Consequentemente, a porosidade diminui, resultando em maior densidade a verde para o compacto. Entretanto, a aplicação de cargas elevadas pode gerar deformações plásticas excessivas (encruamento) nas partículas de pós de aço inoxidável AISI 316L, que são mais dúcteis em comparação aos demais aços inoxidáveis, além de transformação da fase austenita em martensita (GERMAN; RABIN, 1985; GERMAN, 1996; KLAR; SAMAL, 2007). A Figura 16 mostra a

dependência da densidade a verde com a pressão para o processo de prensagem uniaxial a frio, verificada em trabalhos utilizando o aço inoxidável AISI 316L (MOLINARI; KAZIOR; STRAFFELINI, 1995; VARDAVOULIAS *et al.*, 1996; BAKAN, 2006; DEWIDAR, 2012; KURGAN *et al.*, 2012).

Figura 16 – Relação entre pressão de compactação e densidade a verde para o aço inoxidável AISI 316L



Fonte: Molinari; Kazior; Straffellini (1995); Vardavoulias *et al.* (1996); Bakan (2006); Dewidar (2012); Kurgan *et al.* (2012)

Para pós de aço inoxidável austenítico AISI 316L, valores típicos de pressão de compactação estão entre 550 e 830 MPa, produzindo compactos a verde com densidades entre 6,2 e 7 g.cm⁻³ (DAVIS, 1994).

2.4.1.4 Sinterização

A sinterização consiste no aquecimento comumente entre 70 e 80% da temperatura de fusão do metal ou liga, sendo utilizada para aumentar a ligação metalúrgica entre as partículas, conferindo à peça metálica resistência mecânica e densidade desejada (CHIAVERINI, 2001).

Para Thümmeler; Oberacker (1993) é o transporte ou difusão de matéria ativada termicamente em uma massa de pós, resultando na redução de volume e diminuição da superfície específica livre devido ao fortalecimento dos contatos entre as partículas metálicas (formação dos “pescoços”), bem como na uniformização microestrutural, remoção de poros e alteração da geometria daqueles residuais,

tornando-os arredondados.

Nesta etapa, parâmetros como atmosfera, taxas de aquecimento, temperatura e tempo de patamar devem ser controlados, pois pequenas variações em tais fatores influenciam diretamente nas propriedades do componente metálico sinterizado (CREMONEZI *et al.*, 2009).

Todos os tipos de sinterização (convencional sem pressão, isostática, pressurizada a gás, seletiva a *laser*, por indução, dentre outras) estão baseados no estado físico das fases do sistema (RAJU; YOON, 2016). A sinterização por fase líquida ocorre quando um elemento ou fase com menor ponto de fusão que o componente principal do sistema se funde, formando uma fase líquida transiente, que desaparece devido à dissolução no sólido com a formação de uma nova fase, ou persistente, que molha completamente a fase sólida, provocando aumento na velocidade de sinterização (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

A fase líquida também pode ser formada devido à reação eutética entre os componentes do sistema (GERMAN; SURI; PARK, 2009). A mesma atua como um meio eficiente de transporte de massa para os átomos do constituinte principal, favorecendo a densificação, que pode ser atingida no grau desejado em menores tempos e temperaturas de sinterização, permitindo melhor empacotamento microestrutural e maior controle dos tamanhos de grãos (GERMAN, 1996).

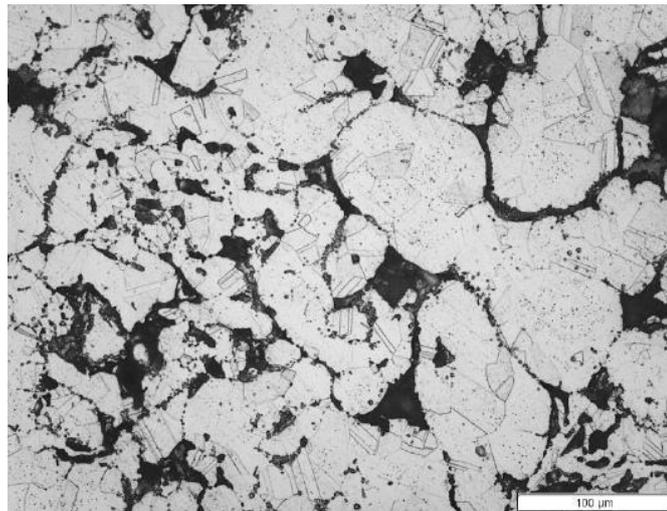
Contudo, para ser mantida a estabilidade dimensional do material, a relação líquido/sólido deve ser menor que 20% (GERMAN, 1996; GERMAN; SURI; PARK, 2009), pois excesso de fase líquida dificulta a ligação entre as partículas sólidas durante a etapa de rearranjo e implica na perda da rigidez do corpo após a densificação (LIU; GERMAN, 1999).

De acordo com resultados apresentados por Kuffner (2018), para o aço inoxidável AISI 316L, a temperatura de sinterização ideal está entre 1100 e 1200 °C, num patamar de tempo entre 60 e 120 minutos, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, pois é nessa faixa de temperatura e tempo que o aço em questão apresentou as melhores condições microestruturais e mecânicas. Além disso, o autor observou que, quando há redução do teor de aço inoxidável AISI 316L nas composições do gradiente funcional, valores de densidade, porosidade e propriedades mecânicas diminuem gradativamente. Kuffner (2018) também verificou que para melhorar a difusão na sinterização do aço inoxidável AISI 316L é preciso aumentar a energia do processo, ou seja, elevar a temperatura o mais próximo

possível de 1200 °C, indicada para sinterizar este aço inoxidável até o terceiro estágio (coalescimento).

Pós de aço inoxidável AISI 316L, quando obtidos por processos de atomização, apresentam microestrutura de matriz austenítica com morfologia dendrítica e certa quantidade de ferrita interdendrítica. Esta microestrutura se altera no processo de sinterização, com a fase ferrita se dissolvendo na matriz austenítica, com estrutura de grãos homogêneos, associada à presença de porosidade residual no material (PADILHA; GUEDES, 1994). De acordo com os resultados da análise microestrutural realizada por Lúcio (2018), é possível verificar, conforme a Figura 17, a matriz austenítica do aço inoxidável AISI 316L quando sinterizado a 1200 °C, confirmando a presença de poros irregulares (regiões mais escuras da imagem) com formato delimitado pelos contornos de grãos, sem apresentar geometria definida, os quais são típicos do processo de sinterização.

Figura 17 – Micrografia do aço inoxidável AISI 316L sinterizado a 1200 °C

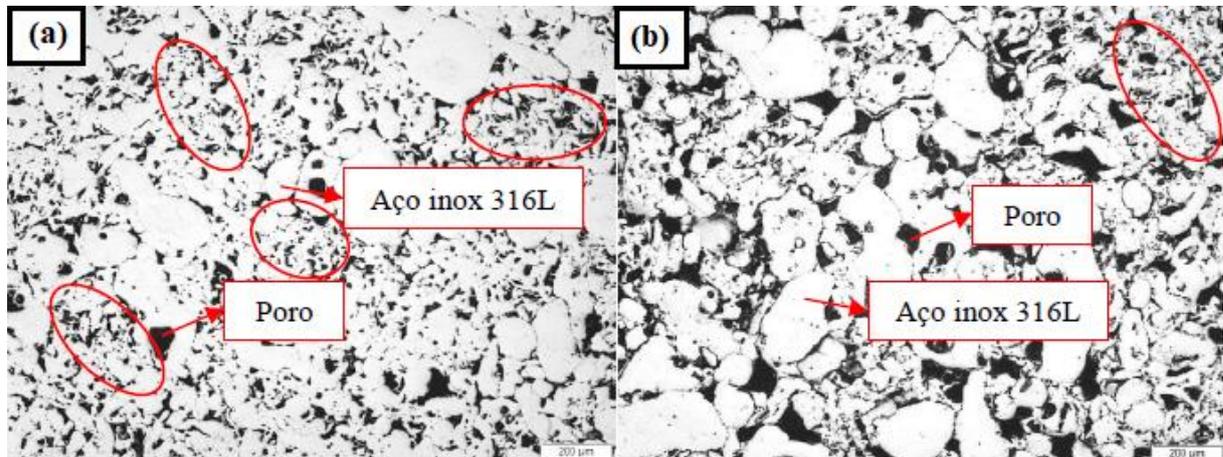


Fonte: Lúcio (2018)

A quantidade de poros na microestrutura de materiais metálicos sinterizados está associada ao crescimento do tamanho médio das partículas de pós desses metais (BRAGA; FERREIRA; CAIRO, 2007). Na Figura 18 são mostradas micrografias de duas amostras de aço inoxidável AISI 316L após a sinterização numa taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ (a – sinterizado na temperatura de 1290 °C por 60 minutos; b – sinterizado a 1200 °C por 120 minutos) obtidas a partir de partículas de pós com tamanho médio de 10,73 e 176 µm, onde pode ser observado o início do processo difusional (circulado em vermelho nas micrografias). Conforme resultados apresentados por Lúcio (2018), quanto maior o tamanho médio das

partículas de pós desse aço inoxidável, maior a porosidade residual na sua microestrutura final.

Figura 18 – Micrografia de duas amostras de aço inoxidável AISI 316L após a sinterização: (a) pouco porosa (tamanho médio das partículas de pós de 10,73 μm); (b) mais porosa (tamanho médio das partículas de pós de 176 μm)



Fonte: Lúcio (2018)

2.4.1.4.1 Aditivos ou ativadores de sinterização

Aditivos ou ativadores de sinterização elevam a molhabilidade entre a matriz e a fase líquida, melhorando a taxa de transferência de massa e diminuindo a temperatura de sinterização. A fase líquida pode ser obtida pela adição de aditivos com baixo ponto de fusão ou pela dissociação de uma mistura contendo o material base e pós do aditivo em uma nova fase com composição eutética (JOHNSON; GERMAN, 1996; GERMAN; SURJ; PARK, 2009).

Diversos aditivos ou ativadores de sinterização podem ser utilizados, destacando-se aqueles à base de silício, níquel, paládio, platina, boro, cobre, estanho, tungstênio, bronze e fósforo (HSU *et al.*, 2008). Para a sinterização do aço inoxidável AISI 316L o boro é muito utilizado, sendo que a reação eutética entre a matriz do aço em questão e esse elemento tem sido objeto de estudos (MOLINARI; KAZIOR; STRAFFELINI, 1995; UZUNSOY, 2010).

Vardavoulias *et al.* (1996) demonstraram que a adição de 2% em massa de pós de B_2Cr ao aço inoxidável AISI 316L sinterizado a vácuo numa temperatura de 1250 °C permitiu a obtenção de corpos com densidade de 93% da teórica, o que pode ser explicado pela formação da fase líquida do B_2Cr , a qual interagiu

fortemente com a matriz austenítica desse aço inoxidável.

Peruzzo (2018) analisou o efeito da adição de boro no processo de Metalurgia do Pó, em termos de densificação, microestrutura, dureza, resistência à corrosão e ao desgaste do aço inoxidável AISI 316L. Os pós desse aço foram misturados com 0,6 e 0,8% em massa de pós de boro na forma elementar e sinterizados em atmosfera de argônio, com patamar de temperatura de 1240 °C, o qual foi alcançado numa taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, durante 30 minutos. Conforme o autor, a adição de boro no aço inoxidável AISI 316L resultou numa reação eutética entre esse elemento e a matriz austenítica do aço inoxidável, responsável pela formação de boretos intergranulares do tipo M₂B ricos em ferro, cromo e molibdênio, mas empobrecidos em níquel. Conforme resultados apresentados por Peruzzo (2018), a formação de tais boretos favoreceu a densificação e promoveu o aumento da dureza, da resistência à corrosão e ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L.

Pequenas adições de boro, normalmente entre 0,2 e 0,8% em massa, numa temperatura de sinterização entre 1240 e 1280 °C, são suficientes para produzir um material com densidade teórica próxima a 98% (MOLINARI *et al.*, 1994; MOLINARI; KAZIOR; STRAFFELINI, 1995). A sinterização acima de 1200 °C, que corresponde à temperatura eutética do aço inoxidável AISI 316L, bem como em atmosfera inerte, aumenta tanto o limite de resistência à tração (LRT) como o alongamento desse aço inoxidável contendo 0,4% em massa de boro quando comparado ao AISI 316L laminado. A mesma tendência na resistência à tração, tensão de escoamento e alongamento pôde ser verificada para o mesmo material obtido em condições de sinterização similares, mas com concentração maior de boro (0,8% em massa), o qual demonstrou também um aumento na resistência à corrosão em solução de cloreto de sódio (MOLINARI *et al.*, 1994).

Peruzzo *et al.* (2017) demonstraram que o boro desempenha um papel fundamental no aumento da resistência à corrosão cíclica do aço inoxidável AISI 316L entre 800 e 900 °C. Além de aumentar a densidade final do material, reagiu com o oxigênio da atmosfera e formou óxidos protetivos (FeBO₃ e Fe₃(BO₃)₂) na superfície do material, os quais reduziram suas taxas de corrosão (PERUZZO *et al.*, 2017).

Devido à maior relação de custo-benefício em termos de valor final do produto, pois as quantidades adicionadas são baixas e, quando comparado com

ativadores de menor ponto de fusão (cobre, bronze e fósforo), o boro tem sido muito utilizado como aditivo de sinterização para o aço inoxidável AISI 316L. Isto pode ser comprovado pela Tabela 5, ao levar em consideração 1 kg desse elemento numa mistura com o 316L, conforme valores e preços encontrados na literatura referentes ao ano de 2017 (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2017; PERUZZO, 2018).

Tabela 5 – Valores de produção correspondentes ao ano de 2017 para o aço inoxidável AISI 316L sinterizado com diferentes aditivos

Aditivo	Valor (R\$.g ⁻¹)	Quantidade (%)	Densidade (g.cm ⁻³)	Valor final (R\$)
Cobre	11,68	20	7,7	2.336,00
Cu-10Sn	10,97	30	7,6	3.291,00
Boro	81,40	0,8	7,8	651,20
Fósforo	203,60	3	7,8	6.108,00

Fonte: Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (2017); Peruzzo (2018)

Conforme visto, diversos autores analisaram o efeito da adição de boro na densificação e nas propriedades do aço inoxidável AISI 316L. A Tabela 6 apresenta resultados de densidade e propriedades mecânicas do 316L sinterizado a 1280 °C em atmosfera inerte de argônio de alta pureza com diferentes percentuais em massa de boro. À medida que a concentração em massa desse elemento adicionada ao 316L aumenta, maiores valores de densidade, dureza, limite de escoamento (LE) e limite de resistência à tração (LRT) são alcançados para o material sinterizado (MOLINARI *et al.*, 1994; BAKAN; HEANEY; GERMAN, 2001; UZUNSOY, 2010).

Tabela 6 – Densidade e propriedades mecânicas do aço inoxidável AISI 316L sinterizado em atmosfera inerte com diferentes percentuais em massa de boro

Material	Densidade (g.cm ⁻³)	Dureza (HV)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)
316L	6,7	81	73	100
316L-0,2%B	7,1	113	84	140
316L-0,4%B	7,4	119	164	347
316L-0,6%B	7,5	131	227	350

Fonte: Adaptado de Molinari *et al.* (1994); Bakan; Heaney; German (2001); Uzunsoy (2010)

2.5 AÇO INOXIDÁVEL COM GRADIENTE FUNCIONAL PRODUZIDO POR METALURGIA DO PÓ PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO BIOMATERIAL

A fabricação de materiais em aço inoxidável AISI 316L com estrutura graduada permite a obtenção de peças e dispositivos nos quais a resistência mecânica, tenacidade à fratura, resistência à corrosão e probabilidades de fratura possam ser controladas ao longo de seu volume (HE; MA; TAN, 2009).

Aços inoxidáveis AISI 316L com gradiente funcional são necessários, em algumas situações, no reparo de tecidos duros do corpo humano. Assim sendo, é possível alterar as propriedades desse aço inoxidável por meio de sua variação composicional, sendo de extrema importância para a área de biomateriais, visto que gradientes funcionais podem aperfeiçoar a interação entre tecido ósseo e implante. Placas de fixação feitas nesse material devem possuir alto módulo de elasticidade e rigidez em regiões próximas à fratura, visando imobilizá-la para maior eficácia no processo de cura, e baixo módulo de elasticidade e rigidez nas regiões adjacentes à fratura, reduzindo tensões de cisalhamento entre o implante e o tecido ósseo, o que permite a obtenção de materiais com maior vida útil (GANESH; RAMAKRISHNA; GHISTA, 2005).

