



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Análise microestrutural e de dureza de tubos para dispositivos médicos da liga Co-Cr ASTM F90 Haynes® 25 (L605) tratados termicamente

Aluno: Andriel Cimino da Silva de Oliveira

Cartão: 00143160

Professora Orientadora: Dra. Liane Roldo

Co-orientador: MSc. Marcelo Bastos

Dezembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - pelo excelente ensino público, gratuito e de qualidade.

A Professora Liane Roldo, pela orientação e apoio em todos os momentos.

Aos colegas de trabalho pela ajuda na preparação de amostras e revisão bibliográfica. Em especial ao Marcelo Bastos e Luiz Fernando.

Aos colegas de trabalho, Marco Bortollini, Mauro Wathier, Ludmila Nascimento, Paula Ramos e Roselen Costella, digestão bem feita, só se tiver truco!

Aos colegas Camila Escobar e Antônio Takimi, pelo auxílio em análises e ensaios realizados.

Ao amigo Vinicius Braga, pelo empréstimo do *pendrive*.

A minha mãe, Silvana e meu irmão, Andreiser, por todo amor, carinho, apoio e compreensão, em todas as horas.

A minha namorada Helena, por todo amor, carinho, apoio e compreensão, em todas as horas. Te amo!

A todos que, indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho

RESUMO

Quando se fala em tecnologias pela vida, incluem-se muitos dispositivos médicos no arsenal de equipamentos, procedimentos e intervenções. Os *stents*, dispositivos médicos utilizados para desobstruir vasos anatômicos, são amplamente utilizados em cirurgias cardiovasculares no mundo inteiro e a cada dia os números de pacientes que usam esse tipo de dispositivo aumenta. Esses dispositivos são usados para tratar doenças cardíacas, dilatação de vasos cerebrais, e em alguns casos, *stents* de silicone atuam no tratamento de vias respiratórias. Este trabalho se propõe a fazer uma análise da microestrutura e microdureza de uma das matérias-primas desse dispositivo: o tubo da liga Co-Cr Haynes® 25 (L605), para acompanhar o comportamento do material após tratamentos térmicos diferenciados, através da variação de temperatura e tempo. Para tanto, amostras desse tubo foram cortadas e tratadas termicamente, eletropolidas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por dispersão de energia de Raios-X (EDS). As amostras foram tratadas termicamente em três temperaturas, sendo a temperatura $A < B < C$ e quatro tempos diferentes: tempos $S < P < M < G$. Em relação à amostra como recebido (sem tratamento térmico) as amostras tratadas com maior tempo e temperatura resultaram em grãos maiores em sua microestrutura e a menor quantidade de precipitados, essa mesma amostra apresentou dureza relativamente alta, comparada com os outros tratamentos, enquanto a amostra tratada com a menor temperatura e menor tempo sofreu considerável decréscimo na dureza, assim, em relação a microestrutura, por apresentar menor número de precipitados, a amostra número cinco [5] seria a mais recomendada para aplicação em *stents* coronários, porém estudos de propriedades mecânicas e de simulação de uso devem ser realizados para determinar as melhores condições de processamento.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema coronário de <i>Stent</i> expansível por balão (4).....	2
Figura 2 - Ilustração esquemática para indentação do teste de dureza Brinell (20).....	7
Figura 3 Mostrador do valor de dureza Rockwell (21)	7
Figura 4 Imagem obtida por MEV de uma microindentação do tipo Vickers (16).....	9
Figura 5 Imagem esquemática do indentador e indentação do tipo Knoop (23).	10
Figura 6 Indentação Berkovich como visto em MEV (17).	11
Figura 7 - Diagrama de fase da liga Co-Cr. (34)	14
Figura 8 - Diagrama TTT da liga Haynes® 25 (L605). (35).....	14
Figura 9 - Haynes® 25 (L605), trabalhado a frio, sem tratamento térmico posterior. 1000x, amostra N.....	18
Figura 10 Difratoograma dos resultados de EDS dos precipitados.	19
Figura 11 Difratoograma dos resultados de EDS da matriz.	19
Figura 12 Haynes® 25 (L605), tratamento AN, 1000x, amostra 1.	20
Figura 13 Haynes® 25 (L605), tratamento BC, 1000x, amostra 2.....	21
Figura 14 Haynes® 25 (L605), Tratamento CC, 1000x, amostra 3.	22
Figura 15 Haynes® 25 (L605), tratamento CM, 1000x, amostra 4.	23
Figura 16 Haynes® 25 (L605), tratamento CL, 1000x, amostra 5.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Detalhes das escalas mais importantes para testes de dureza Rockwell. Fonte: Adaptado de (17).	8
Tabela 2 - Composição nominal em % de peso, da liga Haynes® 25 (L605).	15
Tabela 3 - Tratamento térmico das amostras.	16
Tabela 4 - Microdureza Vickers das amostras Natural e tratadas.....	17
Tabela 5 - Quantidade relativa de precipitados entre as amostras e tamanho de grão médio pelo método de Heyn.....	24

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Proposição	3
1.2. Objetivo Geral	3
1.3. Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Biomateriais	3
2.2. Dispositivo médico	5
2.3. Métodos de Caracterização	6
2.3.1. Ensaio de Dureza	6
2.3.2. Análise Metalográfica	11
2.3.3. MEV/EDS	12
2.4. Tratamento Térmico	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	17
4.1. Microdureza	17
4.2. MEV/EDS	18
5. CONCLUSÃO	26
6. TRABALHOS FUTUROS	27
REFERÊNCIAS	28

1. INTRODUÇÃO

Não é de hoje que a tecnologia avança a favor da saúde, ou seja, para o bem estar e qualidade de vida das pessoas.

O *stent*, por exemplo, é um dispositivo médico definido como um tubo, feito de metal ou polímero, normalmente na forma de rede, utilizado para desobstruir uma passagem previamente bloqueada de vasos anatômicos (artéria, por exemplo)(1), teve seu nome dado em homenagem a um dentista inglês, Charles R. Stent (1845-1901) que o desenvolveu para apoiar dentes mal alinhados(2).

Desde o primeiro *stent* expansível por balão (Palmaz, 1988) e a aprovação do FDA (*Food and Drug Administration*) dos Estados Unidos, para procedimentos vasculares periféricos em 1990 e vasculares coronários em 1994, mais de 10 milhões de pessoas nos EUA foram submetidas a procedimentos coronários ou implantes de *stents* coronários(3).

A partir dos primeiros *stents*, os materiais sofreram algumas mudanças, principalmente na liga usada. Atualmente, ligas de Cobalto-Cromo (Co-Cr) são consideradas o padrão de excelência para esse tipo de aplicação.

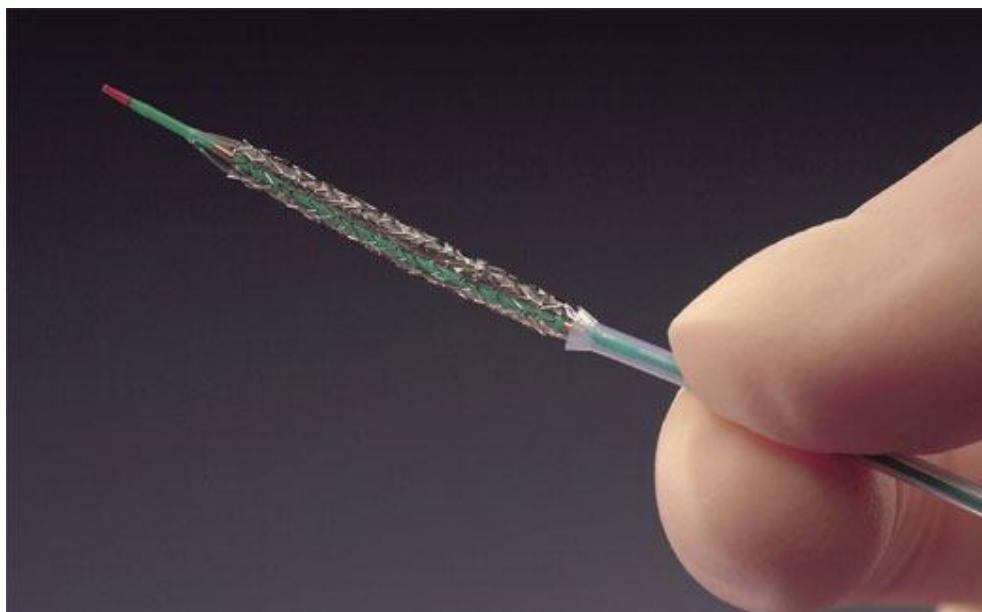


Figura 1 - Sistema coronário de *Stent* expansível por balão(4).