Numa estrutura de gradação funcional, de acordo com Molinari *et al.* (1994), Bakan; Heaney; German (2001), Uzunsoy (2010), os pós de boro quando adicionados aos pós de aço inoxidável AISI 316L promovem maior densificação do material após a sinterização, reduzindo sua porosidade, elevando o número de ligações químicas e, conseqüentemente, aumentando seu módulo elástico, o que está associado à maior rigidez estrutural. Portanto, camadas com maior percentual em massa de boro devem ser dispostas na região central do material com gradiente funcional para que este adquira densidade, resistência mecânica e rigidez suficiente para suportar os esforços mecânicos quando implantado no tecido ósseo (ANDERSON; LAMICHHANE; MANI, 2016).

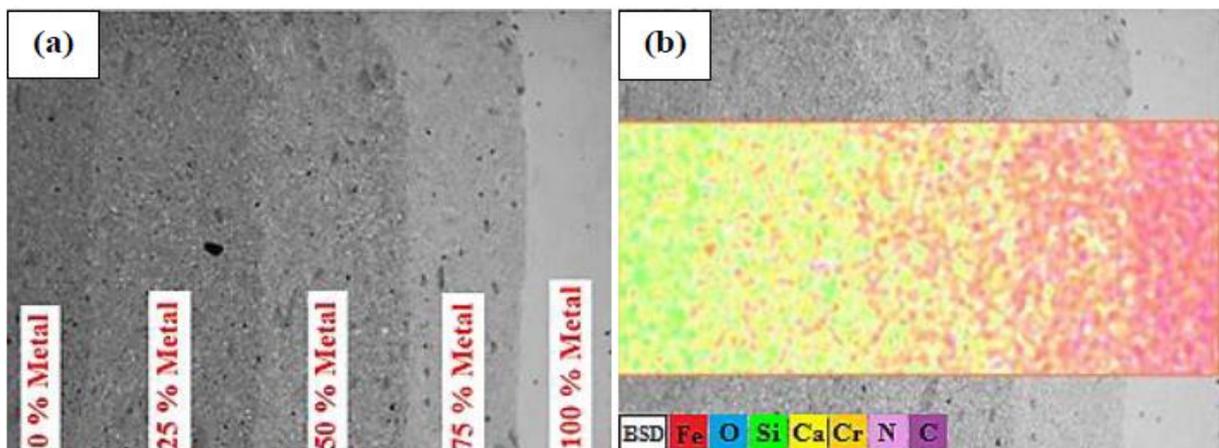
Em contrapartida, camadas sem adição de boro ou com menor percentual desse elemento devem ser dispostas nas extremidades do gradiente funcional, visto que as mesmas apresentarão maior grau de porosidade, menor rigidez e módulo elástico inferior, próximo àquele do osso, reduzindo o crescimento de tecido fibroso no contato entre o mesmo e o implante, além de limitar a reabsorção óssea. Quando implantadas no tecido ósseo e na presença de fluidos corpóreos, terão maior

biocompatibilidade e promoverão a osteointegração (BOSCHI, 1996; ANDERSON; LAMICHHANE; MANI, 2016).

A literatura apresenta alguns autores que estudaram o comportamento de biocompósitos com gradiente funcional, principalmente associando o aço inoxidável AISI 316L com a hidroxiapatita, silicato de cálcio, fosfato tricálcico ou zircônia parcialmente estabilizada (ARANTES; AGUDELO; LORENZO, 2014; OSHKOUR *et al.* 2015; JAJARMI; SAJJADI, 2017; KUFFNER, 2018).

Oshkour *et al.* (2015) analisaram microestruturalmente o aço inoxidável AISI 316L associado ao silicato de cálcio numa estrutura de gradação funcional obtida pela técnica de Metalurgia do Pó. A gradação do MGF compósito foi arbitrada de 25 em 25%, iniciando com 100% de silicato de cálcio, a qual foi diminuída por meio do aumento da porcentagem correspondente de aço inoxidável AISI 316L. Por meio da Figura 19(a) é possível verificar que as camadas das extremidades são compostas pelos materiais precursores puros, enquanto que as composições mistas ou internas são compostas pelas misturas entre os dois. Na Figura 19(b) é possível verificar a composição química de cada camada. Inicialmente, existe grande região com pontos verdes e amarelos correspondentes, respectivamente, aos elementos silício e cálcio, que compõem a camada com 100% de silicato de cálcio. Conforme as composições apresentaram maiores percentuais de aço inoxidável AISI 316L, observaram-se quantidades elevadas de pontos vermelhos, azuis, laranjas e roxos, correspondentes aos elementos ferro, oxigênio, cromo e carbono, respectivamente, que são os principais elementos químicos constituintes desse aço inoxidável.

Figura 19 – Aço inoxidável AISI 316L associado ao silicato de cálcio, numa estrutura de gradação funcional obtida por Metalurgia do Pó: (a) micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com as regiões de cada composição; (b) mapeamento por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) da composição química do gradiente



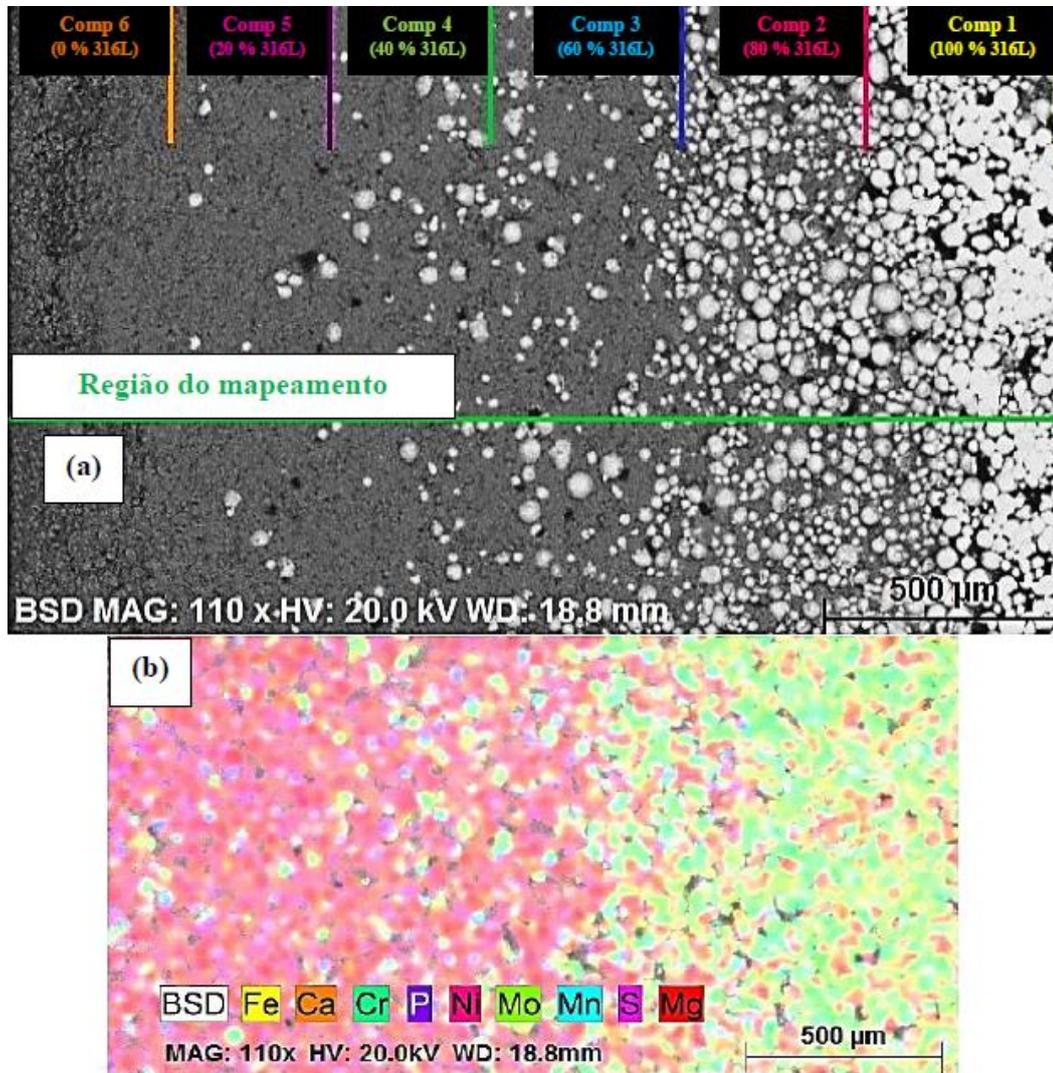
Fonte: Oshkour *et al.* (2015)

Kuffner (2018) associou o aço inoxidável AISI 316L com beta fosfato tricálcico (β -TCP) numa estrutura de gradação funcional, utilizando a técnica de Metalurgia do Pó para obter um material com possível aplicação em parafusos e placas de fixação ortopédica. As composições mistas foram definidas com gradação de 20 em 20%. Estas foram homogeneizadas em moinho de alta energia, prensadas uniaxialmente, sinterizadas e analisadas biológica, mecânica e microestruturalmente.

Em relação aos ensaios de citotoxicidade, Kuffner (2018) verificou que o material produzido apresentou hemocompatibilidade, isto é, as hemácias sobreviveram mediante contato com o mesmo num percentual aceitável pelas normas técnicas que avaliam aspectos de biocompatibilidade, indicando que a produção por meio da Metalurgia do Pó e o desenvolvimento do gradiente funcional não inviabilizaram sua aplicação para fins biológicos. Em relação aos ensaios mecânicos, o autor concluiu que o módulo de elasticidade do MGF produzido se manteve abaixo daquele indicado pela literatura para o tecido ósseo cortical.

Conforme resultados da análise microestrutural realizada por Kuffner (2018), o MGF produzido apresentou adequada disposição de suas camadas (Figura 20(a)). Por meio de mapeamento da composição química por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), conforme a Figura 20(b), o autor verificou maior presença de cálcio (cor laranja), fósforo (cor roxa) e magnésio (cor vermelha) na região à esquerda dessa figura (Composição 6), visto que são os elementos constituintes do beta fosfato tricálcico. De acordo com o aumento da porcentagem de aço inoxidável AISI 316L no gradiente, Kuffner (2018) observou maior incidência de ferro (cor amarela), cromo (cor verde escura), níquel (cor rosa), molibdênio (cor verde claro), manganês (cor azul claro) e enxofre (cor lilás), principalmente para a Composição 1, sendo os principais elementos constituintes do aço inoxidável AISI 316L.

Figura 20 – Aço inoxidável AISI 316L associado ao beta fosfato tricálcico, numa estrutura de gradação funcional obtida por Metalurgia do Pó: (a) micrografia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com as regiões de cada composição; (b) mapeamento por Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS) da composição química do gradiente



Fonte: Kuffner (2018)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho, para confecção dos corpos de prova foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- Pós atomizados de aço inoxidável austenítico AISI 316L, fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich Brasil Ltda., tamanho de partícula máxima de 3 μm , com composição química principal e densidade apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química principal e densidade de pós de aço inoxidável AISI 316L conforme fornecido pela empresa

Propriedade	Valor
Composição química	C – 0,02% Cr – 18% Ni – 10% Mo – 3%
Densidade	7 g.cm ⁻³

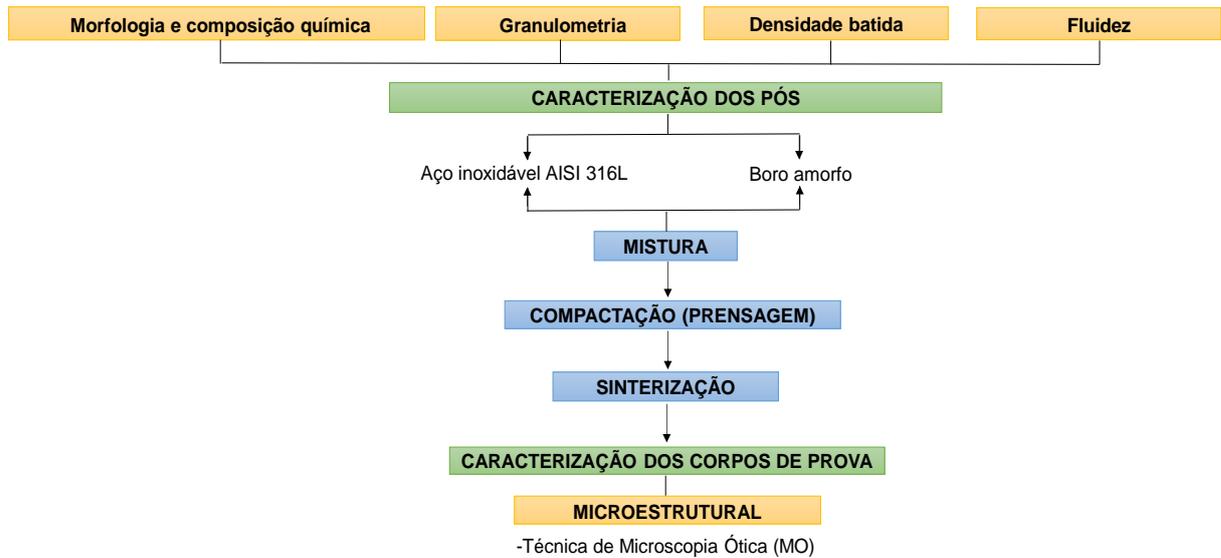
Fonte: Sigma-Aldrich Brasil Ltda. (2020)

- Pós de boro com pureza superior a 95%, amorfos, fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich Brasil Ltda., tamanho de partícula máxima de 1 μm , com massa molar de 10,81 g.mol⁻¹ e densidade de 2,34 g.mL⁻¹ a 25 °C (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2019).

3.2 MÉTODOS

A partir de pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro, que foram submetidos à análise morfológica e granulométrica, bem como aos ensaios de densidade batida e fluidez, corpos de prova foram produzidos pelo processo de metalurgia do pó, por meio das etapas sequenciais de mistura, compactação e sinterização, sendo submetidos posteriormente à caracterização microestrutural. A Figura 21 exemplifica as etapas executadas neste trabalho.

Figura 21 – Fluxograma das etapas executadas neste trabalho



Fonte: O autor (2020)

3.2.1 Caracterização dos pós

3.2.1.1 Morfologia e composição química

A análise morfológica das partículas de pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul, usando Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), marca TESCAN, modelo MIRA 3, com sistema de Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS), marca SHIMADZU, modelo SSX-550. Para a realização da análise, as amostras de cada pó foram fixadas sobre a porta amostra utilizando fita condutora de carbono. Deste modo, o formato predominante das partículas de cada pó, conforme encontrado na literatura (FERNANDES *et al.*, 2003; MANHÃES; HOLANDA, 2008; CARVALHO *et al.*, 2009; OSÓRIO; PEIXOTO; GARCIA, 2009; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; PINTO; REZENDE, 2012; MEIRA *et al.*, 2013; KUFFNER *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018), foi identificado a partir das imagens digitais obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG). A composição química dos pós de aço inoxidável AISI 316L foi determinada pela técnica de EDS.

3.2.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partículas (DTP) para cada pó utilizado neste trabalho foi determinada pela técnica de difração a *laser*, utilizando um analisador de partículas, marca Horiba, modelo LA-950. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia Ambiental (LATAM) da Universidade de Caxias do Sul, preparando-se suspensões de pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro com concentrações individuais de $0,01 \text{ g.mL}^{-1}$ em água deionizada, sendo mantidas sob agitação.

3.2.1.3 Densidade batida

Consiste numa técnica utilizada para determinar a densidade de pós considerando a variação de seu volume, quando sujeitos a vibrações ou batidas conforme as normativas para cada tipo de pós (NEIKOV; NABOYCHENKO; DOWSON, 2009). Para a realização do ensaio de densidade batida foi utilizado o equipamento fabricado por Meneghel (2017), conforme a Figura 22, doado ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul, o qual atende à ISO 8967 (2005), ISO 3953 (2011) e ASTM B527 (2015), principais normas técnicas para ensaios de caracterização de pós metálicos. O ensaio foi realizado em triplicata com queda numa altura de 3 mm por batida, a partir do efeito da gravidade, utilizando a frequência de 250 batidas por minuto, até serem atingidas 10.000 batidas, de acordo com a norma ASTM B527 (2015).

Figura 22 – Equipamento para ensaio de densidade batida

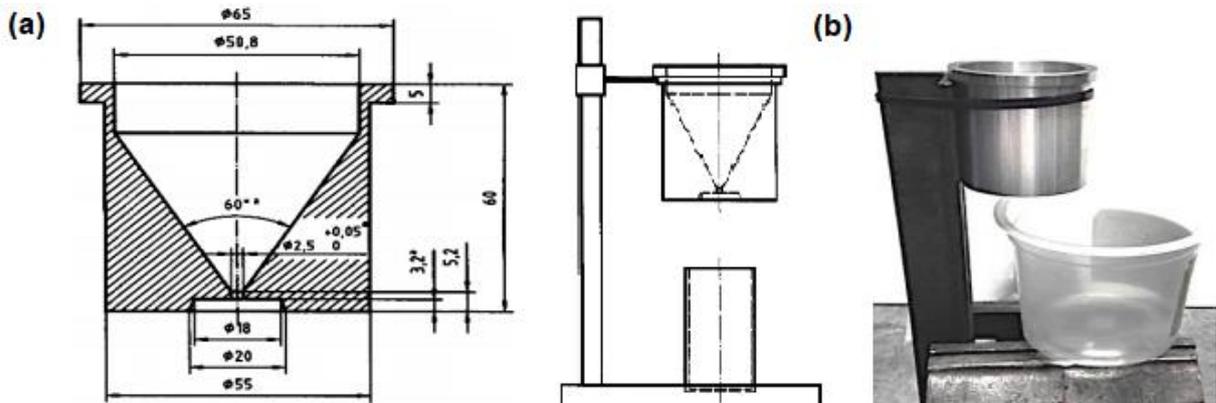


Fonte: Meneghel (2017)

3.2.1.4 Fluidez

Para o ensaio de fluidez dos pós precursores foi utilizado o dispositivo denominado funil de *Hall*, fabricado por Meneghel (2014) conforme dimensões determinadas pelas normas técnicas ISO 4490 (2006), ASTM B855 (2011) e ASTM B213 (2013), com 2,5 mm de abertura. As dimensões do funil, bem como o dispositivo utilizado neste ensaio, encontram-se representadas na Figura 23.

Figura 23 – Funil de *Hall*: (a) dimensões conforme norma e (b) dispositivo utilizado no ensaio



Fonte: ISO 4490 (2006); Meneghel (2014)

O ensaio foi realizado de forma estática, completando-se o funil de *Hall* com 50 g de cada amostra de pós, sendo posteriormente liberado o orifício de saída, iniciando-se a contagem do tempo para possível fluidez ou escoamento com auxílio de um cronômetro digital. No caso de escoabilidade, os particulados seriam depositados de forma uniforme sobre um disco com 32 mm de diâmetro, considerando-se uma altura de 25 mm de sua base, conforme a norma ISO 4490 (2006). O ensaio foi repetido cinco vezes para cada amostra de pós, utilizando a mesma quantidade mássica em cada ensaio.

3.2.2 Obtenção dos corpos de prova

Para obtenção dos corpos de prova de aço inoxidável pelo processo de Metalurgia do Pó, foram executadas as etapas sequenciais de mistura, compactação e sinterização. Realizaram-se as mesmas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul.

3.2.2.1 Determinação do gradiente funcional

O experimento para desenvolvimento do Gradiente Funcional utilizou aço inoxidável AISI 316L associado com boro. Conforme resultados apresentados por Molinari *et al.* (1994), Bakan; Heaney; German (2001), Uzunsoy (2010), Peruzzo (2018), o percentual em massa de pó de boro na forma elementar adicionado ao pó do aço inoxidável AISI 316L não deve ultrapassar 0,8% em massa, visto que pequenas quantidades deste elemento promovem a densificação do material com valores próximos à densidade teórica (MOLINARI *et al.*, 1994; MOLINARI; KAZIOR; STRAFFELINI, 1995).

Deste modo, tentou-se desenvolver o gradiente funcional a partir da variação da quantidade de boro em 0,2% para cada camada, iniciando-se com 100% de aço inoxidável AISI 316L. A Tabela 8 indica as composições utilizadas na determinação do gradiente funcional, o tipo de composição e a constituição de cada camada, bem como a denominação adotada neste trabalho para cada uma.

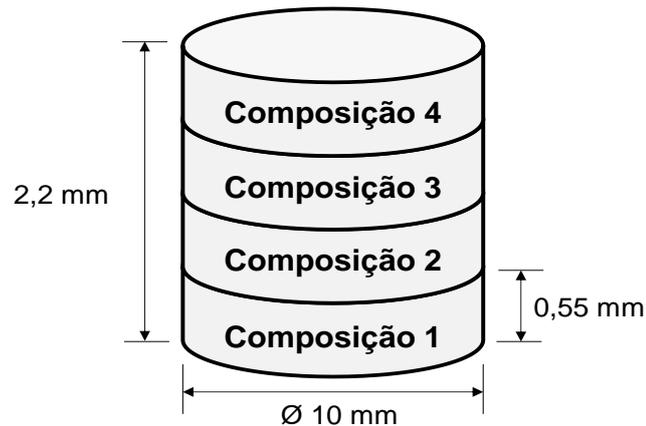
Tabela 8 – Composição do gradiente funcional

Composição	Tipo de composição	Constituição	Denominação
1	Pura	100%316L	100A
2	Mista	316L – 0,6%B	99,4A-0,6B
3	Mista	316L – 0,4%B	99,6A-0,4B
4	Mista	316L – 0,2%B	99,8A-0,2B

Fonte: O autor (2020)

A Figura 24 apresenta o esquema da disposição ideal de cada uma das camadas apresentadas na Tabela 8 na cavidade da matriz de compactação e o gradiente funcional produzido por metalurgia do pó que deve ser mantido na sequência apresentada após ser realizada a prensagem uniaxial e a sinterização dos corpos de prova.

Figura 24 – Representação esquemática da disposição ideal das camadas para obtenção do MGF



Fonte: O autor (2020)

A disposição ideal das camadas na ordem apresentada na Figura 24 visou que o material com gradiente funcional fosse possivelmente aplicado como biomaterial, podendo ser utilizado, por exemplo, na fabricação de implantes ortopédicos permanentes e demais dispositivos para reparação de tecidos rígidos, simulando as condições naturais do osso cortical humano.

3.2.2.2 Mistura dos pós precursores

Após definida a composição de pó de aço inoxidável AISI 316L e de pó de boro para cada camada, bem como a sua disposição no Material com Gradiente Funcional, foi executada, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul, a mistura dos pós desses metais para obtenção das camadas 99,4A-0,6B; 99,6A-0,4B e 99,8A-0,2B, utilizando-se um misturador em formato “Y”, conforme apresentado na Figura 25. Seguindo a recomendação dos autores Neikov; Naboychenko; Dowson (2009), foi utilizado o preenchimento de 50% da capacidade a velocidade crítica de rotação desse misturador, calculada em aproximadamente 50 revoluções por minuto. Cada composição foi misturada pelo período de 20 minutos.

As misturas foram realizadas com a adição de lubrificante sólido estearato de zinco ou octadecanoato de zinco conforme definição da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), do fabricante BRASIL MINAS, com tamanho de partícula máxima de 53 μm , na proporção de 0,5% em massa. Para maior eficácia na homogeneização das misturas, utilizaram-se esferas de aço inoxidável

AISI 316L com 6 mm de diâmetro e uma relação entre a quantidade de massa das esferas e pós no interior do misturador de 3:1.

Figura 25 – Misturador em “Y”



Fonte: O autor (2020)

As respectivas massas dos pós adicionados no misturador para cada composição estão apresentadas na Tabela 9 e foram calculadas considerando a densidade aparente do pó do aço inoxidável AISI 316L, que é de 7 g.cm^{-3} (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2020), bem como que a espessura de cada camada do material com gradiente funcional antes da compactação fosse de 0,55 mm e que os corpos de prova produzidos após a etapa de prensagem permaneçam com diâmetro de 10 mm.

Tabela 9 – Massas utilizadas para as quatro diferentes composições

Composição	Massa de pó 316L (g)	Massa de pó B (g)
100A	0,30	-
99,4A-0,6B	0,2982	0,0018
99,6A-0,4B	0,2988	0,0012
99,8A-0,2B	0,2994	0,0006

Fonte: O autor (2020)

3.2.2.3 Compactação

Após ser realizada a mistura dos pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro,

foi executada a etapa de compactação ou prensagem. Todas as amostras com as misturas dos pós de aço inoxidável e boro foram transferidas manualmente para a cavidade da ferramenta matriz, sendo que a deposição de cada camada foi feita na sequência apresentada na Figura 24. Para tal deposição, utilizou-se um recipiente em formato cilíndrico com um furo passante, adequado para simular uma possível automatização no processo de enchimento da matriz.

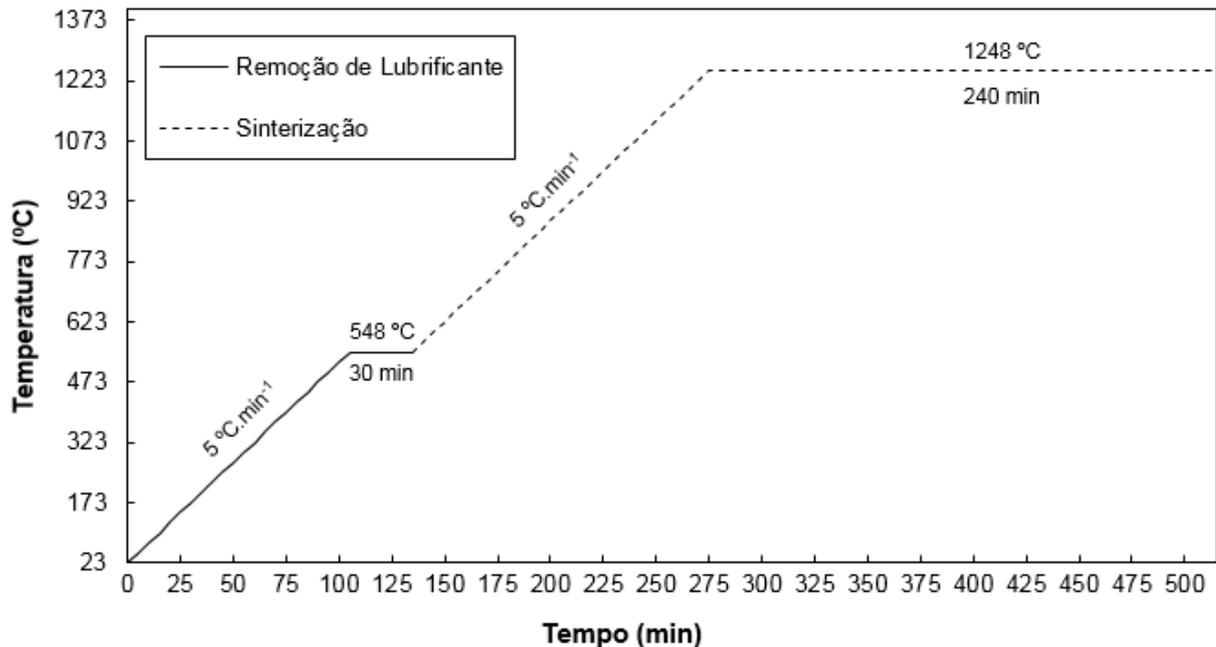
A matriz de compactação utilizada possui cavidade cilíndrica com 10 mm de diâmetro, altura de enchimento máxima de aproximadamente 12 mm e acionamento simples (de ação simples). A etapa de compactação foi realizada no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul, utilizando uma prensa uniaxial hidráulica e manual da marca Enerpac, modelo IPH-1240, com capacidade de 10 toneladas e mostrador hidráulico de carga. A pressão foi controlada com relógio manômetro, de forma visual, sendo que este possui fundo de escala de 700 kgf.cm⁻². Utilizou-se uma pressão de compactação de 800 MPa (DAVIS, 1994).

3.2.2.4 Sinterização

As amostras foram sinterizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMCER) da Universidade de Caxias do Sul, utilizando um forno tubular horizontal do fabricante Termolab, modelo 1700-50X300, com rampa e patamar de temperatura máxima de 1700 °C e mostrador digital. A sinterização foi realizada a vácuo, sem a possível presença de atmosfera para evitar a interação termoquímica com a amostra e sua oxidação.

As amostras foram inseridas na câmara tubular existente no interior do forno e o processo de sinterização, utilizando taxa de aquecimento controlada de 5 °C.min⁻¹, ocorreu, conforme representado na Figura 26, em duas etapas: aquecimento até a temperatura de 548 °C para remoção do lubrificante, permanecendo estabilizada pelo período de 30 minutos e prosseguimento do aquecimento até a temperatura de 1248 °C, sendo fixada neste valor durante o tempo de 240 minutos para garantir a aderência das partículas e o possível processo difusional. Após este período, ocorreu o resfriamento gradativo até que fosse atingida a temperatura ambiente.

Figura 26 – Curva de aquecimento para o processo de sinterização das amostras



Fonte: O autor (2020)

As temperaturas de aquecimento foram ajustadas e medidas com o controlador de temperatura do próprio forno. As condições de temperatura e tempo de sinterização, bem como as taxas de aquecimento utilizadas nesta etapa foram estabelecidas de acordo com resultados apresentados por Molinari *et al.* (1994), Molinari; Kazior; Straffelini (1995), Vardavoulias *et al.* (1996), Bakan; Heaney; German (2001), Uzunsoy (2010), Kuffner (2018), Lúcio (2018), Peruzzo (2018).

3.2.3 Caracterização dos corpos de prova

Para avaliar a microestrutura dos corpos de prova sinterizados foram preparadas amostras metalográficas no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da Universidade de Caxias do Sul, por meio de etapas sequenciais de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico. Na primeira etapa foi utilizada uma cortadeira metalográfica de precisão, modelo ISOMET 4.000 e disco de corte de carbeto de silício, ambos da marca Buehler. Na etapa seguinte, as amostras foram embutidas em baquelite utilizando uma embutidora modelo PRE-30 MI, ambas da marca Arotec.

A seguir, as amostras foram submetidas às etapas de lixamento e polimento com utilização de uma lixadeira/politriz semiautomática da marca Struers, modelo

Tegramin 20. Para o lixamento foi utilizado uma lixa de carbeto de silício com grana #320, da marca Struers, e água como lubrificante. Já no polimento, foi utilizado o pano MD-Mol (disco com fixação magnética) e a suspensão diamantada DiaPro 3 µm, ambos da marca Struers. Ao término de cada etapa de lixamento e polimento, as amostras metalográficas foram limpas em banho com acetona pelo período de 15 minutos. Na última etapa de preparação, com o objetivo de revelar suas respectivas microestruturas, as amostras metalográficas polidas foram submetidas ao ataque químico com imersão por 30 segundos no reagente denominado *Waterless Kalling's* (nº. 2), composto por 5 g de cloreto de cobre, 100 mL de ácido clorídrico e 100 mL de álcool etílico (ADAMS; ALIYA; ALMAN, 2004).

A microestrutura das amostras metalográficas foi caracterizada e analisada por meio da técnica de Microscopia Ótica (MO). As imagens foram obtidas em um microscópio ótico da marca Zeiss, modelo Axio Scope, instalado no Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul. A porosidade dos corpos sinterizados foi determinada a partir de tais imagens de MO, com magnificação de 500X, utilizando o *software ImageJ*.

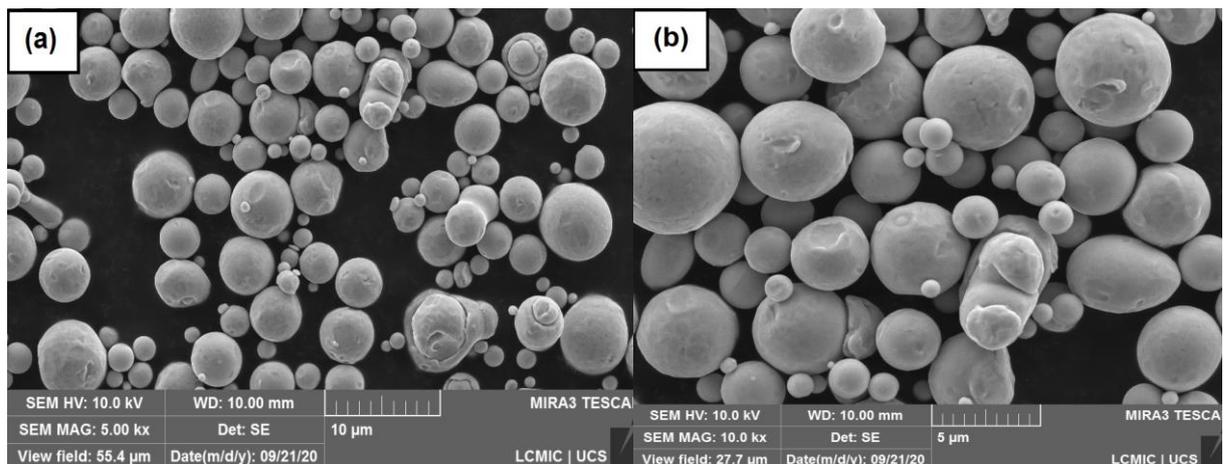
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

4.1.1 Morfologia e composição química

A Figura 27 apresenta a micrografia dos pós de aço inoxidável 316L. Observa-se na Figura 27(a) que o maior volume das partículas apresenta, de acordo com a bibliografia consultada (FERNANDES *et al.*, 2003; MANHÃES; HOLANDA, 2008; CARVALHO *et al.*, 2009; OSÓRIO; PEIXOTO; GARCIA, 2009; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; PINTO; REZENDE, 2012; MEIRA *et al.*, 2013; KUFFNER *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2018), morfologia esférica, característica do processo de obtenção por atomização a gás, com uma pequena quantidade de partículas com formato irregular. Já a Figura 27(b) mostra, com maiores detalhes, partículas menores deste aço aderidas na superfície das partículas maiores, bem como a presença de pequenos aglomerados.