Para que a liga cumpra os requisitos de projeto e as solicitações de desempenho durante a vida útil do produto, os parâmetros envolvidos no processamento devem ser muito bem estudados e dominados. Este é o escopo deste trabalho, que apresenta uma comparação entre diferentes parâmetros de tratamento térmico, analisando a microestrutura e a dureza da liga.

1.1. Proposição

Como a liga Haynes® 25 (L605) se comporta mecânica e microestruturalmente a partir de tratamentos térmicos pré-determinados?

1.2. Objetivo Geral

Esse trabalho visa a análise microestrutural e de dureza do tubo de Co-Cr, liga Haynes® 25 (L605), em determinada etapa de fabricação.

1.3. Objetivos Específicos

- Analisar material como recebido, compreendendo medição de dureza e análise microestrutural;
- Realizar tratamento térmico e posteriormente análise da microestrutura e da dureza do tubo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomateriais

Biomateriais podem ser definidos como substâncias (puras ou combinadas) de origem natural ou sintética, com exceção de drogas, que podem ser utilizadas por um período de tempo indeterminado para tratar, aumentar ou substituir, parcial ou inteiramente, tecidos, órgãos ou funções corporais(5). Devem ser tolerados de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos, pois são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum órgão, tecido ou função do corpo(6).

São enquadrados na categoria de biomateriais todos os materiais empregados na medicina, odontologia, medicina veterinária e farmacologia, além daqueles utilizados na forma de implantes em contato direto com um tecido do corpo. Segundo Park, são os materiais que mesmo estando fora do corpo entram em contato com fluidos corpóreos, de modo contínuo ou intermitente(7), o que inclui bisturis, lâminas e demais instrumentos cirúrgicos nesta classificação.

A demanda por biomateriais e o crescente avanço neste campo de estudo têm crescido principalmente devido ao aumento da população e de sua expectativa de vida, o que aumenta a quantidade de pacientes necessitando de intervenções que melhorem sua qualidade de vida – casos de pacientes com entupimento de artérias devido a alimentação e sedentarismo, por exemplo. A popularização dos veículos de transporte também aumentou a incidência de acidentes que resultam em fraturas que exigem próteses, implantes e equipamentos médicos.

Além disso, para que um material seja aceito clinicamente como um material de implante e seja considerado um biomaterial, ele precisa atender a dois critérios fundamentais: deve ser biocompatível e biofuncional.

A biocompatibilidade pode ser definida como a habilidade de um material ou componente de desempenhar sua função, com o grau desejado de incorporação no organismo, sem provocar qualquer efeito local ou sistêmico indesejável neste organismo(8). No *Dorland's Medical Dictionary* (9) biocompatibilidade é descrita como a capacidade de não apresentar efeitos tóxicos ou prejudiciais em sistemas biológicos; porém esta definição é bastante incompleta, pois trata apenas da ausência de reações negativas, como o estímulo ao crescimento de tecido fibroso, sem incluir interações positivas desejáveis, como o crescimento de tecido ósseo. Segundo a ASTM, biocompatibilidade é a comparação entre a resposta produzida por um tecido implantado com o material em estudo e a resposta reconhecida e estabelecida como adequada com materiais-controle(10). Esta definição também não é completamente adequada por se referir apenas a respostas locais em tecidos, em modelos animais.

A biofuncionalidade está relacionada com a capacidade do material ou componente de apresentar desempenho imediato e com êxito da função específica (estática e dinâmica) da parte do corpo que está sendo substituída(11).

Os biomateriais também podem ser classificados, segundo a resposta fisiológica obtida(12)(13), em:

- Biotoleráveis – materiais apenas tolerados pelo organismo. São isolados dos tecidos adjacentes através de encapsulamento por uma camada de tecido fibroso de espessura inversamente proporcional à sua tolerabilidade. Está nesta classe a maioria dos polímeros sintéticos e dos metais.
- Bioinertes – materiais tolerados pelo organismo e que induzem uma resposta mínima local do sistema imunológico, formando um envoltório fibroso de espessura praticamente inexistente. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, carbono, titânio e suas ligas.
- Bioativos – materiais que permitem uma resposta biológica específica na interface com o tecido vivo, interagindo intimamente com este e possibilitando a formação de uma ligação química. Nesta classe estão os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfato de cálcio, a hidroxiapatita e os compostos de fosfato de cálcio.
- Absorvíveis – materiais que são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo após certo período de tempo em contato com os tecidos. Exemplos destes materiais são o fosfato tricálcico (TCP) e o ácido polilático.

2.2. Dispositivo médico

Define-se por dispositivo médico “todo instrumento, aparelho, equipamento, material, produto, com exceção de produtos de origem humana, ou outro artigo utilizado sozinho ou em associação e inclusive acessórios e softwares que interfiram no funcionamento, destinado pelo fabricante a ser utilizado no homem com fins medicinais e cuja ação principal desejada não seja obtida por meios farmacológicos ou imunológicos, nem por metabolização, mas cuja função possa ser assistida por tais meios.”(14)

Dentro desta classificação, segundo a RDC nº 185 (15), tem-se produto médico implantável, que é definido como “qualquer produto médico projetado para ser totalmente introduzido no corpo humano ou para substituir uma superfície epitelial ou ocular, por meio de intervenção cirúrgica, destinado a permanecer no local após a

intervenção. Também é considerado um produto médico implantável, qualquer produto médico destinado a ser parcialmente introduzido no corpo humano através de intervenção cirúrgica e permanecer após esta intervenção por longo prazo.”

Os *stents*, como dispositivos médicos, podem ser produzidos de materiais diferentes da liga Co-Cr Haynes® 25 (L605), abordada nesse trabalho, como a liga MP35N, também de Co-Cr; aço inoxidável 316L, e pode possuir algum tipo de revestimento, que pode ser polimérico para controle de liberação de drogas ou até de carbeto de silício para aumento da biocompatibilidade.

2.3. Métodos de Caracterização

2.3.1. Ensaio de Dureza

O teste de dureza é amplamente usado para descrever diversos parâmetros do material (16). É a forma mais simples de determinar a resistência à deformação plástica de um metal (17). A medição de dureza, não é somente relacionada às características mecânicas, mas também um método de análise microestrutural, pois a dureza é sensível à parâmetros estruturais de caracterização mecânica, como módulo elástico e tensão de escoamento(18).

Existem basicamente três classes as quais se dividem os testes de dureza: nanoindentação, microindentação e macroindentação. A divisão entre micro e macroindentação ocorre por uma carga de aproximadamente 2N. Já na nanoindentação, a carga é da ordem de mN.

a) Macroindentação

Os padrões mais comuns para a medição da dureza de um material são o Brinell, Rockwell e Vickers.

Brinell

O ensaio Brinell é usado especialmente para avaliação de dureza de metais não ferrosos, ferro fundido, aço, peças não temperadas e que não possuam estrutura interna uniforme (19).

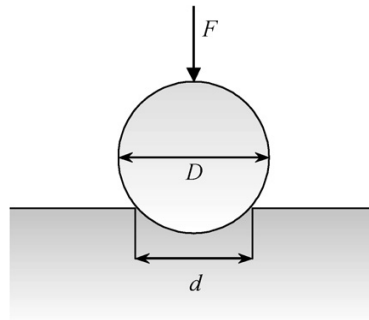


Figura 2 - Ilustração esquemática para indentação do teste de dureza Brinell(20).

O ensaio consiste em pressionar uma esfera de aço temperado (ou de carbeto de tungstênio) de diâmetro 'D', contra o local a ser testado com uma força F por alguns segundos e medir o diâmetro 'd' da área indentada.

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Rockwell

O método mais conveniente de ensaio de dureza, uma vez que não é preciso fazer nenhuma medida na indentação. O valor da dureza é lido em um mostrador acoplado à máquina de ensaio.