Figura 27 – Micrografias por MEV dos pós de aço inoxidável AISI 316L com ampliação de (a) 5.000X e (b) 10.000X

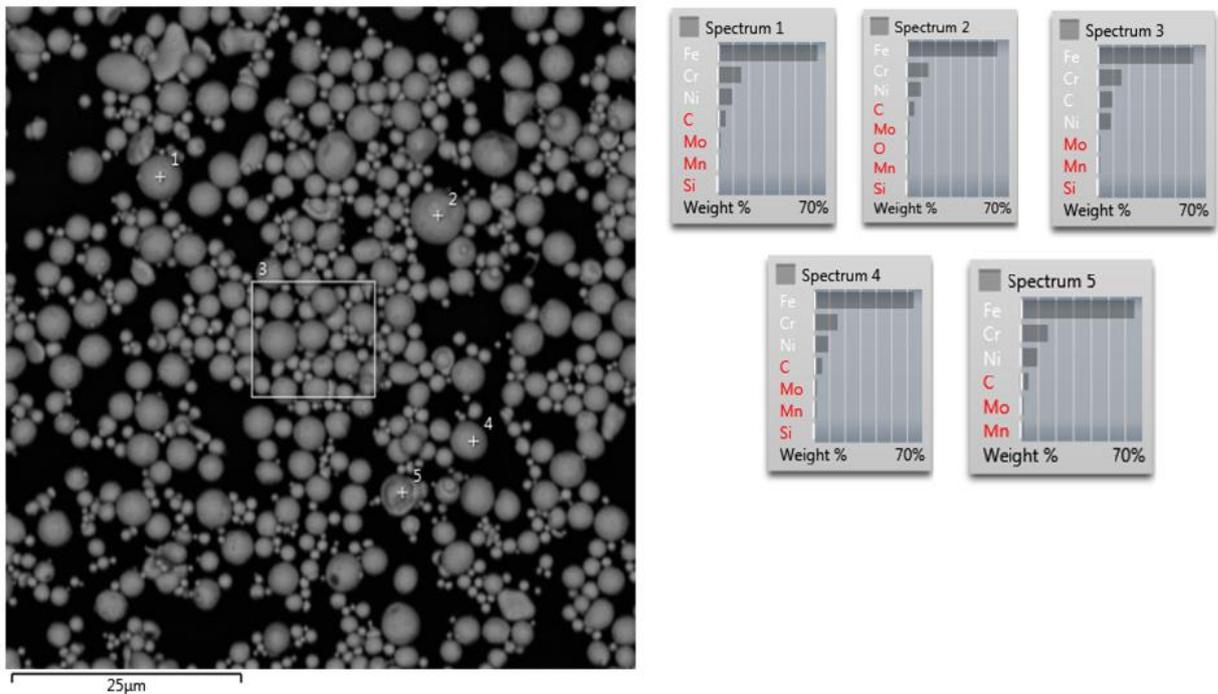


Fonte: O autor (2020)

Na Figura 28 estão indicadas as regiões no qual foram realizadas as análises por MEV/EDS e a correspondente composição química. A análise semi-quantitativa obtida para os pós de aço inoxidável AISI 316L está disposta na

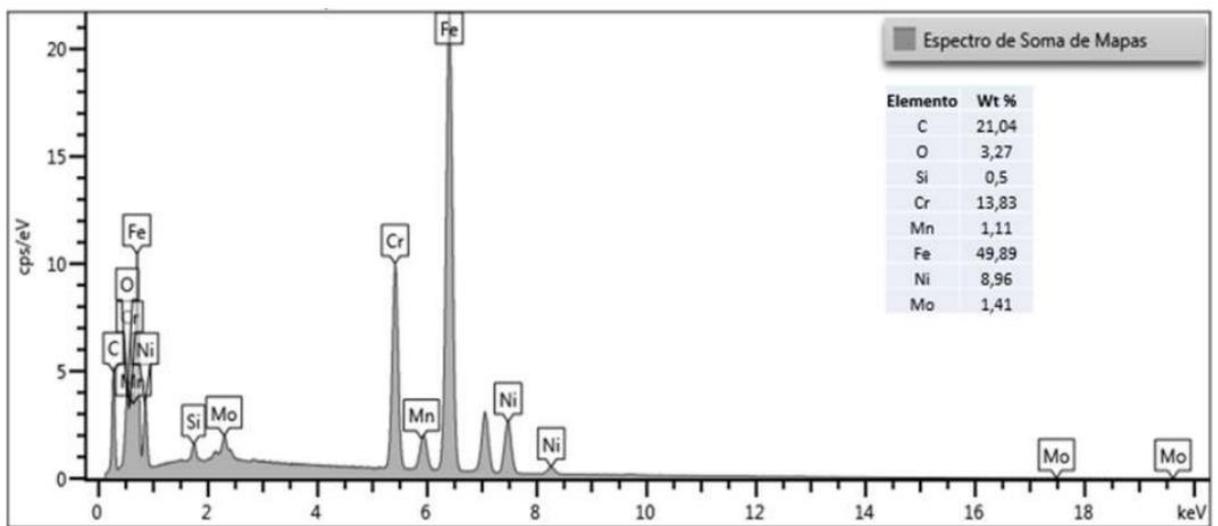
Figura 29. Considerando a composição do aço em estudo, observou-se a presença de picos em maior proporção de ferro, cromo e níquel, correspondentes aos elementos químicos presentes em maior percentual em massa (50%, 12-14% e 8-15%, respectivamente), além de picos menores de silício, manganês e molibdênio, os quais estão associados aos constituintes presentes em menor percentual em massa, num valor máximo de 0,7, 2 e 3%, respectivamente (DAVIS, 1994).

Figura 28 – Regiões de mapeamento por MEV/EDS e respectiva composição química para pós de aço inoxidável AISI 316L



Fonte: O autor (2020)

Figura 29 – Composição química dos pós de aço inoxidável AISI 316L por MEV/EDS

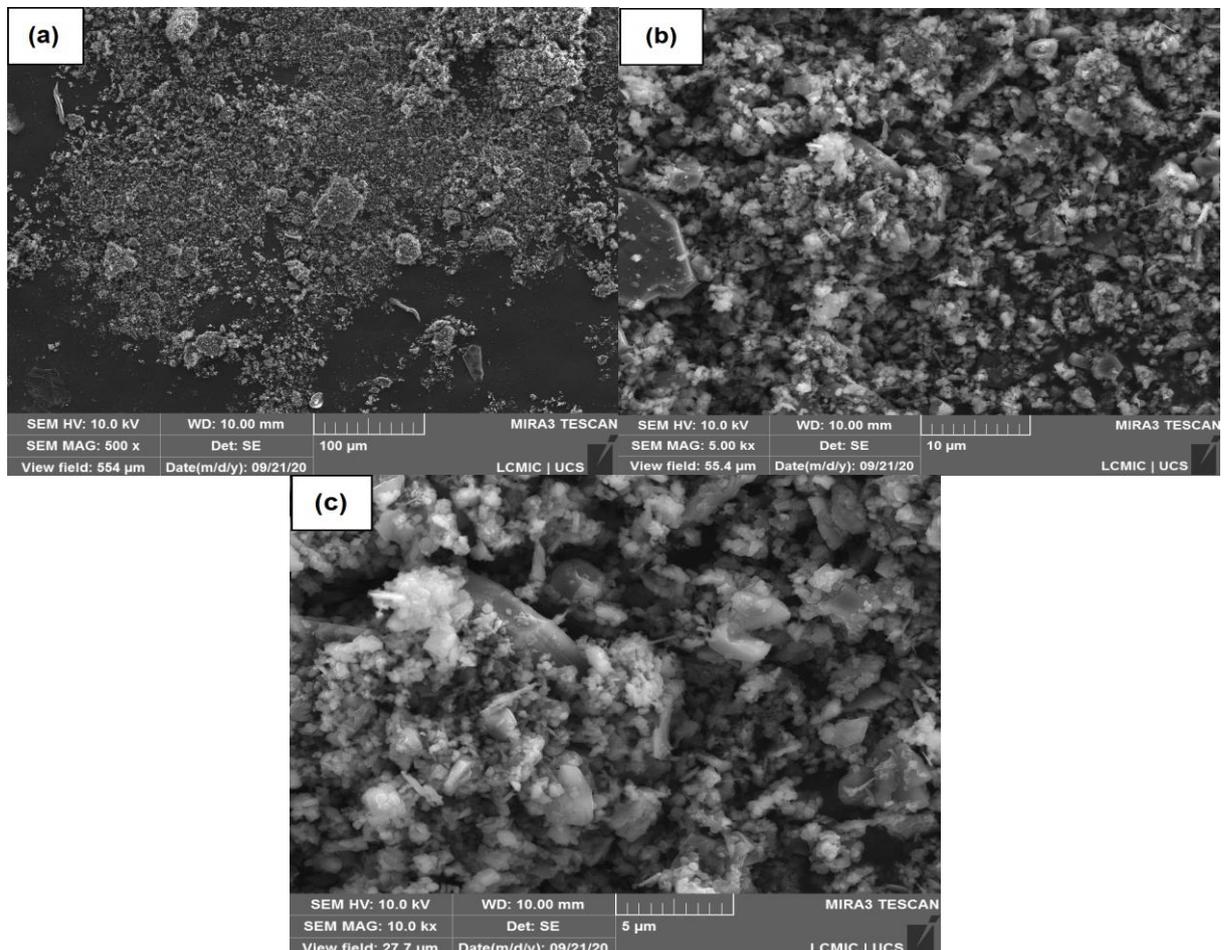


Fonte: O autor (2020)

Os elementos e valores de percentual em massa indicados na Figura 29 estão de acordo com aqueles verificados por Davis (1994) (Tabela 2 – seção 2.2.1.1) e com os dados fornecidos no *datasheet* do material pelo fabricante (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA, 2020): percentual de cromo em 13,83%, não ultrapassando 18%; de níquel em 8,96%, não sendo maior que 10% e porcentagem de molibdênio em 1,41%, não estando acima de 3%.

As micrografias dos pós de boro estão indicadas na Figura 30. Observa-se por meio da Figura 30(a) a heterogeneidade na distribuição dos pós e a presença de pequenos aglomerados que indicam uma granulometria em escala micrométrica. Isto decorre da tendência que pós com tamanho de partículas relativamente pequeno (entre 0,2 e 1 μm) apresentam de se aglomerar, devido à alta energia superficial que os mesmos detêm. Assim, as partículas unem-se umas às outras para atingir o equilíbrio energético (FENG *et al.*, 2017). As Figuras 30(b) e 30(c) mostram com maior nitidez a morfologia irregular das partículas de boro.

Figura 30 – Micrografias por MEV dos pós de boro com ampliação de (a) 500X, (b) 5.000X e (c) 10.000X



Fonte: O autor (2020)

4.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

Os valores de diâmetro médio, bem como os decis (D_{10} , D_{50} , D_{90}) das partículas estão apresentados na Tabela 10. Esses decis correspondem ao ponto característico da curva de distribuição granulométrica e representam, respectivamente, o diâmetro apresentado por 10% das partículas, o diâmetro calculado para 50% das partículas e o diâmetro em que 90% das partículas apresentam tamanho abaixo desse valor. Observa-se pela Tabela 10, comparando os resultados de diâmetro médio das partículas de aço inoxidável 316L e de boro, que o aço é aproximadamente 2,7 vezes maior em relação ao outro material.

Tabela 10 – Diâmetro médio (D_{med}) e decis (D_{10} , D_{50} , D_{90}) das partículas de aço inoxidável AISI 316L e de boro

Partícula	D_{med} (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Aço 316L	$9,51 \pm 3,24$	$5,77 \pm 3,24$	$8,98 \pm 1,40$	$13,88 \pm 3,24$
Boro	$3,54 \pm 2,98$	$0,73 \pm 2,98$	$2,48 \pm 2,42$	$7,69 \pm 2,98$

Fonte: O autor (2020)

Verificaram-se desvios padrões expressivos para tais valores, tendo em vista que a análise granulométrica das partículas deveria ter sido realizada após o processo de desaglomeração dos pós em moinho de alta energia, já que as partículas de aço e boro inicialmente adquiridas da Sigma-Aldrich apresentam tamanho reduzido, segundo *datasheet* de tais materiais, de 3 e 1 μm , respectivamente (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2019; SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2020). Portanto, este fator contribuiu para a formação de aglomerados que impediram a boa homogeneidade na distribuição dos pós e, conseqüentemente, a análise adequada da distribuição de tamanho de partículas. A dispersão inadequada pode alterar a curva de distribuição de tamanho de partículas originalmente prevista, pois as partículas muito pequenas formam aglomerados, elevando o diâmetro médio (D_{med}) efetivamente presente (DAVIS, 1998).

4.1.3 Densidade batida

Os resultados dos testes realizados no ensaio de densidade batida estão apresentados na Tabela 11 e na Figura 31. Os testes TA1, TA2 e TA3 resultaram em

maiores densidades batidas para os pós de aço inoxidável AISI 316L (valor médio aproximado de 3961 kg.m^{-3}) e menores valores para os testes TB1, TB2 e TB3 executados com os pós de boro (média em aproximadamente 492 kg.m^{-3}), estando coerentes se comparados à diferença existente entre a densidade teórica de tais pós, em torno de três vezes maior para as partículas de aço (SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2019; SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA., 2020), o que reflete em maiores valores de densidades batidas para tal material. Verificou-se aumento médio aproximado de 57 e 21% na densidade final com 10.000 batidas se comparado à densidade teórica para as partículas de aço inoxidável AISI 316L e de boro, respectivamente.

Tabela 11 – Resultados do ensaio de densidade batida

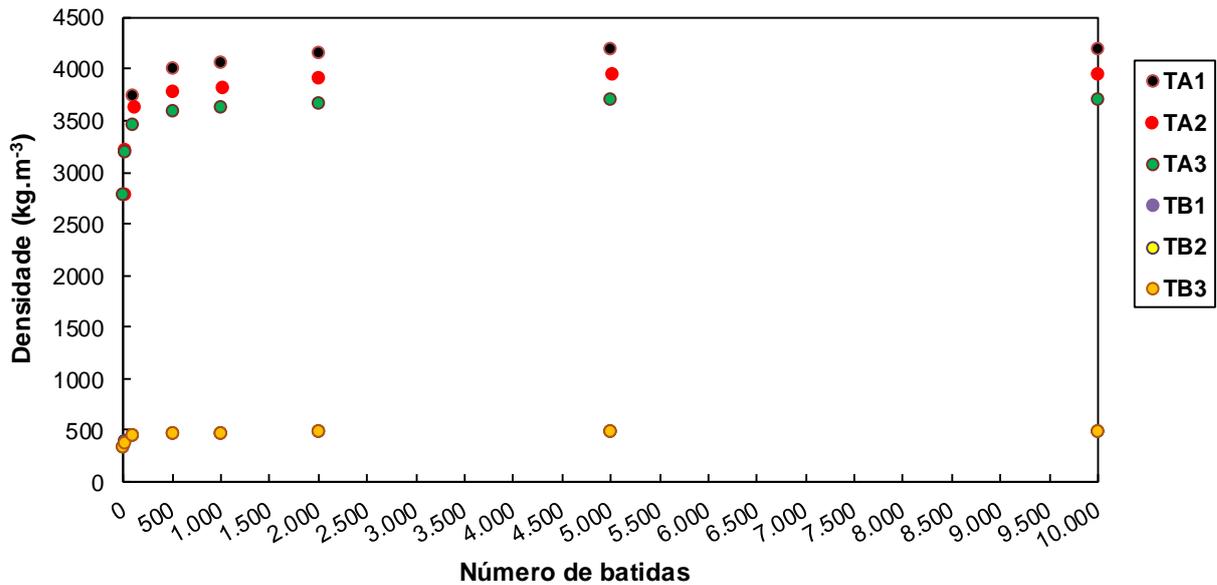
Testes	TA1*	TA2*	TA3*	TB1**	TB2**	TB3**
Material (pós)	Aço inoxidável AISI 316L			Boro		
Número de batidas	Densidade batida (kg.m^{-3})					
0	2792	2792	2792	340	340	340
10	3202	3231	3202	389	389	386
100	3752	3635	3455	461	461	461
500	4011	3793	3598	472	472	472
1.000	4058	3835	3635	477	477	477
2.000	4154	3921	3673	482	482	482
5.000	4205	3966	3713	482	488	485
10.000	4205	3966	3713	493	493	488

*Ensaio realizado em triplicata para os pós de aço inoxidável AISI 316L.