Figura 3 Mostrador do valor de dureza Rockwell (21)

São usados dois tipos diferentes de indentadores e diferentes tipos de escalas. Escalas A, C, D e N usam o indentador de diamante em forma de cone com ângulo de 120°. A escala B usa como indentador esferas de aço com diâmetros variados.

Tabela 1 Detalhes das escalas mais importantes para testes de dureza Rockwell. Fonte: Adaptado de (17).

Escala	Tipo de Indentador	Carga máxima	Campo típico de aplicação
A	Brale	60	A única escala contínua de latão recozido a carbeto, mas é usualmente utilizado para materiais duros
B	1,587 mm de diâmetro (esfera de aço)	100	Faixa de dureza média (ex.: aços recozidos)
C	Brale	150	Aço endurecido > HRB100
D	Brale	100	Aço endurecido
E	3.175 mm de diâmetro (esfera de aço)	100	Ligas de alumínio e magnésio
F	1,587 mm de diâmetro (esfera de aço)	60	Latão e cobre recozidos
L	6,35 mm de diâmetro (esfera de aço)	60	Chumbo ou polímeros
N	N Brale	15, 30 ou 45	Rockwell superficial para amostras finas ou pequenas impressões

A grande diferença de procedimento em relação à dureza Brinell é a pré-carga que deve ser aplicada no ensaio de dureza Rockwell. Isso permite um contato firme entre o penetrador e a amostra ensaiada.

Vickers

O método Vickers de medição de dureza compartilha o mesmo procedimento da dureza Brinell. O que diferencia as duas técnicas é o tipo de indentador.

O indentador usado para medir dureza Vickers é feito de diamante e possui a forma de uma pirâmide de base quadrada, por esse motivo o método também é chamado de *Diamond Pyramid Hardness Test*(17), e 136° de ângulo entre faces.

O resultado do ensaio pode ser obtido pela fórmula abaixo.

$$HV = \frac{1,8544 F}{d^2}$$

Onde F é a força aplicada, d é a média do comprimento das diagonais da indentação e 1,8544 é uma constante proveniente de um fator geométrico da pirâmide de diamante.

b) Microindentação

Esse método também chamado de microdureza possui dois tipos de ensaio de acordo com o indentador utilizado: Vickers e Knoop.

Microdureza Vickers

Utiliza uma carga menor que 1kgf, o que provoca uma indentação microscópica na forma de um losango regular (22).

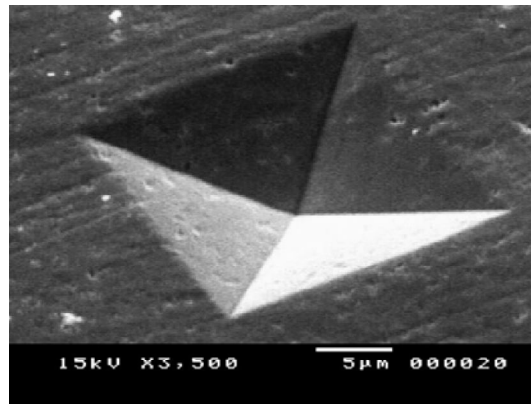


Figura 4 Imagem obtida por MEV de uma microindentação do tipo Vickers (16).

Com esse tipo de ensaio é possível medir a dureza de precipitados presentes no material e de grãos onde possa ocorrer diferença de dureza.

Segue o mesmo padrão de procedimento da macrodureza com a diferença da quantidade de carga aplicada.

Microdureza Knoop

Bem como a microdureza Vickers, a do tipo Knoop necessita de um polimento superficial da amostra de grau microscópico.

O indentador do tipo Knoop difere da pirâmide Vickers por ter uma das diagonais da pirâmide alongada, possibilitando o teste em componentes muito finos.

Na figura 4 é possível observar detalhes como a angulação do indentador do tipo Knoop e da forma da indentação que este provoca no material.

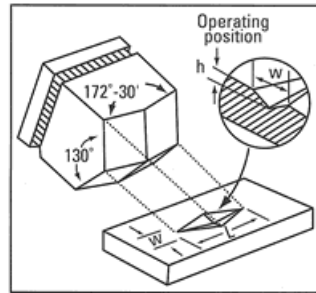


Figura 5 Imagem esquemática do indentador e indentação do tipo Knoop (23).

Devido a esse desenho diferenciado do penetrador, o resultado da indentação é uma impressão superficial o que o torna bastante útil para medição de dureza de materiais frágeis.

A relação entre as dimensões da impressão é:

$$h/W/L = 1 : 4,29 : 30,53 \quad (17)$$

A microdureza Knoop pode ser calculada de acordo com a fórmula abaixo:

$$KHN = \frac{14.228 F}{L^2}$$

Onde F é a força utilizada para o teste, L é o comprimento da maior diagonal e 14.228 é uma constante geométrica do penetrador.

c) Nanoindentação

É uma técnica essencialmente controlada por computador, com sistema profundamente sensível permitindo a medição de forças e deslocamentos extremamente pequenos. Com isso é possível obter uma caracterização microestrutural da amostra, podendo-se estudar regiões de contorno de grão, revestimentos e interface reforço/matriz em materiais compósitos, por exemplo.

As geometrias mais comumente usadas na nanoindentação são as pirâmides de base quadrada (Vickers) e de base triangular (Berkovich). O indentador triedral Berkovich tem sido preferencialmente mais usado do que o tetraedral Vickers em

nanoindentação devido a maior facilidade de usinagem da ponta, levando em conta sua geometria triedral (24).

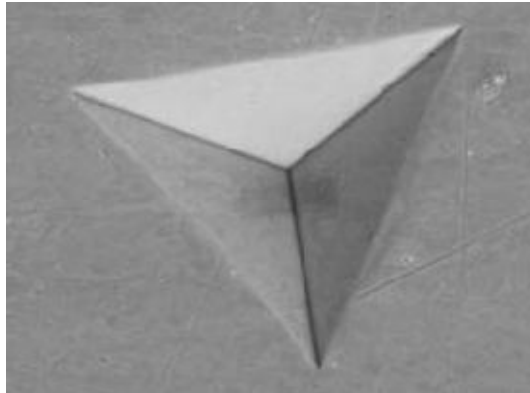


Figura 6 Indentação Berkovich como visto em MEV (17).

2.3.2. Análise Metalográfica

A metalografia é considerada uma das mais valiosas ferramentas metalúrgicas (25). Isso porque a macro e microestrutura do material usualmente determinam o comportamento do material (26). Portanto, a correta determinação e controle da estrutura do metal exigem o uso de análise metalográfica.

Um importante uso da metalografia é assegurar que a exigência seja cumprida. Outros dos principais usos da análise metalográfica são em análise de falha e em pesquisa e desenvolvimento (27).

O principal objetivo de análises metalográficas é revelar constituintes e estrutura de metais e suas ligas por meio de microscópio óptico ou eletrônico de varredura, para reunir informações sobre composição química, tratamento térmico, processamento, e então comparar com as microestruturas esperadas por um diagrama de equilíbrio de fases (24). Com estes dados, é possível identificar uma liga, prever o comportamento mecânico e o método como o material foi processado (28). Amostras para estudos gerais ou trabalhos de rotina devem ser escolhidas de locais mais propensos a revelar as variações máximas no material sendo estudado.

Após escolhido o local a ser amostrado, a peça é então cortada, usualmente utiliza-se discos abrasivos. A etapa seguinte é a de montagem, peças pequenas e/ou

finas devem ser embutidas (geralmente em resinas termofixas, como a Bakelite) para melhor manuseio. Após a montagem, as amostras são identificadas e polidas em uma sequência de lixas e posterior polimento em feltro com pasta de diamante, por exemplo, podendo inclusive sofrer eletropolimento. A última etapa da preparação de amostras é o ataque químico seletivo (podendo ser um ataque eletrolítico também), quando a amostra é submetida a uma solução química por algum tempo determinado, logo após a peça passa por uma secagem e está pronta para ser observada em microscópio.

2.3.3. MEV/EDS

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) emprega um feixe de elétrons da ordem de keV de energia, finamente focado para fazer a varredura da superfície da amostra(29).

É o mais versátil e mais utilizado instrumento baseado em feixe de elétrons. Tem essa popularidade pela fácil interpretação da natureza das micrografias que gera, pela diversidade de informações que consegue produzir e ao fato de que imagens e informações analíticas podem ser facilmente combinadas.(30)

Outro atributo do MEV é a sua grande profundidade de campo, permitindo que toda a superfície da amostra seja fortemente focada, mesmo quando há variações de altura relativamente grande ao longo da imagem(29).

O MEV ainda possui uma técnica bastante interessante de análise, que é a difração de elétrons retroespalhados (EBSD - Eletron Backscatter Diffraction), uma técnica bem estabelecida para a análise da microestrutura de materiais mono e multifásicos(31), a qual o mecanismo de funcionamento relaciona-se ao número atômico médio do material.

Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) é uma técnica usada com o MEV usada para caracterizar a composição química de uma determinada área ou ponto da amostra(32). Essa técnica é útil para caracterização de materiais, pois consegue executar microanálises qualitativa e semi-quantitativa de amostras desde baixas (~25x) a altas (~20.000x) magnificações.(33), atualmente chegando a 30.000x ou mais.

Para ser observada em MEV, a amostra deve ser compatível com vácuo, ou seja, não pode conter líquidos, deve ser condutora elétrica, se não for, um recobrimento condutor é utilizado (usa-se desde carbono até platina para o recobrimento). A amostra é então colocada em um porta-amostras com algum tipo de fita adesiva ou cola condutora elétrica. Assim, a análise em MEV pode ser realizada.

2.4. Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos, basicamente, consistem em aquecer um material a certa temperatura e esfriá-lo em determinadas condições.(28)

O tratamento de alívio de tensões para superligas não está muito bem definido. Depende de circunstâncias particulares, pode ser alcançado a baixas temperaturas ou até temperaturas equivalentes ao tratamento de solubilidade.

O alívio de tensões para componentes trabalhados a frio deve-se restringir a temperaturas menores as que induzem recristalização. Nessa classe de materiais, essa temperatura varia de acordo com cada tipo de liga e grau de deformação a frio.

O tratamento de solubilização e precipitação controlada das partículas de segunda fase é o mais comumente aplicado em superligas endurecidas por solução sólida. Esse tipo de tratamento coloca praticamente todos os carbonetos secundários, na solução, com o auxílio de diagramas de transformação tempo-temperatura (TTT) e diagramas de fase. As figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, o diagrama de fase Co-Cr e o diagrama TTT da liga Haynes® 25 (L605).

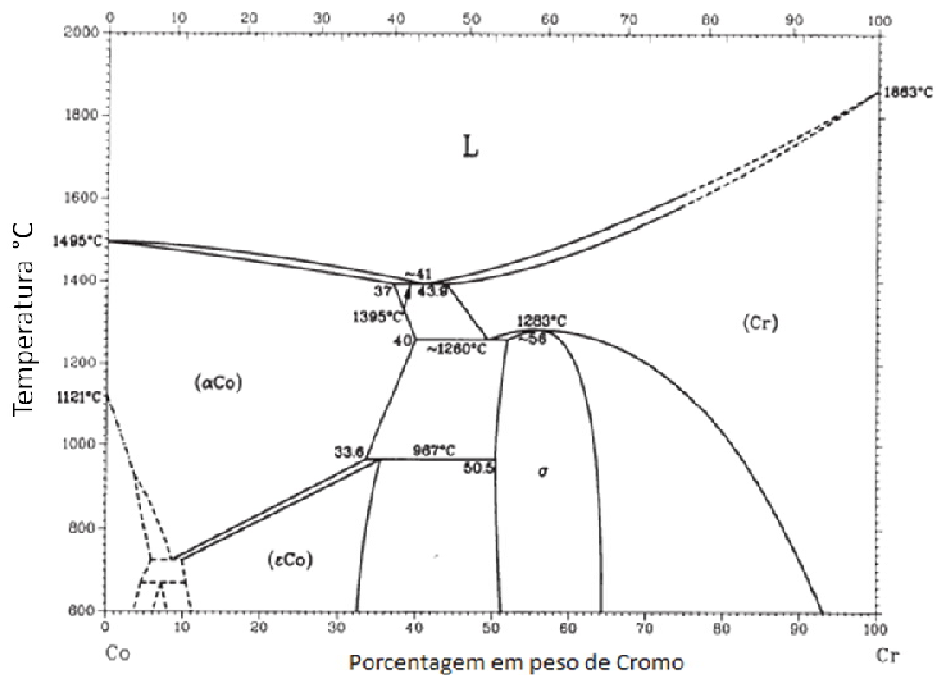


Figura 7 - Diagrama de fase da liga Co-Cr.(34)

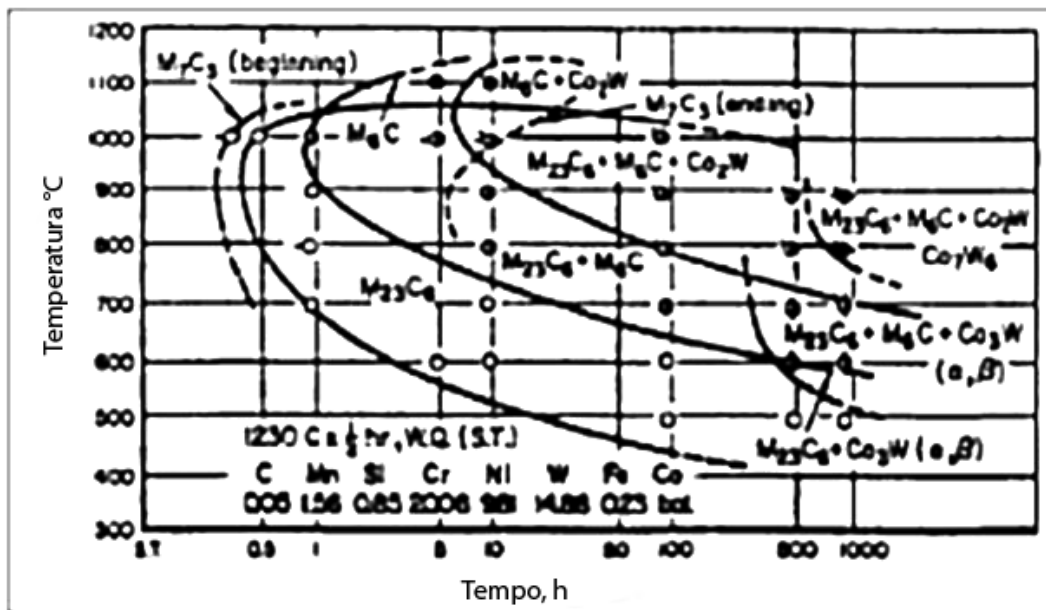


Figura 8 - Diagrama TTT da liga Haynes® 25 (L605).(35)

A maior função do tratamento de solubilização além do alívio de tensões é solubilizar na matriz os precipitados. Rápido aquecimento até a temperatura é

usualmente desejado para ajudar a minimizar a precipitação de carbonetos, como M_6C e $M_{23}C_6$ e intermetálicos, em tempos maiores de tratamento térmico, como $Co_2W(25)(35)$.

É geralmente indicado um longo tempo na temperatura de dissolução para uma dissolução completa dos carbonetos secundários. E para fugir da precipitação de carbonetos, mantendo os elementos em solução sólida, é importante resfriar o mais rápido possível.(36)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do ensaio de microdureza Vickers foram cortadas, em máquina de corte a *laser*, 6 amostras de um tubo da liga de Co-Cr Haynes® 25 (L605), de composição nominal de acordo com a tabela 2, de 9 mm de comprimento, 1,8 mm de diâmetro externo e 0,1 mm de parede.

Tabela 2 - Composição nominal em % de peso, da liga Haynes® 25 (L605).