**Ensaio realizado em triplicata para os pós de boro.

Fonte: O autor (2020)

Figura 31 – Ensaio de densidade batida



Fonte: O autor (2020)

A partir da Figura 31, constatou-se que a densidade aumenta à medida que o número de batidas submetidas aos pós também se eleva até ser atingido um valor limitante, sendo tal característica mais acentuada para as partículas de aço. Além disso, os testes TB1, TB2 e TB3 resultaram em valores praticamente idênticos para cada número de batidas, não sendo possível, portanto, verificar graficamente na Figura 31 os dados plotados referentes aos Testes TB1 (cor roxa) e TB2 (cor amarela), já que se encontram subpostos aos valores obtidos no Teste 3 (cor laranja).

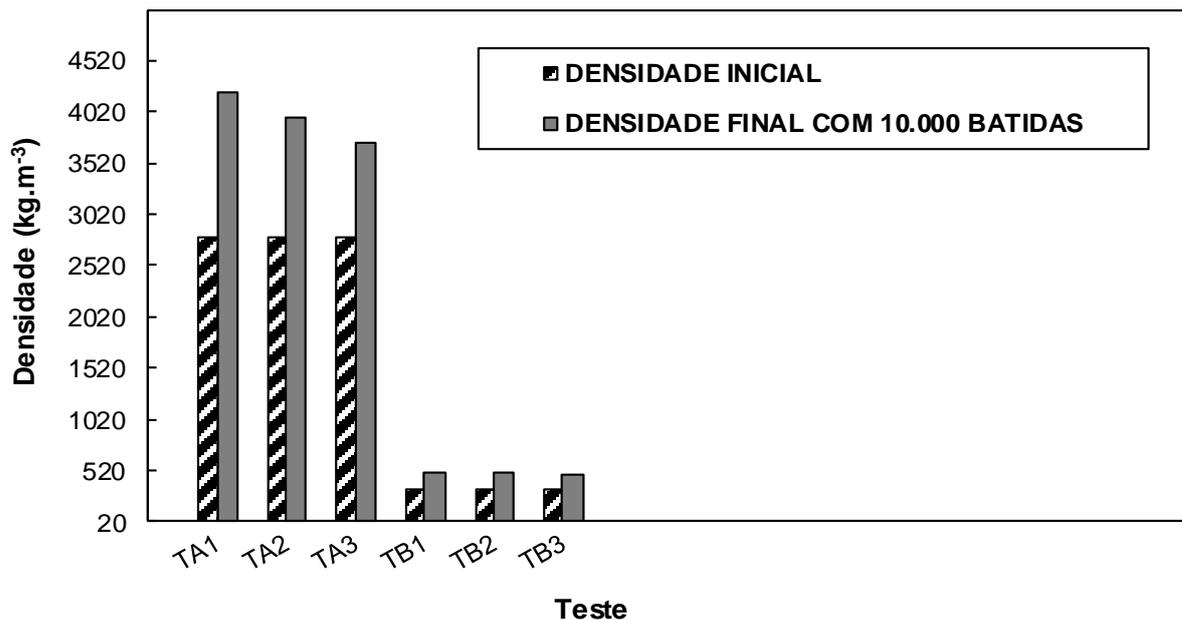
Alguns testes realizados com 15.000 batidas para ambos os pós demonstraram que não houve aumento nos valores de densidade se comparado ao número de 10.000 batidas e, portanto, não foram tabulados e analisados graficamente neste trabalho. Isto pode ser atribuído ao fato de que, após serem executadas 10.000 batidas, atinge-se um limite de empacotamento, o qual consiste na máxima compactação possível para um conjunto de partículas, isto é, os átomos encontram-se o mais próximo possível um dos outros, correspondendo a arranjos energeticamente mais favoráveis ou de menor energia (CALLISTER, 2007).

Os resultados de densidade batida apresentados na Tabela 11 e na Figura 31 aproximam-se dos valores observados por Davis (1998) de 4500 a 5300 kg.m⁻³ para partículas esféricas e de 500 a 700 kg.m⁻³ para partículas com formato irregular, todos referenciados para pós comerciais. Desta forma, confirma-se a eficiência do ensaio para proporcionar maior densidade nos pós quando sujeitos a

vibrações ou batidas (MCGLINCHEY, 2004).

Na Figura 32 é possível verificar a diferença de densidade sem batidas, com os pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro no início dos testes e ao final, com 10.000 batidas. Constatou-se aumento aproximado de 50 e 45% na densidade final com 10.000 batidas se comparado à densidade inicial para as partículas de aço inoxidável e de boro, respectivamente.

Figura 32 – Densidade inicial e final dos pós com 10.000 batidas



Fonte: O autor (2020)

As partículas dos pós de aço apresentaram acréscimos maiores na densidade batida se comparado às de boro, o que pode ser atribuído à morfologia esférica das mesmas. Partículas que possuem forma regular e arredondada empacotam de forma mais eficiente que partículas de formato irregular, no caso para os pós de boro. Quanto mais irregular a forma das partículas, maior a rugosidade na superfície e menor a densidade de empacotamento. Quanto mais esférica a forma das partículas, maior o fator de empacotamento e, conseqüentemente, maiores densificações são alcançadas (GERMAN, 1994). Devido à distribuição granulométrica, provavelmente ocorreu o preenchimento dos espaços vazios pelas partículas de aço 316L de menor tamanho durante o ensaio de batidas. Pós com diferentes tamanhos de partículas apresentam maior densidade do que os de tamanho único (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Segundo German (1994), o fator de empacotamento aumenta ao serem utilizados pós com ampla faixa na distribuição de tamanho de partículas esféricas.

4.1.4 Fluidez

Os cinco ensaios do tempo de escoamento realizados mostraram que tanto as partículas de pós de aço inoxidável AISI 316L quanto de boro não escoaram. Isto pode estar associado ao fato de que pós com tamanho de partículas reduzido podem não escoar ou apresentar tempo para livre fluidez aumentado. Quando se eleva a área superficial pela redução do tamanho de partículas, aumenta-se a área de contato entre elas, acarretando na redução da escoabilidade (DAVIS, 1998).

Pós comerciais para processamento e produção de peças sinterizadas apresentam faixa de tempo de fluidez abaixo de 30 segundos, com ângulos de repouso entre 36 e 40°, valores referenciados para particulados que fluem de forma livre a razoável. Isto indica que a ferramenta de compactação pode ser rapidamente preenchida com pó, permitindo que o ciclo de prensagem ocorra de forma mais rápida (DAVIS, 1998; HÖGANÄS, 2015). Portanto, a falta de escoabilidade de ambos os pós dificultaram sua utilização na etapa de compactação, visto que algumas amostras apresentaram baixa resistência a verde e outras perderam seu formato geométrico ao serem retiradas da matriz.

A escoabilidade das partículas é influenciada pelo tipo e quantidade de lubrificante misturado aos pós (HÖGANÄS, 2015). Portanto, a falta de escoabilidade das partículas de pós de aço inoxidável AISI 316L e de boro pode estar associada ao fato de que ambos foram adquiridos do mesmo fornecedor (Sigma-Aldrich) e de acordo com o *datasheet* consultado para os dois materiais, em tais pós não foram incorporados lubrificantes.

Nas composições comerciais específicas utilizadas na Metalurgia do Pó, especialmente para pós de aço inoxidável AISI 316L, fabricados, por exemplo, pela empresa North American Höganäs, é pré-misturado no percentual de 1% em massa o lubrificante designado industrialmente por *Acrax C*[®], cera sintética com tamanho de partícula menor que 45 µm, a qual funde na temperatura de 144 °C. Deste modo, os pós fabricados pela empresa mencionada apresentam fluidez em torno de 28 s.(50g)⁻¹ (HÖGANÄS, 2019), o que facilita a utilização dos mesmos em processos de compactação.

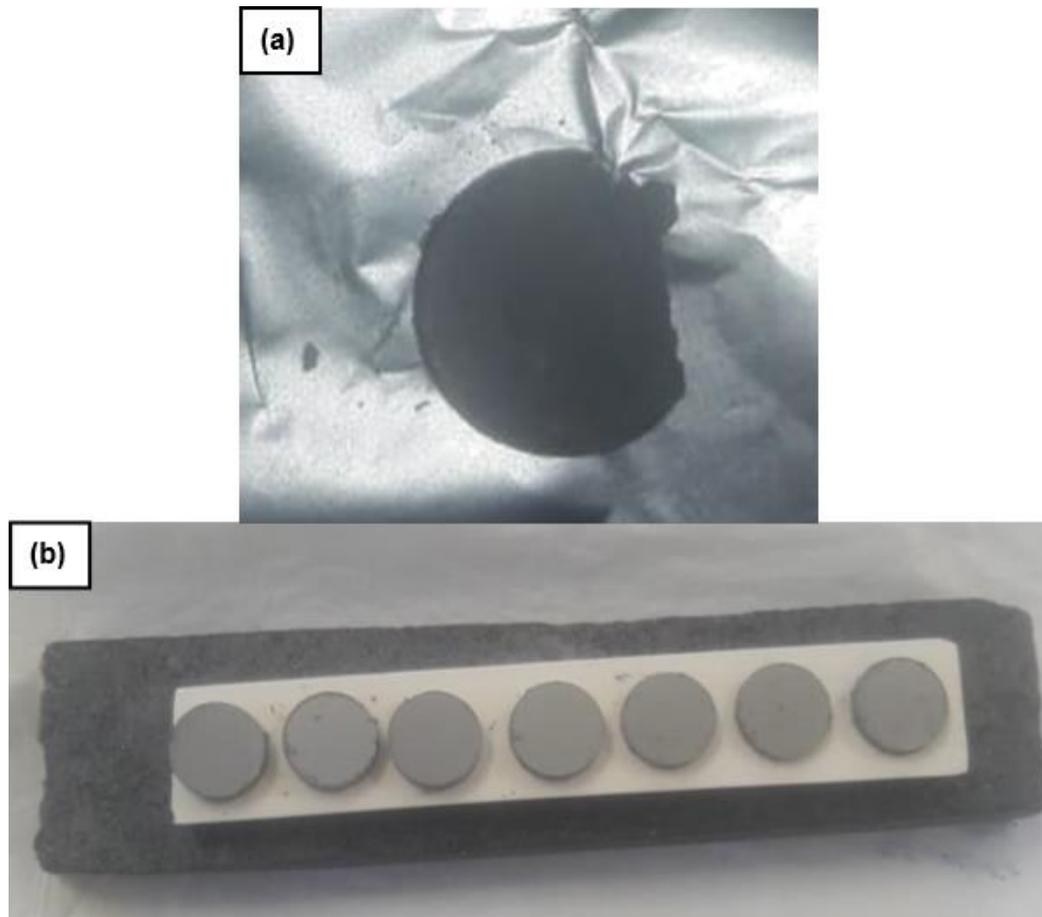
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE METALURGIA DO PÓ

4.2.1 Compactação

As amostras obtidas durante a etapa de prensagem podem ser observadas na Figura 33. Embora tenha sido incorporado estearato de zinco aos pós durante a mistura para facilitar a compressão, reduzir o atrito entre os componentes do ferramental com a mistura e entre as próprias partículas de pós, bem como para que os mesmos apresentassem escoabilidade (RAMSTEDT, 2002), não verificada no ensaio de fluidez, observou-se que algumas amostras não obtiveram resistência a verde suficiente para serem manuseadas, com as partículas de pós se desprendendo facilmente do corpo, não permanecendo com estabilidade dimensional e nem sendo mantido o gradiente funcional previsto, após sua retirada da cavidade da matriz de compactação.

Outras amostras, como exemplificado na Figura 33(a), perderam parte de seu formato geométrico ao ser retiradas da matriz, além de apresentarem defeitos de crateras (vazios) e delaminações, indicando possuir resistência a verde baixa para manuseio, obtendo-se resultados pouco interessantes e impedindo de serem utilizadas na etapa posterior de sinterização.

Figura 33 – Amostras obtidas na prensagem uniaxial a frio: (a) sem formato geométrico definido e (b) com formato cilíndrico mantido.



Fonte: O autor (2020)

As amostras representadas na Figura 33(b) apresentaram resistência a verde moderadamente superior às demais, permanecendo com seu formato geométrico cilíndrico depois de retiradas da matriz. Contudo, verificou-se a presença de trincas ao longo da seção transversal das mesmas, que podem ser consequência da recuperação elástica apresentada pelos pós de aço inoxidável (VOGEL; SCHMIDT, 1993). Apesar dos defeitos citados para os corpos compactados representados na Figura 33(b), foi possível conservar sua estabilidade dimensional relativamente frágil durante a retirada da matriz e transporte até o forno, sendo submetidos à etapa posterior de sinterização.

Problemas de compactação, tais como descabeçamento, delaminação e propagação de trincas, estão associados à elevada quantidade de ar aprisionada entre os grânulos, visto que partículas de pequeno tamanho formam aglomerados que equivalem a partículas ocas, os quais originam poros na microestrutura prejudiciais à resistência mecânica dos compactos a verde (CANTE *et al.*, 2011).

Os defeitos mencionados acima também podem estar associados à

deformação elástica sofrida pelas partículas ao ser aplicado uma força de compactação. Tal deformação relaciona-se com as propriedades físicas dos pós de aço inoxidável AISI 316L utilizados, especialmente cristalinidade. Pós altamente cristalinos apresentam, em geral, tendência à deformação do tipo elástica, recuperando seu estado inicial após o término da aplicação da força, o que se traduz em problemas de compressibilidade (CANTE *et al.*, 2011). Portanto, a recuperação elástica de compactados possui grande importância para definir o comportamento de deformação durante a prensagem uniaxial dos pós (VOGEL; SCHMIDT, 1993).

A baixa ou moderada resistência mecânica a verde e os defeitos apresentados pelas amostras na etapa de compactação também podem ser atribuídos ao pequeno tamanho de partículas, especialmente dos pós de aço inoxidável AISI 316L, visto que o percentual em massa de boro adicionado às composições mistas é baixo (0,2, 0,4 e 0,6%), não influenciando diretamente na etapa de prensagem, mas apenas no processo de sinterização.

Para partículas de pequeno tamanho, inferiores a 1 e até 10 μm , associa-se um maior valor de área superficial, a qual aumenta o número de pontos de contato entre as mesmas e, portanto, a fricção interparticular do sistema, dificultando a compactação adequada dos pós por prensagem uniaxial a frio e a obtenção de um compacto denso (ORTEGA *et al.*, 1997; KARSOKAS FILHO *et al.*, 2004).

Quanto menor o tamanho de partícula, maior a influência das forças coesivas interparticulares (cargas eletrostáticas) decorrentes de fenômenos superficiais, devido à maior relação entre a área superficial e o volume (massa). A maior espessura da dupla camada elétrica formada entre partículas de menor tamanho impede o posicionamento das mesmas de forma coesa, unida mecanicamente e homogênea numa estrutura prensada, devido à maior tendência de aglomeração, associada à dificuldade adicional na obtenção de altas densidades de empacotamento pela falta de fluxo dos pós. Portanto, a redução do tamanho médio de partículas sugere o desfavorecimento da coordenação espacial para ocupação do menor volume aparente possível (ORTEGA *et al.*, 1997; KARSOKAS FILHO *et al.*, 2004).

Para o presente trabalho, utilizar pós de aço inoxidável AISI 316L com maior tamanho de partículas, numa faixa entre 60 e 150 μm , ou adicionar à mistura dispersantes para inibir as forças atrativas entre as partículas de pequeno tamanho, permitiria a obtenção de resultados relevantes sobre condições mais adequadas de

prensagem, visto que os corpos a verde apresentariam maiores valores de resistência mecânica, associada à ausência ou menor número de defeitos e estes com dimensões reduzidas.

No estudo desenvolvido por Kuffner (2018), ao produzir e caracterizar biocompósitos de aço inoxidável AISI 316L com beta fosfato tricálcico por meio da técnica de gradação funcional, utilizou pós desse metal atomizados a gás com partículas de tamanho entre 30 e 60 μm , bem como pós cerâmicos obtidos por meio de reação no estado sólido com partículas de diâmetro entre 8 e 12 μm . O autor obteve, experimentalmente, compactos a verde com formato geométrico definido, resistência mecânica suficiente à união das partículas para manuseio e transporte até a etapa posterior de sinterização, além de apresentarem densidade a verde próxima da teórica.

Devido à utilização de partículas metálicas e cerâmicas com maior tamanho, as composições puras e mistas foram compactadas umas sobre as outras de forma distinta, mantendo-se o gradiente funcional projetado. Kuffner (2018) não verificou a presença de delaminação nem de outros defeitos de prensagem associados à granulometria das partículas.