Co	Cr	W	Ni	Fe	Mn	Si	C
Bal.	20	15	10	3(máx)	1,5	0,4(máx)	0,1

Essas amostras foram identificadas como amostra N (*natural*, como recebido, sem tratamento térmico) e as amostras restantes com números de 1 a 5. As amostras numeradas foram submetidas a tratamentos térmicos diferentes entre si:

Para os tratamentos foram utilizadas três diferentes temperaturas. Devido a necessidade de sigilo, os parâmetros do processo de tratamento térmico serão chamados de A, B e C, sendo a temperatura de $A < B < C$. Todos os tratamentos foram feitos em vácuo. Além disso, o tempo de tratamento térmico também sofreu variações. Os tempos de encharcamento desses tratamentos serão chamados de S, P,

M e G. Sendo esses tempos $S < P < M < G$. O modo de resfriamento rápido foi o mesmo para todos os tratamentos térmicos.

Tabela 3 - Tratamento térmico das amostras.

Amostra	Tratamento utilizado (Temperatura/Tempo)
N	Nenhum
1	A/S
2	B/P
3	C/P
4	C/M
5	C/G

Após receberem tratamento térmico, as seis diferentes amostras foram embutidas em baquelite e passaram por etapa de lixamento e polimento, em equipamento, fabricante Abramin, modelo Struers de Lixamento/Polimento, utilizando lixas de carbetto de silício números 120, 180, 400, 600, 1000 e 1200; para finalizar o polimento foi usado alumina 0,3 μm em feltro.

Essas amostras foram analisadas quanto à microdureza em equipamento para ensaio de dureza do fabricante Buehler, modelo Micromet 2001. Utilizou-se indetador do tipo Vickers, carga de 500g e 10 segundos de aplicação de carga.

Diferentes amostras do mesmo tubo, após sofrerem os mesmos tratamentos térmico das amostras utilizadas para a verificação de dureza, foram submetidas à um eletropolimento, que pelo mesmo motivo de sigilo, os parâmetros utilizados não serão divulgados, para posterior caracterização em MEV sem ataque seletivo (elétrons retroespalhados) e EDS.

As peças foram analisadas quanto sua microestrutura em MEV, marca Hitachi, modelo TM 3000, utilizando 15kV,

Com os resultados de MEV e com o auxílio do *software* Imaje J, foi possível obter uma relação da quantidade de precipitados encontrados em uma determinada área de cada amostra.

O tamanho médio de grão foi obtido através do método da intersecção linear de Heyn(37).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Microdureza

A tabela 4 a seguir mostra os resultados obtidos dos ensaios de dureza para os tubos com diferentes tratamentos térmicos, assim como para o tubo sem tratamento.

Tabela 4 - Microdureza Vickers das amostras Natural e tratadas.

Amostra	Média da microdureza (HV)	Desvio Padrão
N	536	0,00
1	282	13,25
2	265	32,15
3	244	17,80
4	255	25,00
5	295	33,50

Os resultados mostram um decréscimo considerável da dureza a partir da peça sem tratamento. Isso pode ter acontecido devido ao alívio de tensões e posterior solubilização dos precipitados ou ainda pela redução do número de discordâncias, já que o estado natural da peça, que não recebeu tratamento térmico, é o de uma peça trabalhada a frio, com considerável grau de encruamento.

Entre as amostras tratadas, a dureza ainda cai um pouco enquanto se aumenta tempo e temperatura do tratamento, possivelmente por causa do aumento do alívio de tensões, já que a temperatura utilizada nos tratamentos 1 e 2 é considerada baixa para recristalização total(36).

A partir do tubo três [3], nota-se um contínuo aumento na dureza das amostras seguintes. Por se tratar de uma liga passível de endurecimento por solução sólida(36), a dissolução dos carbonetos na matriz pode ser a causa desse aumento na dureza. Poderá ser observado no capítulo seguinte, nas micrografias, a distribuição desses precipitados nas amostras.

4.2. MEV/EDS

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas por MEV, pela técnica de Elétrons Retroespalhados (BSE). Essa técnica nos permite observar a microestrutura da amostra sem a necessidade de ataque químico seletivo, pois o mecanismo da técnica de BSE reflete o número atômico médio do material.

A imagem a seguir, Figura 6, refere-se à amostra como recebida, ou seja, sem tratamento térmico.

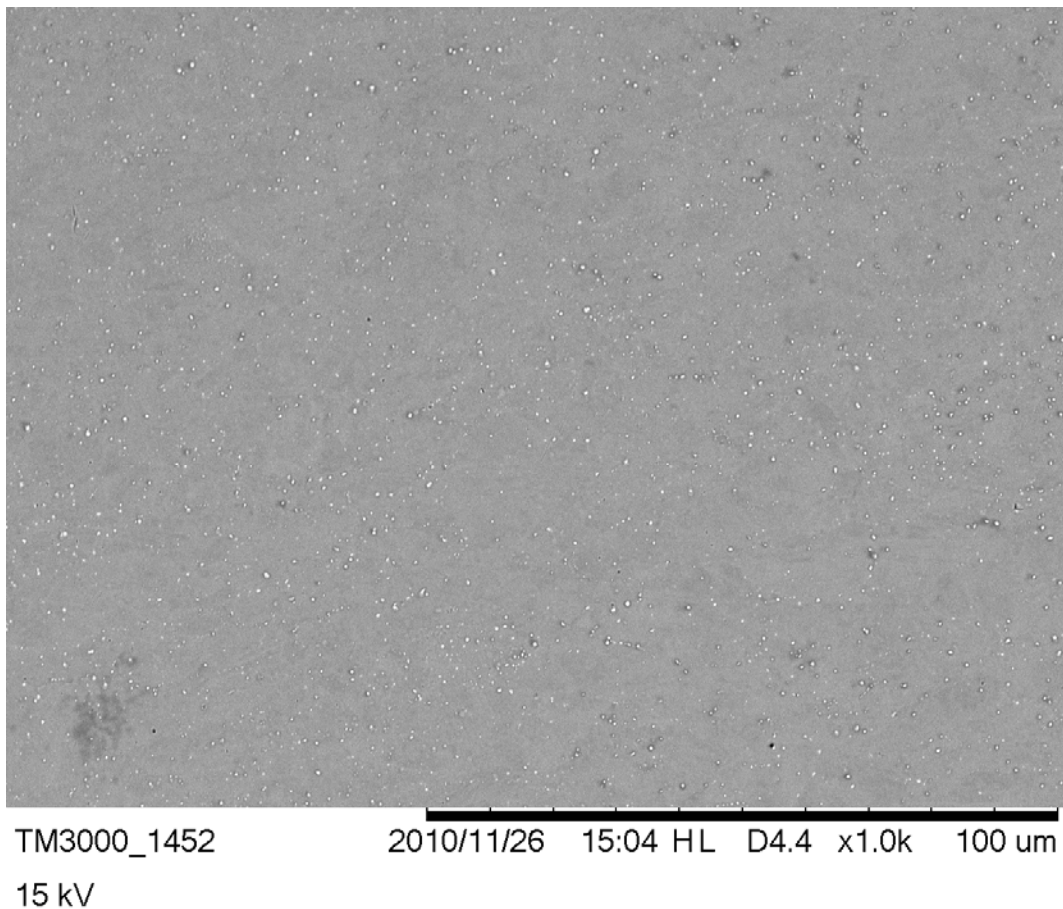


Figura 9 - Haynes® 25 (L605), trabalhado a frio, sem tratamento térmico posterior. 1000x, amostra N.

A identificação de grãos e/ou fases nessa amostra não é possível a partir do MEV, indicando a homogeneidade da composição. Contudo, é possível observar um grande número de precipitados bem distribuídos pela peça.

Essas partículas foram analisados quanto sua composição, com o auxílio de um EDS. O resultado dessa análise pode ser observado na Figura 10.

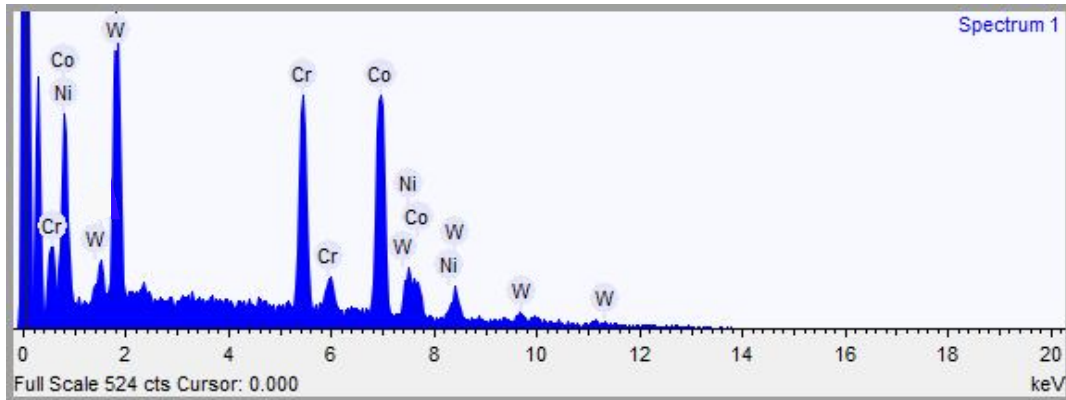


Figura 10 Difratoograma dos resultados de EDS dos precipitados.

A Figura 8 apresenta o difratograma de EDS da matriz.

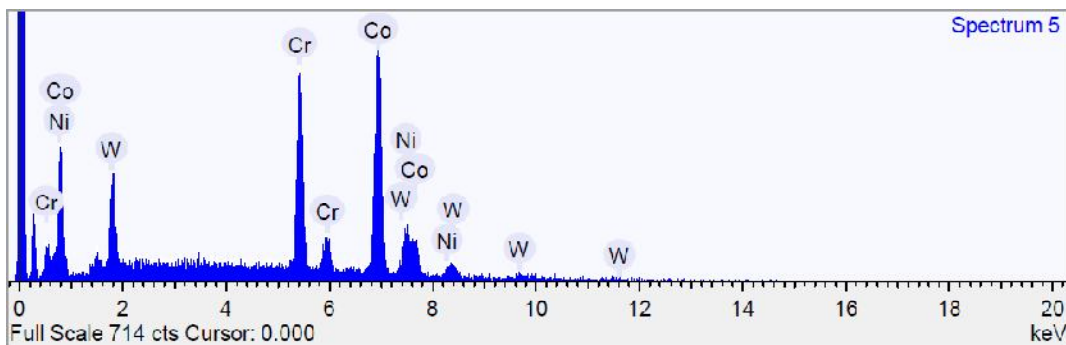
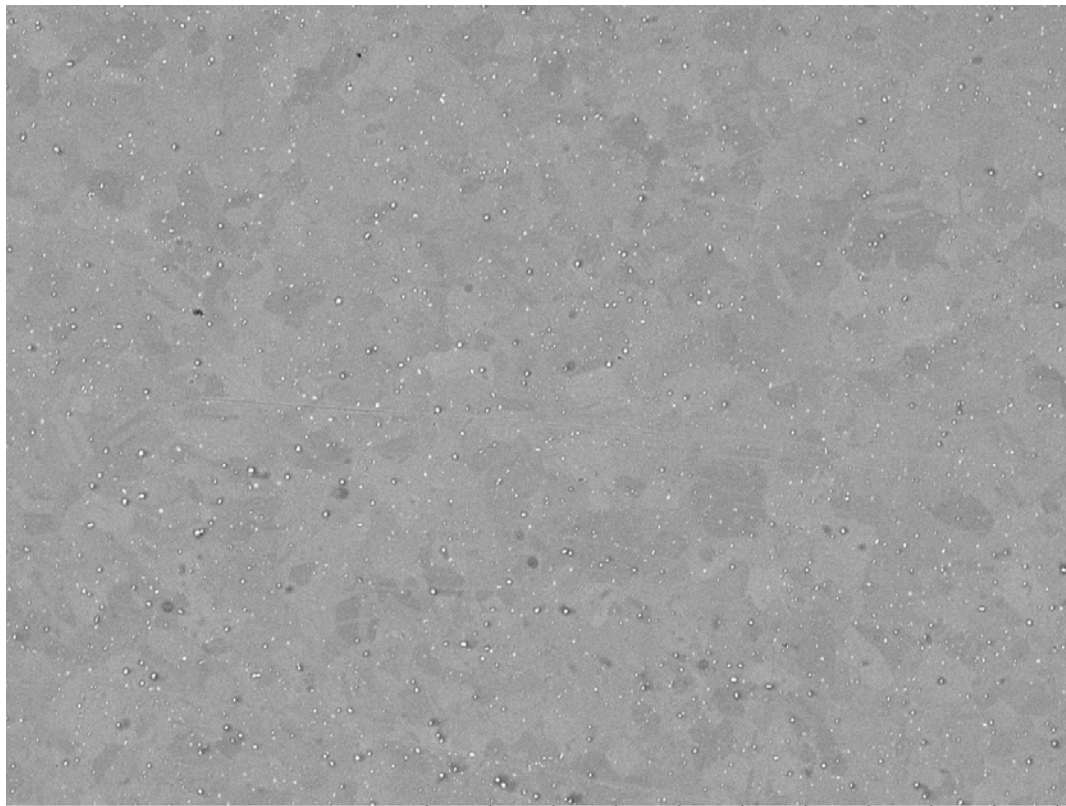


Figura 11 Difratoograma dos resultados de EDS da matriz.

Comparando os resultados de EDS das Figuras 10 e 11 percebe-se a evidência do pico do tungstênio (W) na análise dos precipitados, sugerindo carbonetos ricos em tungstênio, o que vai ao encontro da literatura(35).

A próxima imagem, Figura 12, apresenta a amostra um [1], primeira com tratamento térmico. Nessa imagem, já é possível identificar e diferenciar os grãos (diferença de composição) que compõe o material. A presença de precipitados também chama a atenção nessa amostra.



TM3000_0717

2010/11/11 11:53 NL D4.2 x1.0k 100 um

15kV

Figura 12 Haynes® 25 (L605), tratamento AN, 1000x, amostra 1.

Na amostra número dois [2], Figura 13, os grãos já tomam dimensões bem maiores do que as vistas até aqui. Esses grãos apresentam um aspecto maclado (detalhes em vermelho na imagem), o que dificulta a contagem desses. Outro detalhe perceptível é a diminuição da presença de carbonetos em relação a amostra 1 e original, cerca de 66% menos carbonetos que a amostra original.