Pós mais finos deformam e compactam menos que pós mais grosseiros (KARSOKAS FILHO *et al.*, 2004). Ao analisar a influência das adições de 0,6 e 0,8% em massa de boro na densidade, microestrutura, dureza, resistência à oxidação e ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L, Peruzzo (2018) utilizou pós desse aço atomizados a água, os quais possuíam tamanho de partícula entre 60 e 100 μm , bem como pós de boro cristalino com tamanho de partículas na faixa de 14 a 26 μm . A partir do processamento de pós mais grosseiros do que os materiais de menor tamanho de partículas utilizados neste trabalho, Peruzzo (2018) obteve corpos sem defeitos de prensagem, com resistência a verde suficiente para manuseio, estabilidade dimensional e densidade a verde de $6,26 \text{ g.cm}^{-3}$, próxima à densidade teórica do aço inoxidável AISI 316L, que é de 7 g.cm^{-3} (AMANOV; LEE; PYUN, 2017).

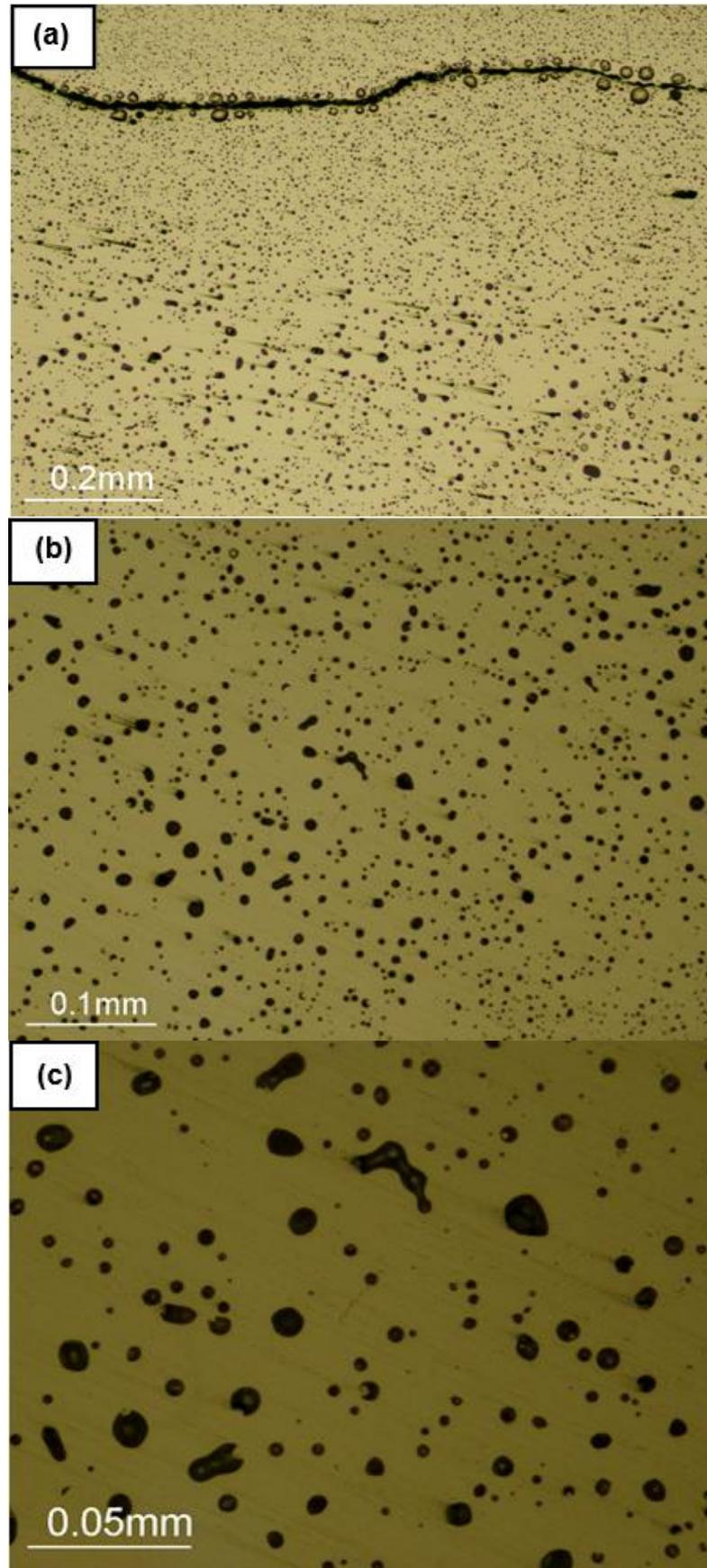
4.2.2 Sinterização

As imagens obtidas por Microscopia Ótica (MO) mostradas na Figura 34

revelam a matriz austenítica do aço inoxidável AISI 316L, associada à presença de poros residuais (regiões mais escuras das imagens) com formato esférico e alguns, em menor incidência, irregulares, os quais são típicos do processo de sinterização (DELFORGE *et al.*, 2007). A quantidade visivelmente alta de porosidade residual presente na microestrutura, conforme representado nas Figuras 34(a) e (b), está relacionada com os defeitos de compactação ocorridos na etapa de obtenção dos corpos a verde, onde não foi possível eliminar a quantidade de ar aprisionada entre as partículas de pequeno tamanho num percentual adequado, resultando possivelmente em sinterizados com baixa densificação. A presença de poros fechados já no compacto a verde é indesejável, visto que a fração representada pelos referentes tende a se intensificar após a sinterização (KARSOKAS FILHO *et al.*, 2004).

Observou-se, por meio da Figura 34, que as amostras não apresentaram as definições dos contornos de grão, o que indica que durante o processo foi atingido até o terceiro estágio de sinterização, caracterizado pela atenuação dos contornos entre as partículas em virtude do crescimento dos grãos, bem como pelo coalescimento e isolamento dos poros, devido à alta difusão atômica (LOBERTO; GENOVA; SILVA, 2009; GUPTA; BASU, 2018). Portanto, a temperatura utilizada neste trabalho de 1248 °C está condizente com aquela de 1200 °C encontrada na literatura (DELFORGE *et al.*, 2007) para processamento do aço inoxidável AISI 316L por Metalurgia do Pó. O tempo de sinterização de 4 horas, relativamente superior que o recomendado na literatura, entre 1 e 2 horas, contribuiu para que o volume total de contornos diminuísse, visto que quanto mais longo o tempo de processamento, maior a tendência dos grãos com maior energia englobarem os de menor energia (DELFORGE *et al.*, 2007).

Figura 34 – Micrografias por MO dos compactos a verde sinterizados a 1248 °C por 4 horas: (a) 100X, (b) 200X e (c) 500X



Fonte: O autor (2020)

Os defeitos presentes nos corpos a verde obtidos durante a etapa de prensagem permaneceram após a sinterização, conforme pode ser observado na microestrutura da Figura 34(a), os quais são confirmados por meio da Figura 35, onde é possível verificar, posteriormente ao corte de duas amostras sinterizadas, a presença de trincas ao longo da seção transversal das mesmas e a distorção (deformação) no seu dimensional, associada, segundo Volpato (2007), à contração desigual da estrutura durante o processo.

Figura 35 – Defeitos (trincas) presentes nas amostras sinterizadas



Fonte: O autor (2020)

As amostras exibiram indícios de oxidação na superfície, com a formação de uma película de óxido adsorvido sobre o metal, e nas regiões externas, comprovada pela coloração mais acinzentada (YOUNG; 2008; LOBERTO; GENOVA; SILVA, 2009), o que pode ser atribuído ao fato da sinterização ter sido realizada na presença de altas concentrações de oxigênio, indicando que o sistema a vácuo utilizado neste trabalho não foi totalmente eficiente. Teores acima de 20 ppm de oxigênio no interior do forno causam oxidação superficial e nas bordas do material sinterizado, indicando que há entrada de ar em níveis prejudiciais ao processo (YOUNG, 2008; LOBERTO; GENOVA, SILVA, 2009).

Para evitar infiltrações de ar no forno e desenvolver uma atmosfera protetora, o vácuo deve ser mantido numa pressão inferior à atmosférica e controlado por meio de um sistema, geralmente por uma bomba difusora, com capacidade suficiente para conciliar a desgaseificação durante o aquecimento e manter o alto vácuo na temperatura de pico, já que o processo oxidativo depende geralmente da pressão e fluxo utilizado (LOBERTO; GENOVA; SILVA, 2009). A

ausência de ar na atmosfera de sinterização deveria ter sido melhor controlada para prover convecção uniforme de calor e assegurar o aquecimento regular em todas as áreas do forno, a fim de obter corpos de prova sinterizados com melhores propriedades e de qualidade superior (sem oxidação).

Com relação às amostras sinterizadas, observou-se também a presença de bolhas, as quais se encontram, conforme a micrografia da Figura 34(a), dispostas nas proximidades da trinca vista ao longo da seção transversal do corpo de prova. Isto pode ser atribuído à eliminação insuficiente ou incontrolada do lubrificante sólido estearato de zinco utilizado durante a etapa de compactação das amostras, o qual se difundiu para a trinca presente na matriz do 316L. A extração incompleta do lubrificante resulta em contaminações indesejadas, que prejudicam as propriedades finais das peças obtidas (HARB, 1994).

Observou-se, a partir da micrografia (Figura 34) das amostras sinterizadas, que o gradiente funcional projetado (primeira camada com 100% de aço 316L; segunda camada com 0,6% de boro; terceira camada com 0,4% de boro e quarta camada com 0,2% de boro) não foi mantido após a sinterização, o que pode ser atribuído aos defeitos (trincas) ocorridos ainda na etapa prensagem, os quais não permitiram a obtenção de camadas compactadas umas sobre as outras de forma totalmente distinta.

Verificou-se que a sinterização convencional a vácuo contribuiu para a obtenção de corpos de prova sem variações graduais de composição e microestrutura, não sendo a mais indicada para o processamento de Materiais com Gradiente Funcional a partir de matérias-primas na forma de pós. Deste modo, a construção de estruturas com gradação funcional deve estar baseada na escolha do processo de sinterização. De acordo com Shishkivsky (2001), técnicas mais aprimoradas de manufatura aditiva, como a impressão 3D por sinterização seletiva a *laser* (SLS), são capazes de produzir peças com gradientes funcionais, aliando o controle localizado da composição e microestrutura com a construção de formas livres.

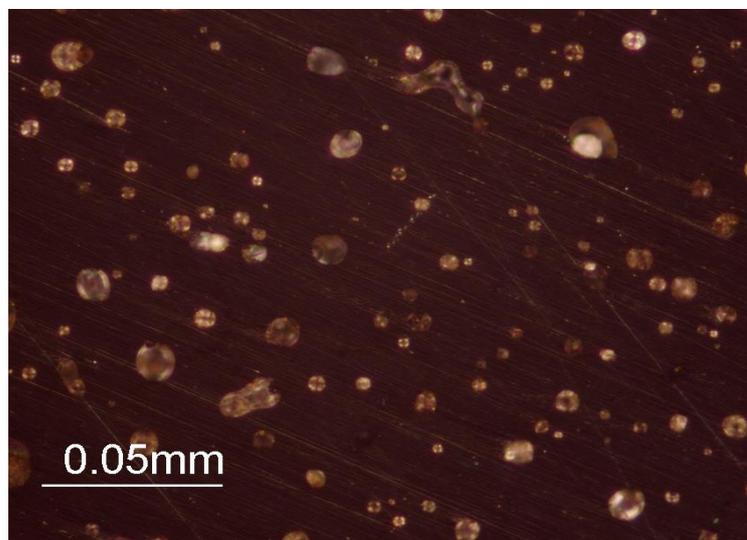
Kulman (2006) confeccionou corpos de prova por sinterização seletiva com *laser* pulsado de dióxido de carbono, empregando 10% da potência nominal de 500W, a partir de materiais precursores na forma de pós, utilizando partículas de poliamida com tamanho médio de 60 μm e forma esférica, bem como de grafite com tamanho de partículas entre 43 e 150 μm , em formato de placas. Os resultados

apresentados por Kulman (2006) mostraram a existência de variação microestrutural e de propriedades nos corpos de prova, comprovando que o método de sinterização utilizado foi eficiente para fabricar componentes com gradiente funcional.

Volpato (2007) relatou que a técnica utiliza a energia produzida por um *laser* para sinterizar partículas de pós, o que teria possibilitado controlar a deposição dos materiais particulados e a energia fornecida em cada ponto, permitindo a obtenção de uma estrutura de aço inoxidável AISI 316L e de boro com gradação funcional. A partir da construção da primeira camada, com o feixe de *laser* sinterizando os pós de acordo com a geometria projetada, seguida da deposição de uma nova quantidade de material sobre a parte sinterizada para obtenção da segunda camada e assim sucessivamente (VOLPATO, 2007), teria sido possível viabilizar o desenvolvimento final de corpos de prova de aço inoxidável e de boro com composição gradual ao longo de sua extensão.

A partir da Figura 36, que apresenta a imagem obtida por MO utilizando iluminação indireta e lente polarizada, associada à Figura 34(c), observaram-se riscos na superfície das amostras caracterizadas microestruturalmente, o que pode ser atribuído à realização de lixamentos e polimentos mais grosseiros durante a preparação metalográfica das mesmas. Para que apresentassem superfície lisa, livre de riscos e imperfeições, os corpos sinterizados poderiam ter sido submetidos a lixamentos e polimentos refinados com a utilização de lixas de menor grão (#100, #220) e suspensões diamantadas ou de sílica coloidal com menor tamanho de partículas (3 e 0,025 μm , respectivamente).

Figura 36 – Microscopia ótica com iluminação indireta e lente polarizada de uma amostra sinterizada



Fonte: O autor (2020)

É possível observar também por meio da Figura 36 os poros da seção de um particulado sinterizado, sendo que a quantidade foi avaliada utilizando o *software ImageJ* e foi obtido que, em média, 12% da área da seção de interesse caracterizada é constituída por vazios, o que confirma a quantidade relativamente alta de porosidade residual vista nas Figuras 34(a) e (b).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, foi possível concluir que os pós de aço inoxidável AISI 316L apresentaram morfologia predominantemente esférica, enquanto os de boro exibiram forma irregular, com presença de aglomerados, associados à alta energia superficial de partículas com tamanho entre 0,2 e 1 μm .

No que diz respeito à densidade batida, as partículas de aço inoxidável apresentaram acréscimos maiores se comparadas às de boro. Como as partículas de aço inoxidável possuem morfologia praticamente esférica, empacotaram de forma mais eficiente que as partículas irregulares de boro, traduzindo-se em maiores densificações. Devido à distribuição granulométrica, provavelmente ocorreu o preenchimento dos interstícios pelas partículas de aço 316L de menor tamanho, contribuindo para maiores valores de empacotamento.

No que se refere à fluidez, os pós de aço e de boro não escoaram devido ao pequeno tamanho das partículas, associado ao fato de que o metal adquirido não possui a pré-incorporação comercial de lubrificante. Portanto, não apresentaram escoabilidade adequada para o processamento das amostras por Metalurgia do Pó, o que prejudicou a utilização dos mesmos na etapa de prensagem, devido à maior dificuldade de preenchimento da matriz e ciclos de trabalho mais longos.

Na etapa de compactação, verificou-se que algumas amostras não apresentaram resistência a verde suficiente para manuseio, sofrendo “esfarelamento” após a retirada da matriz, sem manutenção do gradiente funcional, além da presença de defeitos (crateras e delaminações). Outros corpos a verde permaneceram com formato geométrico e resistência moderadamente superior às demais amostras, porém, apresentaram trincas ao longo da seção transversal. É possível atribuir que algumas características físicas dos pós de aço inoxidável utilizados não são indicadas para a prensagem uniaxial a frio, tais como alta cristalinidade, pequeno tamanho de partículas e ausência de escoabilidade.

Por meio da caracterização microestrutural, confirmou-se a sinterização das amostras até o terceiro estágio, visto que houve atenuação dos contornos entre as partículas e isolamento dos poros, as quais apresentaram porosidade média de 12%, confirmando a quantidade relativamente significativa de vazios presentes nas

imagens obtidas por Microscopia Ótica.

As trincas presentes nas amostras a verde cresceram após a sinterização, somadas aos problemas de distorções dimensionais, oxidação, presença de bolhas e ausência do gradiente funcional projetado. Tais defeitos estão relacionados, respectivamente, às contrações desiguais da estrutura durante o processo, à presença de concentrações elevadas de oxigênio na atmosfera de sinterização, acima de 20 ppm, onde o sistema a vácuo utilizado não foi controlado de forma eficiente, à liberação insuficiente do lubrificante incorporado na mistura de pós e à utilização inapropriada do método de sinterização.