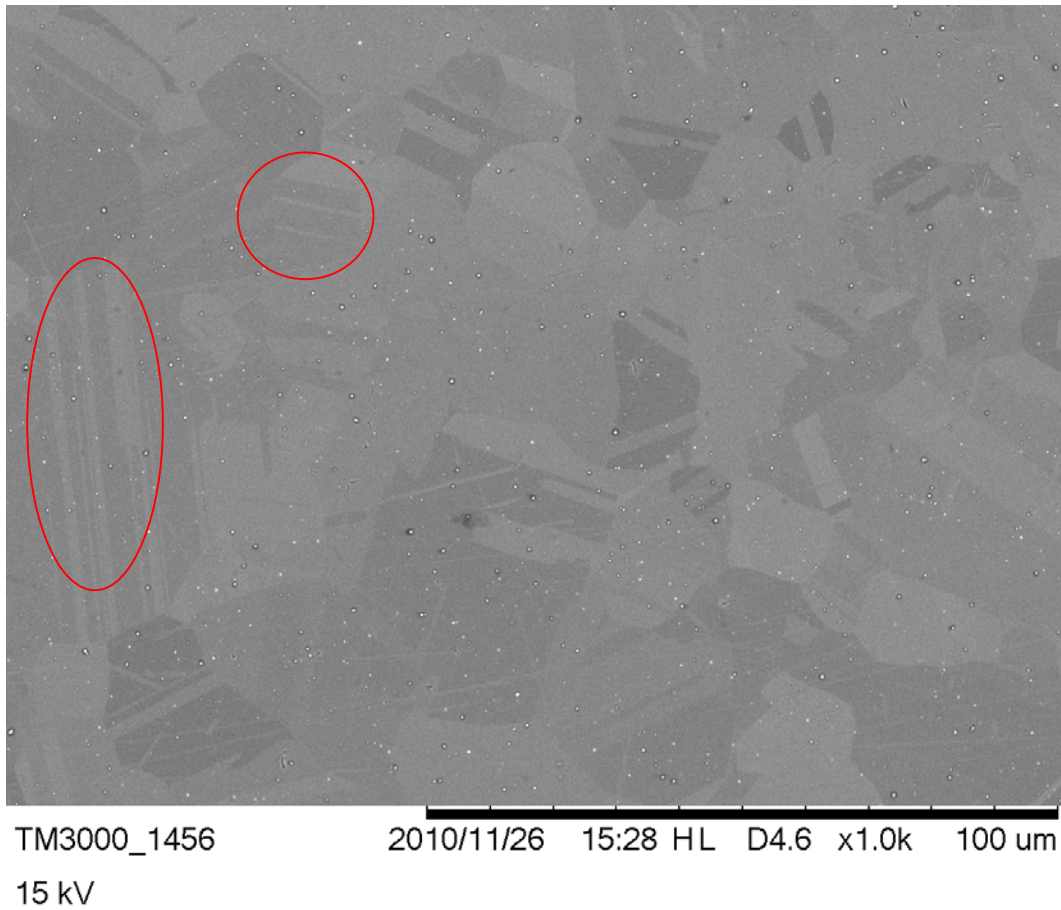
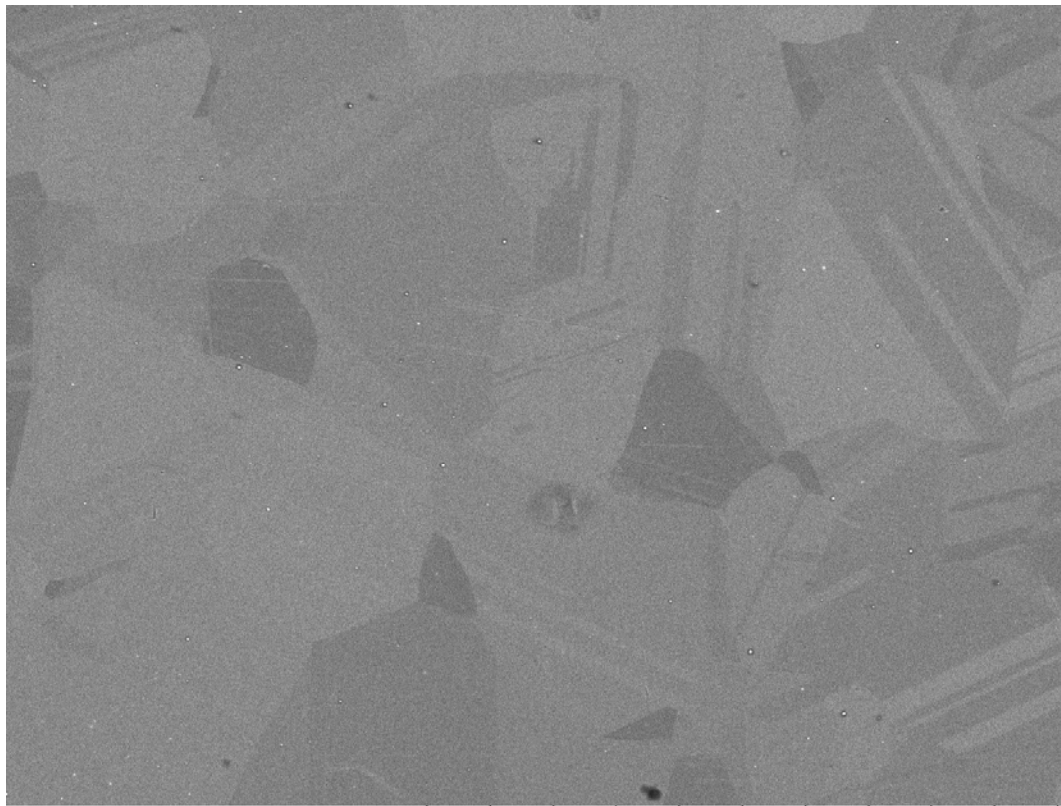


Figura 13 Haynes® 25 (L605), tratamento BC, 1000x, amostra 2.

Esse aspecto maclado dos grãos e matriz é dito como uma mistura de fases CFC e HC na literatura(36). Praticamente, todas as ligas de cobalto apresentam matriz CFC, devido a presença de níquel na matriz, forte estabilizante desta fase. Já a fase HC se dá pela presença do elemento que estabiliza esta fase, o tungstênio(38).

Os grãos continuam crescendo enquanto aumenta-se temperatura e tempo de tratamento térmico. Esse efeito pode ser constatado na Figura 14 referente à amostra três [3].



TM3000_1103 2010/11/17 12:20 NL D4.2 x1.0k 100 um
15 kV

Figura 14 Haynes® 25 (L605), Tratamento CC, 1000x, amostra 3.

Em relação aos precipitados, estão mais finos e escassos em comparação com as amostras dos tratamentos anteriores. Provavelmente por causa do aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico, o que faz esses precipitados solubilizarem-se na matriz.

A Figura 15, amostra quatro [4], assemelha-se bastante a imagem anterior. Difere no fato de ter grãos ligeiramente maiores.

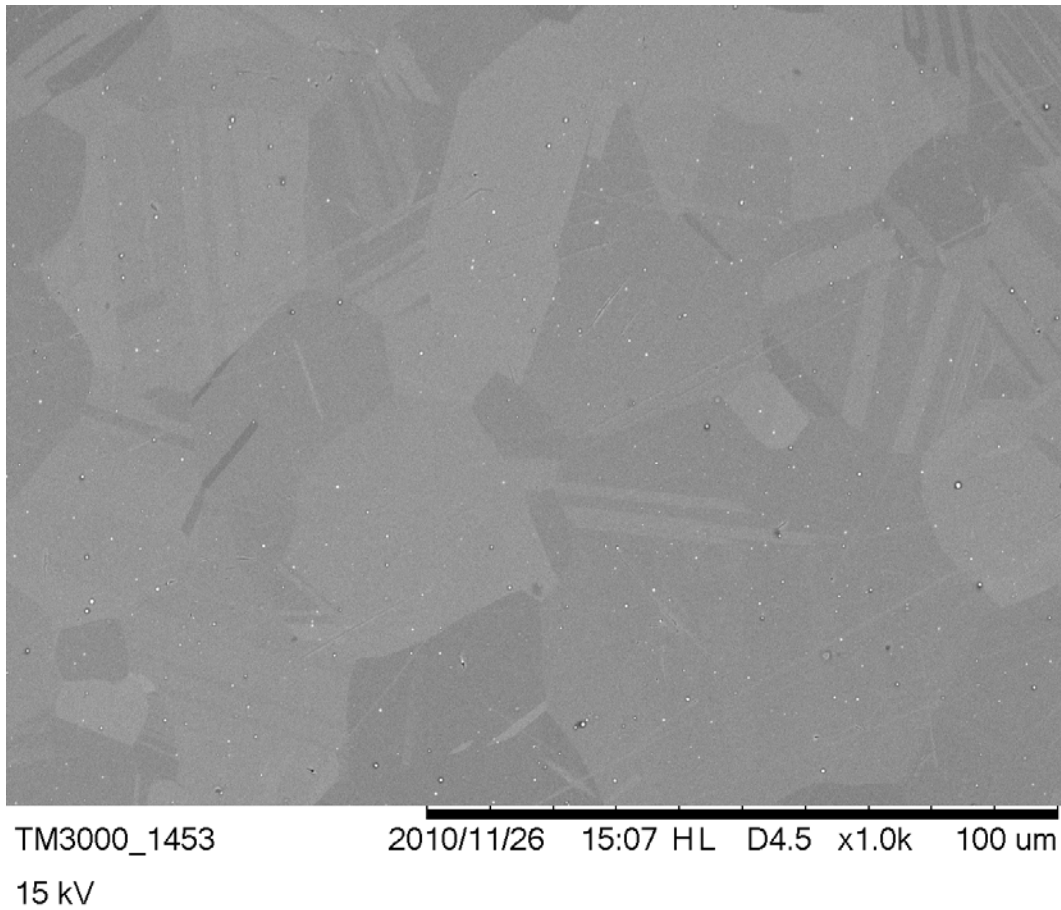


Figura 15 Haynes® 25 (L605), tratamento CM, 1000x, amostra 4.

A amostra cinco [5] foi a que permaneceu mais tempo em maior temperatura durante o tratamento térmico entre todas as peças.

A Figura 16, comprova e exemplifica essa informação, pois mostra grãos ainda maiores e, praticamente, a ausência de carbonetos na microestrutura da amostra, resultado da solubilização desses na matriz.