Tendo em vista os defeitos apresentados pelas amostras compactadas e sinterizadas, associados às propriedades físicas dos pós e às características tecnológicas do processo, não foi possível submetê-las à avaliação física e mecânica, não sendo também analisada a resistência à corrosão em fluido corpóreo simulado e nem a citotoxicidade celular. Portanto, ainda não é possível afirmar se o material produzido pela técnica de Metalurgia do Pó, com variação gradual de composição e microestrutura, teria potencial para aplicação na área biomédica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora o referencial teórico confirme a possibilidade de produzir materiais em aço inoxidável AISI 316L com estrutura graduada, a partir da Metalurgia do Pó, para reparo de tecidos rígidos do corpo humano, a obtenção dos corpos a verde e sinterizados deve ser melhorada. Além disso, a caracterização microestrutural deve ser aprofundada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), a partir de lixamentos e polimentos mais refinados das amostras metalográficas.

Para obtenção de corpos de prova nos quais há possibilidade de manter o gradiente funcional projetado, permitindo a avaliação de suas propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas, sugere-se:

- Utilizar pós com tamanho de partículas maiores, entre 60 e 150 μm (aço inoxidável) e na faixa de 15 a 30 μm (boro), com pré-mistura comercial de lubrificante no metal objetivando melhorar a escoabilidade e diminuir a fricção interparticular do sistema, o que facilitaria o processo de compactação.
- Realizar prensagem isostática a frio ou a quente para distribuição uniforme de pressão em todas as direções da matriz e evitar formação de gradientes de densidade não planejados nos corpos a verde.
- Aplicar técnicas mais aprimoradas que a sinterização convencional, tais como sinterização seletiva a *laser*, na qual é controlada a deposição dos pós e a energia fornecida ponto a ponto, produzindo materiais com variação gradual de composição, microestrutura e propriedades.
- Modificar a atmosfera de sinterização e utilizar gás inerte tecnicamente puro (99,99%), como argônio, a fim de evitar oxidação das amostras.
- Utilizar pós de aço inoxidável com menor cristalinidade para diminuir a recuperação elástica apresentada pelos corpos a verde após o término da aplicação da força de prensagem.
- Incorporar lubrificante estearato de zinco às misturas de pós em valores abaixo de 0,5%, de modo a evitar que sua adição excessiva ocasiona eliminação incompleta no estágio de delubrificação, formação de bolhas e presença de contaminantes (resíduos) nos corpos sinterizados.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, B. L.; ALIYA, D.; ALMAN, D. *Metallography and Microstructures*. 9.ed. USA: ASM Handbook, 2004. 1184p.
- AKID, R.; DMYTRAKH, I. M.; GONZALEZ-SANCHEZ, J. Fatigue damage accumulation: Aspects of environmental interaction. *Materials Science*, v.42, p.45-55, 2006.
- AMANOV, A.; LEE, S. W.; PYUN, Y. S. Low friction and high strength of AISI 316L stainless steel tubing for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*, v.71, p.176-185, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Volumetric Flow Rate of Metal Powders Using the Arnold Meter and Hall Flowmeter Funnel: ASTM B855-11*. USA, 2011. 4p.
- _____. *Standard Test Method for Tap Density of Metal Powders and Compounds: ASTM B527-15*. USA, 2015. 4p.
- _____. *Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel: ASTM B213-13*. USA, 2013. 4p.
- ANDANI, M. T.; MOGHADDAM, N. S.; HABERLAND, C.; DEAN, D.; MILLER, M. J.; ELAHINIA, M. Metals for bone implants – Part 1: Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomaterialia*, v.10, p.4058-4070, 2014.
- ANDERSON, J. A.; LAMICHHANE, S.; MANI, G. Macrophage responses to AISI 316L stainless steel and cobalt chromium alloys with different surface topographies. *Journal of Biomedical Materials Research A*, v.104, p.2658-2672, 2016.
- ANDERSON, J. M. Biological response to materials. *Materials Research*, v.31, p.81-110, 2001.
- ARANTES, V. L.; AGUDELO, L. G.; LORENZO, P. L. D. Characterization of composites based on 316 stainless steel and zirconia for use as Functionally Graded Materials. *Materials Science Forum*, v.802, p.120-124, 2014.
- ARAÚJO, T. L.; COUTO, A. A. *Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico*. Disponível em: <http://www.mackenzie.com.br/universidade/engenharia/cepex_ctm/revista.htm>. Mai. 2004. Acesso em: 20 mar. 2020.
- ARIFIN, A.; SULONG, A. B.; MUHAMAD, M.; SYARIF, J.; RAMLI, M. I. Material processing of hydroxyapatite and titanium alloy (HA/Ti) composite as implant materials using powder metallurgy: A review. *Materials and Design*, v.55, p.164-175, 2014.

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

BAJPAI, G.; PUROHIT, R.; RANA, R. S. Development of Al-nano composites through powder metallurgy process using a newly designed cold isostatic compaction chamber. *Materials Today: Proceedings*, v.2, p.2737-2746, 2015.

BAKAN, H. I. A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel. *Scr. Mater.*, v.55, n.2, p.203-206, 2006.

BAKAN, H. I.; HEANEY, D.; GERMAN, R. M. Effect of nickel boride and boron additions on sintering characteristics of injection moulded AISI 316L powder using water-soluble binder system. *Powder Metall.*, v.44, n.3, p.235-242, 2001.

BARBOSA, S. S.; TOMACHUK, C. R.; COSTA, N. G. Estudo da corrosão em ligas biomédicas empregando-se diferentes técnicas experimentais. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 61, Rio de Janeiro, 2006. *Anais do Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração*. Rio de Janeiro: ABM, 2006, p.2912-2921.

BEVER, M.; DUWEZ, P. Gradients in composite materials. *Materials Science and Engineering*, v.10, p.1-8, 1972.

BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, A. M.; PIRES, A. L. R. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. *Química Nova*, v.38, n.7, p.959-960, 2015.

BLACK, J. *Orthopedic Biomaterials in Research and Practice*. 1.ed. New York: Churchill Livingstone, 1988. 394p.

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado biomaterial. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 50, São Pedro, 1995. *Anais do Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração*. São Paulo: ABM, 1996, v.6, p.43-53.

BOSE, A. Particulate – Bases biomateriais: Processing and applications. *Reviews in Particulate Materials*, v.1, p.161-222, 1993.

_____. The Technology and Commercial Status of Powder Injection Molding. *JOM*, v.47, n.8, p.26-30, 1995.

BRAGA, N. A.; FERREIRA, N. G.; CAIRO, C. A. A. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por Metalurgia do Pó. *Química Nova*, v.30, p.450-457, 2007.

BRUCK, S. D. *Properties of biomaterials in the physiological environment*. 1.ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1980. 160p.

CAI, I.; GERMAN, R. M. Comparing water-atomized powder with gas-atomized powder of 316L stainless steel by means of powder injection molding. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v.4, p.157-170, 1994.

CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 705p.

CANTE, J. C.; RIERA, M. D.; OLIVER, J.; PRADO, J. M.; ISTURIZ, A.; GONZALEZ, C. Flow regime analyses during the filling stage in powder metallurgy process: Experimental study and numerical modeling. *Granular Matter.*, v.13, n.1, p.79-92, 2011.

CARVALHO, L. H.; ALVES, T. S.; LEAL, T. L.; LIRA, H. L. Efeitos das condições de preparação e de modificação de superfície de membranas de PEUAPM na separação água/óleo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.19, p.72-78, 2009.

CARVALHO, O.; BUCIUMEANU, M.; MIRANDA, G.; MADEIRA, S.; SILVA, F. S. Development of a method to produce FGMs by controlling the reinforcement distribution. *Materials and Design*, v.92, p.233-239, 2016.

CHERRADI, N.; KAWASAKI, A.; GASIK, M. Worldwide trends in Functional Gradient Materials research and development. *Composites Engineering*, v.4, n.8, p.883-894, 1994.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. 599p.

_____. *Metalurgia do Pó: Técnica e produtos*. 4.ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 326p.

CHU, P. K.; CHEN, J. Y.; WANG, L. P.; HUANG N. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering R*, v.36, p.143 -206, 2002.

COLPAERT, H. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4.ed. São Paulo: Blucher Editora, 2008. 652p.

CREMONEZI, A.; KLEIN, A. N.; RODRIGUES, D.; FILGUEIRA FILHO, D. T. A. *A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental*. 1.ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009. 320p.

CRISTOFOLINI, I.; MOLINARI, A.; PEDERZINI, G., RAMBELLI, A. Study of the uniaxial cold compaction of AISI 316L stainless steel powders through single action tests. *Powder Technol.*, v.295, p.284-295, 2016.

DAVIS, J. R. *ASM Speciality Handbook: nickel, cobalt and their alloys*. 1.ed. Ohio: ASM International, 2000. 442p.

_____. *ASM Speciality Handbook: stainless steel*. 1.ed. Ohio: ASM International, 1994. 576p.

_____. *Handbook of Materials for Medical Devices*. 1.ed. Ohio: ASM International, 2003. 400p.

_____. *ASM Speciality Handbook: powder metal technologies and applications*. 1.ed. Ohio: ASM International, 1998. 2763p.

DELFORGE, D. Y. M.; FERREIRA, I.; SILVA, C. G. R.; PARIS, E. A. G.; MARCELO, A. L.; NOVAES, R. H. Sinterização de uma mistura de cavaco de aço inoxidável com pó do mesmo material: Uma nova tecnologia para a reciclagem de metais. *Revista Escola de Minas*, v.60, p.95-100, 2007.

DEVGE, C.; TJELLSTRÔM, A.; NELLSTRÔM, H. Magnetic Resonance Imaging in patients with dental implants: A clinical report. *The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants*, v.12, n.3, p.354-359, 1997.

DEWIDAR, M. M. Influence of processing parameters and sintering atmosphere on the mechanical properties and microstructure of porous AISI 316L stainless steel for possible hard-tissue applications. *Int. J. Mech. Mech. Eng.*, v.12, n.1, p.10-24, 2012.

DISEGI, J. A.; ESCHBACH, L. Stainless steel in bone surgery. *Injury International Journal of the Care of the Injured*, v.31, p.2-6, 2000.

DUARTE, M. C. S.; GODOY, G. C. D. Mapeamento dos diferentes regimes de transição de desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L cementado a plasma. *Pós em Revista*, v.1, p.53-59, 2015.

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

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

EL-ESKANDARANY, S. Fabrication and characterizations of new nanocomposite WC/Al₂O₃ materials by room temperature ball milling and subsequent consolidation. *Journal of Alloys and Compounds*, v.391, n.1-2, p.228-235, 2005.

ERIKSSON, M.; RADWAN, M.; SHEN, Z. Spark plasma sintering of WC, cemented carbide and Functional Graded Materials. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, v.36, p.31-37, 2013.

EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION. *Introduction to Powder Metallurgy: The Process and Its Products*, Shrewsbury, Mai. 2008. Disponível em: <www.epma.com/powder-metallurgy-economic-advantages>. Acesso em: 27 abr. 2020.

FENG, D.; FENG, Y.; YUAN, S.; ZHANG, X.; WANG, G. Melting behavior of Ag nanoparticles and their clusters. *Applied Thermal Engineering*, v.111, p.1457-1463, 2017.

FERNANDES, C. M.; FERREIRA, V. M.; SENOS, A. M. R.; VIEIRA, M. T. Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles. *Surface and Coatings Technology*, v.176, p.103-108, 2003.

FERREIRA, E. A.; POLACHINI, F. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Construção de uma célula-autoclave para medidas eletroquímicas a altas temperaturas. *Química Nova*, v.34, p.1647-1650, 2011.

GANESH, V. K.; RAMAKRISHNA, K.; GHISTA, D. N. Biomechanics of bone-fracture fixation by stiffness-graded plates in comparison with stainless steel plates. *Biomedical Engineering Online*, v.4, p.46, 2005.

GEMELLI, E. *Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização*. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 178p.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 376p.

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

_____. *Powder Metallurgy Science*. 2.ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.

_____. *Sintering Theory and Practice*. 1.ed. New York: John Wiley and Sons, 1996. 550p.

GERMAN, R. M.; RABIN, B. H. Enhanced Sintering Through Second Phase Additions. *Powder Metall.*, v.28, n.1, p.7-12, 1985.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. *J. Mater. Sci.*, v.44, n.1, p.1-39, 2009.

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

GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós*. 1.ed. Natal: Editora Universitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1993. 160p.

GUPTA, N.; BASU, B. Hot pressing and spark plasma sintering techniques of intermetallic matrix composites. *Intermetallic Matrix Composites*, v.3, p.243-302, 2018.

GROTH, T.; FALCK, P.; MIETHKE, R. R. Cytotoxicity of Biomaterials – Basic mechanisms and in vitro test methods: A review. *Atla*, v.23, n.6, p.790-799, 1995.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. *A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental*. 1.ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos e Científicos, 2009. 320p.

GUERRA-FUENTES, L.; GARCIA-SANCHEZ, E.; JUAREZ-HERNANDEZ, A.; HERNANDEZ-RODRIGUEZ, M. A. L. Failure analysis in AISI 316L stainless steel supracondylar blade plate. *Engineering Failure Analysis*, v.57, p.243-247, 2015.

GUO, X.; WEI, P.; LI, L.; LAN, M. Effects of Functionally Graded Interlayers on dispersion relations of shear horizontal waves in layered piezoelectric/piezomagnetic cylinders. *Applied Mathematical Modelling*, v.55, p.569-582, 2018.

HARB, N. Delubrication problems and solutions in the P/M industry. *Advances in Powder Metallurgy*, v.3, p.117-123, 1994.

HE, Z.; MA, J.; TAN, G. Fabrication and characteristics of alumina-iron Functionally Graded Materials. *Journal of Alloys and Compounds*, v.486, n.1, p.815-818, 2009.

HELMUS, M. N.; GIBBONS, D. F.; CEBON, D. Biocompatibility: Meeting a key functional requirement of next-generation medical devices. *Toxicol Pathol*, v.36, n.1, p.70-80, 2008.

HELSEN, J. A.; BREME, H. J. *Metals as Biomaterials*. 1.ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 1998. 522p.

HOEPPENER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopaedic implants: A review. *Wear*, v.173, p.189-197, 1994.

HÖGANÄS. *Material and Powder Properties: Höganäs Handbook for Sintering Components*. 1.ed. [S.l.]: [s.n.], 2015. 114p.

_____. *Pós de aço inoxidável para componentes sinterizados*. Disponível em: <https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/brochures-and-datasheets---all-documents/stainless_steel_powders_for_sintered_components.pdf>. Out. 2019. Acesso em: 18 nov. 2020.

HSU, Y. F. *et al.* Effect of niobium doping on the densification and grain growth in alumina. *Ceramics International*, v.34, n.5, p.1183-1187, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Biological Evaluation of Medical Devices – Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity: ISO 10993-5-09*. Switzerland, 2009. 24p.

_____. *Dried milk and dried milk products – Determination of bulk density: ISO 8967-05*. Switzerland, 2005. 6p.

_____. *Metallic powders – Determination of tap density: ISO 3953-11*. Switzerland, 2011. 4p.

_____. *Metallic powders – Determination of flow time by means of a calibrated funnel (Hall Flowmeter): ISO 4490-06*. Switzerland, 2006. 4p.

JACOBS, J. J.; GILBERT, J. L.; URBAN, R. M. Current Concepts Review: Corrosion

of Metal Orthopedic Implants. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, v.80, p.268-282, 1998.

JAJARMI, E.; SAJJADI, S. A. Fractography of 3Y-PSZ/AISI 316L Functionally Graded Composite subjected to indentation and flexural bending tests. *Ceramics International*, v.43, p.11281-11288, 2017.

JENKINS, I.; WOOD, J. V. *Selected case studies in Powder Metallurgy*. 1.ed. London: CRC Press, 1991. 224p.

JOHNSON, J. L.; GERMAN, R. M. Theoretical modeling of densification during activated solid-state sintering. *Metall. Mater. Trans. A*, v.27, n.2, p.441-450, 1996.

KARSOKAS FILHO, N.; BRITO, S. L. M.; GUIMARÃES, K. L.; ROSSETO, C. M. Influência de parâmetros como distribuição e tamanho de partículas e pressão de compactação na porosidade de compactos a verde de aço inoxidável para fabricação de filtros. *Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo*, v.16, p.52-59, 2004.

KEMPTON, H. R. *ASM Specialty Handbook: Powder systems and applications*. 9.ed. Ohio: ASM International, 1988. 574p.

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

KIEBACK, B.; NEUBRAND, A.; RIEDEL, H. Processing techniques for Functionally Graded Materials. *Materials Science and Engineering A*, v.362, n.1-2, p.81-106, 2003.

KLAR, E.; SAMAL, P. K. *Powder Metallurgy stainless steels: Processing, Microstructures and Properties*. 1.ed. Ohio: ASM Internacional, 2007. 256p.

KUFFNER, B. H. B. *Produção e caracterização de um biocompósito de aço inoxidável AISI 316L com β -TCP utilizando a técnica de gradação funcional (FGM)*. 2018. 142p. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2018.

KUFFNER, B. H. B.; SILVA, G.; RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES, G. Study of the AISI 52100 steel reuse through the Powder Metallurgy route using high energy ball milling. *Materials Research*, v.21, p.1-10, 2018.

KULMAN, C. *Desenvolvimento de sistema-protótipo de sinterização seletiva a laser, visando à obtenção de componentes com gradients funcionais*. 2006. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KURGAN, N. Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered AISI 316L stainless steel implant materials. *Mater. Des.*, v.55,

p.235-241, 2014.

KURGAN, N.; SUN, Y.; CICEK, B.; AHLATCI, H. Production of AISI 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties. *Chinese Sci. Bull.*, v.57, n.15, p.1873-1878, 2012.

KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant material. *Materials Science Engineering A*, v.243, p.244-249, 1998.

KUTTY, M. G.; BHADURI, S.; BHADURI, S. B. Gradient surface porosity in titanium dental implants: Relation between processing parameters and microstructure. *J Mater Sci-Mater M.*, v.15. n.2, p.145-150, 2004.

LEUSHAKE, U. *et al.* General aspects of FGM fabrication by powder stacking. *Materials Science Forum*, v.308-311, p.13-18, 1999.

LI, X.; DENG, Y.; CHEN, X.; XIAO, Y.; FAN, Y.; ZHANG, X. Gelatinizing technology combined with gas foaming to fabricate porous spherical hydroxyapatite bioceramic granules. *Materials Letters*, v.185, p.428-431, 2016.

LIMA, P. M. *Biomateriais*, Apontamentos de Aula de Tópicos em Biomateriais, Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Belém, set. 2006. Apostila.

LIU, J.; GERMAN, R. M. Densification and shape distortion in liquid-phase sintering. *Metall. Mater. Trans. A*, v.30, p.3211-3217, 1999.

LOBERTO, A.; GENOVA, L. A.; SILVA, M. C. A. *A Metalurgia do Pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental*. 1.ed. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009. 320p.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement: A materials science perspective. *Biomaterials*, v.19. n.18, p.1621-1639, 1998.

LÚCIO, T. A. V. *Produção do aço inox AISI 316L pela rota de Metalurgia do Pó utilizando polímero como agente porogênico*. 2018. 83p. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2018.

MACEDO, C. *A cirurgia do quadril*. Disponível em: <<http://www.protesedoquadril.com.br/>>. Mar. 2010. Acesso em: 18 mai. 2020.

MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory's mullitization with different sources of reactants: Review. *Cerâmica*, v.56, p.368-375, 2010.

MAHAMOOD, R. M. *et al.* Functionally Graded Material: An overview. In: WORLD CONGRESS ON ENGINEERING, 1, London, 2012. 1v, v.3. **Proceedings** [...]. London: International Association of Engineers, 2012, p.2-6.

MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. T. *Functionally Graded Materials*. 1.ed. Gewerbestrasse: Springer, 2017. 128p.

MAHAPATRO, A. Bio-functional nanocoatings on metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering C*, v.55, p.227-251, 2015.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. Caracterização e classificação de resíduo sólido “pó de rocha granítica” gerado na indústria de rochas ornamentais. *Química Nova*, v.31, p.1301-1304, 2008.

MCGLINCHEY, D. *Bulk Solids Handling: Equipment Selection and Operation*. 1.ed. Glasgow: BlackWell, 2008. 290p.

MEIRA, C. R.; CARVALHO, J.; PURQUEIRO, B. M.; FORTULAN, C. A. Development of gypsum powder and binder for 3D print rapid prototyping. *Cerâmica*, v.59, p.401-408, 2013.

MENEGHEL, L. *Aproveitamento de resíduos de granalha de aço carbono para fabricação de peças por Metalurgia do Pó*. 2017. 81p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

_____. *Reaproveitamento do resíduo industrial do processo de jateamento pelo processo de Metalurgia do Pó*. 2014. 77p. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Mecânica, Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2014.

MILOSEV, I. Metallic materials for biomedical applications: Laboratory and clinical studies. *Pure and Applied Chemistry*, v.83, n.2, p.309-324, 2011.

MINUTH, P. K.; KUNERT, P.; MEINHARDT, D.; PETYZOLDT, F.; VELTL, G. Mechanical and Corrosion Properties of MIM Parts Produced from Blends of Gas and Water Atomised Powders. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v.11, p.19-29, 1996.

MIYAMOTO, Y.; KAYSSER, W. A.; RABIN, B. H.; KAWASAKI, A.; FORD, R. G. *Functionally Graded Materials: Design, processing and applications*. 1.ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999. 345p.

MOLINARI, A.; KAZIOR, J.; MARCHETTI, F.; CANTERI, R.; CRISTOFOLINI, I.; TIZIANI, A. Sintering mechanisms of boron alloyed AISI 316L stainless steel. *Powder Metall.*, v.37, n.2, p.115-122, 1994.

MOLINARI, A.; KAZIOR, J.; STRAFFELINI, G. Investigation of Liquid-Phase Analysis. *Materials Characterization Journal*, v.34, p.271-276, 1995.

MORO, N.; AURAS, A. P. *Metalurgia do Pó e o futuro da indústria*. Disponível em: <http://norbertocefetsc.pro.br/elm/?page_id=13>. Ago. 2007. Acesso em: 28 abr. 2020.

MUSTER, D. *et al.* *High-Tech Biomaterials*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1992. 240p.

NEIKOV, D. O.; NABOYCHENKO, S. S.; DOWSON, G. *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2009. 634p.

NIESPODZIANA, K.; JURCZYK, K.; JAKUBOWICZ, J.; JURCZYK, M. Fabrication and properties of titanium–hydroxyapatite nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, v.123, p.160-165, 2010.

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

NIKOLIĆ, N. D.; VAŠTAG, D. D.; MAKSIMOVIĆ, V. M.; BRANKOVIĆ, G. Morphological and crystallographic characteristics of lead powder obtained by electrodeposition from an environmentally friendly electrolyte. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, v.24, p.884-892, 2014.

NOURI, A.; SOLA, A. Metal particle shape: A practical perspective. *Metal Powder Report*, v.3, p.1-7, 2018.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. *Biomateriais: Fundamentos e aplicações*. 1.ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 58p.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. *Cerâmica*, v.43, n.283-284, p.183-189, 1997.

ORTOSÍNTese INDÚSTRIA E COMÉRCIO. *Catálogo de implantes ortopédicos*. Disponível em: <<http://www.ortosintese.com.br/novosite/interna.asp?idsite=15>>. Abr. 2010. Acesso em: 18 mai. 2020.

OSHKOUR, A. A.; PRAMANIK, S.; MEHRALI, M.; YAU, Y. H.; TARLOCHAN, F.; OSMAN, N. A. A. Mechanical and physical behavior of newly developed Functionally Graded Materials and composites of stainless steel AISI 316L with calcium silicate and hydroxyapatite. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.49, p.321-331, 2015.

OSÓRIO, W. R.; PEIXOTO, L. C.; GARCIA, A. Efeitos da agitação mecânica e de adição de refinador de grão na microestrutura e propriedade mecânica de fundidos da liga Al-Sn. *Revista Matéria*, v.14, p.906-917, 2009.

PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. *Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades*. 1.ed. São Paulo: Hemus Editora, 1994. 170p.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; PONZIO, E. A.; SCHMITT, V. M. Uma revisão da resistência à corrosão em aços inoxidáveis duplex e superduplex. *Revista Virtual*

de Química, v.5, p. 658-677, 2013.

PARIDA, P.; BEHERA, A.; MISHRA, S. C. Classification of biomaterials used in Medicine. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, v.1, n.3, p.125-129, 2012.

PARK, J. B.; LAKES, R. S. *Biomaterials: An introduction*. 3.ed. New York: Springer, 2007. 562p.

PARK, J. S.; HAN, N. H.; OH, H. K.; LEE, N. D. Model for compaction of metal powders. *Inter. J. Mechanical Sci.*, v.41, p.121-141, 1999.

PARK, J.; LEE, S.; KANG, S.; JEON, J.; LEE, S. H.; KIM, H. K.; CHOI, H. Complex effects of alloy composition and porosity on the phase transformations and mechanical properties of Powder Metallurgy steels. *Powder Technology*, v.284, p.459-466, 2015.

PATEL, N. R.; GOHIL, P. P. A review on biomaterials: Scope, applications and human anatomy significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, v.2, n.4, p.1-11, 2012.

PERUZZO, M. *Efeito da adição de boro na microestrutura, dureza, resistência à oxidação e ao desgaste do aço inoxidável austenítico AISI 316L sinterizado*. 2018. 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

PERUZZO, M.; BEUX, T. D.; ORDONEZ, M. F. C.; SOUZA, R. M.; FARIAS, M. C. M. High-temperature oxidation of sintered austenitic stainless steel containing boron or yttrium. *Corros. Sci.*, v.129, p.26-37, 2017.

PILLIAR, R. M.; DEPORTER, D. A.; WATSON, P. A.; VALIQUETTE, N. Dental implant design-effect on bone remodeling. *J Biomed Mater Res*, v.25, n.4, p.467-483, 1991.

PINTO, S. S.; REZENDE, M. C. Estudo da aplicação da poli (o-metoxianilina) e de seus compósitos com negro de fumo no processamento de absorvedores de micro-ondas. *Polímeros*, v.22, p.325-331, 2012.

RAJU, K.; YOON, D. H. Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review. *Ceramics International*, v.42, p.17947-17962, 2016.

RAMSTEDT, M. *et al.* Powder mixes with high green strength make green machining possible. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v.12, p.151-162, 2002.

RATNER, B. D. *et al.* *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. 2.ed. USA: Academic Press, 2004. 864p.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. *Bioceramics: Materials, Properties and Applications*. 1.ed. New York: Chapman and Hall, 1992. 422p.

RECUM, A. F. V. *Handbook of Biomaterials Evaluation: Technical and Clinical Testing of Implant Materials*. 2.ed. London: CRC Press, 1999. 915p.

REINSHAGEN, J.; MASON, R. An evaluation of methods for improving the green properties of PM stainless steels. *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, v.7, p.121-134, 2001.

RIJKEN, J. D.; COLYER, C. J. Dose uncertainties associated with a set density override of unknown hip prosthetic composition. *Journal of Applied Clinical Medical Physics*, v.18, p.301-306, 2017.

ROSALES-LEAL, J. I. *et al.* Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.365, p.222-229, 2010.

SAIZ, E.; ZIMMERMANN, E. A.; LEE, J. S.; WEGST, U. G. K.; TOMSIA, A. P. Perspectives on the role of nanotechnology in bone tissue engineering. *Dental Materials*, v.29, p.103-115, 2013.

SALGADO, L. *et al.* Characterization of Nickel-Copper alloy powders produced by atomization process. *Mater. Sci. Eng. A*, v.133, p.692-697, 1991.

SÁNCHEZ HERENCIA, A. J. Materiales cerámicos con función gradiente. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y vidrio*, v.35, n.4, p.247-256, 1996.

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

SCHVARTZMAN, M. M. A. M. *et al.* Avaliação da suscetibilidade à corrosão sob tensão da ZAC do aço inoxidável AISI 316L em ambiente de reator nuclear PWR. *Soldag. Insp. (Impr.)*, v.14, n.3, p.228-237, 2009.

SEO, J. Y.; LEE, K. Y.; SHIM, D. S. Effects of process parameters on properties of porous foams formed by laser-assisted melting of steel powder (AISI P21)/foaming agent (ZrH₂) mixture. *Optics and Laser Technology*, v.98, p.326-338, 2018.

SHAHRYARI, A. *Enhancement of biocompatibility of 316LVM stainless steel by Electrochemical Cyclic Potentiodynamic Passivation*. 1.ed. Montreal: McGill Queens University, 2008. 404p.

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

SHISHKOVSKY, I. Synthesis of functional gradient parts by means of RP methods. *Rapid Prototyping Journal*, v.7, n.4, p.207-211, 2001.

SIGMA-ALDRICH BRASIL LTDA. *Data Sheet pó de aço inoxidável, liga AISI 316L*. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=GF77510707&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fgf77510707%3Flang%3Dpt>>. Mar. 2020. Acesso em: 29 mai. 2020.

_____. *Data Sheet pó de boro amorfo*. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=15580&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F15580%3Flang%3Dpt>>. Set. 2019. Acesso em: 29 mai. 2020.

_____. *Propriedades gerais, percentuais em massa normalmente utilizados e valor de mercado dos aditivos de sinterização cobre, bronze, boro e fósforo*. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=111535981>>. Dez. 2017. Acesso em: 29 mai. 2020.

SIKORA-JASINSKA, M.; PATERNOSTER, C.; MOSTAED, E.; TOLOUEI, R.; CASATI, R.; VEDANI, M.; MANTOVANI, D. Synthesis, mechanical properties and corrosion behavior of Powder Metallurgy processed Fe/Mg₂Si composites for biodegradable implant applications. *Materials Science and Engineering C*, v.81, p.511-521, 2017.

SILVA, E. F.; OLIVEIRA, L. F. C. Avaliação da resistência à corrosão de implantes em aço inoxidáveis ISSO 5832-9 e F138 removidos de pacientes. *Química Nova*, v.35, p.59-65, 2012.

SOLA, A.; BELLUCCI, D.; CANNILLO, V. Functionally Graded Materials for orthopedic applications: An update on design and manufacturing. *Biotechnology Advances*, v.34, n.5, p.504-531, 2016.

SOYAMA, J. *et al.* The effect of zirconium addition on sintering behavior, microstructure and creep resistance of the Powder Metallurgy processed alloy Ti-45Al-5Nb-0.2B-0.2C. *Materials and Design*, v.84, p.87-94, 2015.

SUN, Y.; CHANG, J.; HUANG, H. Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide. *Thin Solid Films*, v.528, p.130-135, 2013.

SURESH, S. Graded materials for resistance to contact deformation and damage. *Science*, v.292, n.5526, p.2447-2451, 2001.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. *An Introduction to Powder Metallurgy*. 1.ed. London: The Institute of Materials, 1993. 331p.

TOBAR, M. J.; AMADO, J. M.; MONTERO, J.; YÁÑEZ, A. A study on the effects of the use of gas or water atomized AISI 316L steel powder on the corrosion resistance of laser deposited material. *Physics Procedia*, v.83, p.606-612, 2016.

TSCIPTSCHIN, A. P.; PINEDO, C. E. Estrutura e propriedades do aço inoxidável austenítico AISI 316L grau F138 nitretado sob plasma a baixa temperatura. *Revista Escola de Minas*, v.63, p.137-141, 2010.

UZUNSOY, D. Investigation of dry sliding wear properties of boron doped Powder Metallurgy AISI 316L stainless steel. *Mater. Des.*, v.31, n.8, p.3896-3900, 2010.

VAN VLACK, L. W. *Princípios de Ciências dos Materiais*. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002. 241p.

VARDAVOULIAS, M.; JEANDIN, M.; VELASCO, F.; TORRALBA, J. M. Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al₂O₃ and Y₂O₃ particles. *Tribol. Int.*, v.29, n.6, p.499-506, 1996.

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

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

VOGEL, P. J.; SCHMIDT, P. C. Influence of Compression Force and Tableting Speed on the Deformation Mechanisms of Pharmaceutical Substances. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v.19, p.1917-1930, 1993.

VOLPATO, N. Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações. 1.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. 272p.

WALCZAK, J.; SHAHGALDI, F.; HEATLEY, F. In vivo corrosion of AISI 316L stainless steel hip implants: Morphology and elemental compositions of corrosion products. *Biomaterials*, v.19, n.1-3, p.229-237, 1998.

WATANABE, R. Powder processing of nickel-alumina Gradient Materials. *Metal Powder Report*, v.47, n.11, p.50, 1992.

WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of clinical implant materials*. 1.ed. Florida: Plenum Press, 1981. 222p.

_____. *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment: Medical and Dental Materials*. 1.ed. Weinheim, Germany: Wiley VCH, 1992. 469p.

_____. *Definitions in Biomaterials*. 1.ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1987. 72p.

YOUNG, D. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. 2.ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. 758p.

ZHU, H.; TONG, H.; YANG, F.; CHENG, C. Plasma-assisted preparation and characterization of spherical stainless steel powders. *Journal of Materials Processing*

Technology, v.252, p.559-566, 2018.

ZIETALA, M. *et al.* The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of AISI 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping. *Materials Science and Engineering A*, v.677, p.1-10, 2016.

ZOU, J. P.; RUAN, J. M. Physico-chemical properties and microstructure of hydroxyapatite-316L stainless steel biomaterials. *Journal of Central South University of Technology*, v.11, n.2, p.113-118, 2004.