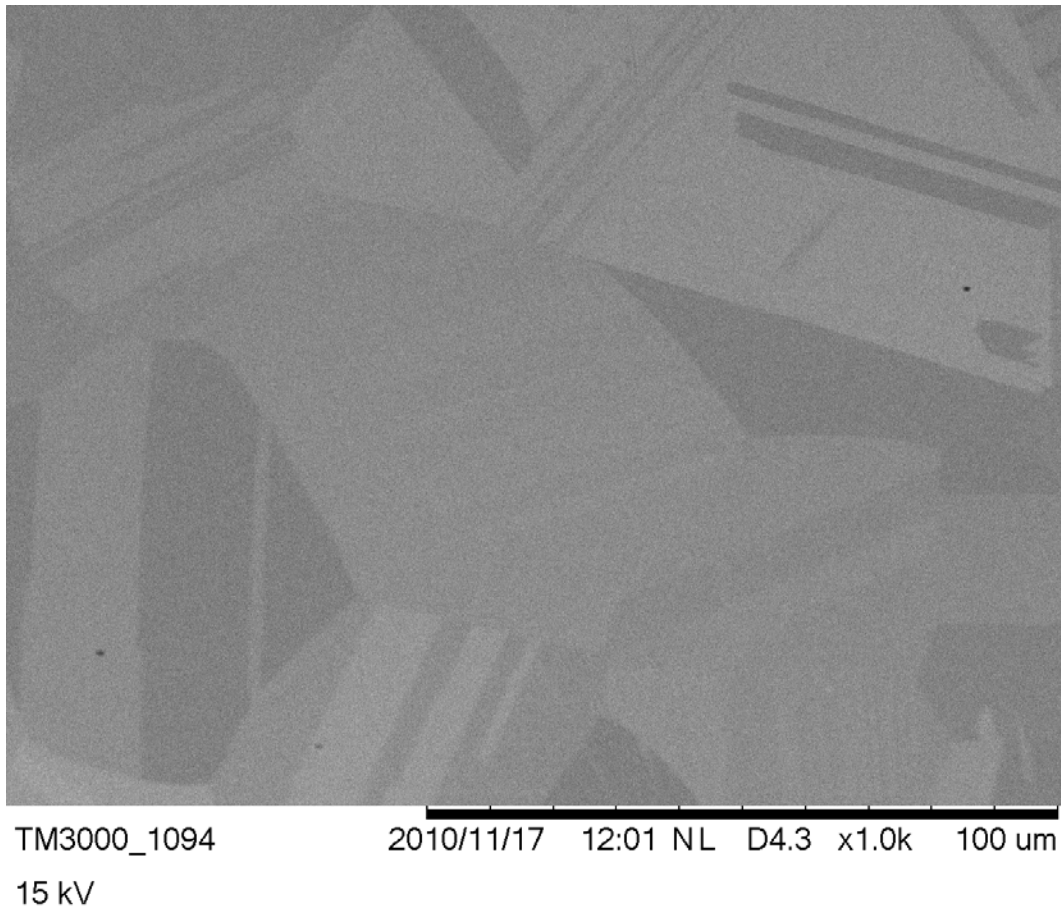


Figura 16 Haynes® 25 (L605), tratamento CL, 1000x, amostra 5.

A Tabela 5 a seguir, resume, relativamente, a quantidade de precipitados encontrados em uma determinada área de cada amostra.

Tabela 5 - Quantidade relativa de precipitados entre as amostras e tamanho de grão médio pelo método de Heyn.

Amostra	Quantidade de precipitados	% de precipitados em relação à amostra N	Tamanho de grão médio
N	2975		
1	1977	66%	11
2	1015	34%	6
3	619	21%	6
4	481	16%	5,5
5	56	2%	4,5

Observa-se que o tratamento térmico, no geral, solubilizou grande parte dos carbonetos na matriz.

Observa-se que com o aumento da temperatura aliado ao aumento do tempo de tratamento térmico, houve aumento do tamanho de grão e da solubilização dos precipitados e diminuição da dureza nos tratamentos do um [1] ao três [3], por alívio de tensões e diminuição das discordâncias, e aumento da dureza nos tratamentos quatro [4] e cinco [5] por solução sólida. Todos esses resultados são confirmados pela literatura(35) (36)(38)

5. CONCLUSÃO

Das análises e ensaios realizados nas amostras do tubo da liga de Co-Cr Haynes® 25 (L605), é possível dizer que a liga sofre uma queda considerável de dureza quando submetida a tratamento térmico devido, principalmente, a alívio de tensões, já que essa liga apresenta-se no estado de trabalhada a frio.

As amostras de 1 a 3 mostraram diminuição de dureza devido ao alívio de tensões e diminuição de discordâncias na amostra, indicando o processo de recuperação. A partir de certa condição de temperatura e tempo (amostras 4 e 5), a solubilidade dos carbonetos presentes na liga aumenta, interrompendo o decréscimo da dureza, que passa a aumentar devido ao acréscimo de elementos de liga na matriz, indicando endurecimento por solução sólida.

É possível identificar através da análise das micrografias a crescente solubilidade dos carbonetos ricos em tungstênio na matriz CFC/HC, possivelmente devido ao aumento da temperatura e do tempo nos tratamentos térmicos realizados.

A condição de tratamento térmico, especificada pela sigla C/G foi a que provocou a maior solubilidade dos precipitados. Para o presente produto é importante a ausência de precipitados, pois estas exercem influência direta na superfície do *stent* podendo afetar a interface *stent*/balão (35).

Em virtude da maior temperatura e maior tempo de tratamento térmico, também apresentou o maior tamanho de grão. Em relação a solubilização dos precipitados, esse resultado é positivo para a funcionalidade do produto.

6. TRABALHOS FUTUROS

Em virtude da determinação dos melhores parâmetros de processamento do *stent* serem dependentes de diversos ensaios mecânicos diferentes, sugere-se para trabalhos futuros ensaio de resistência à tração e ensaio de fadiga, as melhores condições de dureza e microestrutura podem ser determinadas através da simulação de uso, envolvendo uma série de testes relacionados ao procedimento cirúrgico.

REFERÊNCIAS

1. Merriam-Webster. [Online] [Citado em: 25 de 11 de 2010.] <http://www.merriam-webster.com/medical/stent>.
2. *MedicineNet.com*. [Online] [Citado em: 25 de 11 de 2010.] <http://www.medterms.com/script/main/art.asp?articlekey=5554>.
3. **Schuessler, Andreas, et al.** Manufacturing of stents: optimize the stent with new manufacturing technologies. *5th European Symposium of Vascular Biomaterials ESVB*. Strasbourg : s.n., 2007.
4. Health and Healing in North Carolina: an interactive timeline. *North Carolina Museum of History*. [Online] [Citado em: 29 de 11 de 2010.] <http://ncmuseumofhistory.org/exhibits/healthandhealing/topic/31/>.
5. **Williams, D F.** Progress in Biomedical Engineering. *Definitions In Biomaterials*. 1987. Vol. 4.
6. **Mirtchi, A, Lemaitre, J e Munting, E.** Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of α -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements. [trad.] 10. 1989. pp. 634-638.
7. **Park, J B.** *Biomaterials, an introduction*. New York : Plenum Press, 1979.
8. **Williams, D F.** *The Williams Dictionary of Biomaterials*. Liverpool : Liverpool University Press, 1999.
9. **Dorland, W A. N.** *Dorland's Medical Dictionary*. s.l. : Saunders, 2000.
10. **ASTM - American Society for Testing and Materials.** F1088-04ae1 Standard Specification for Beta-Tricalcium Phosphate for Surgical Implantation. 2004.
11. **Ravaglioli, A e Krajewski, A.** Bioceramics: materials, properties, applications. New York : Chapman & Hall, 1992.
12. **Hench, L L e Wilson, J.** Introduction to bioceramics. s.l. : World Scientific Publishing Co, 1993. pp. 1-15.
13. **Rigo, E C S.** Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*. 1999. Vol. 15, pp. 21-29.

14. **Revuz, J.** Annales de dermatologie et de vénéréologie. *Santé - beauté. Nouvelles frontières, nouvelles confusions.* 2009, Vol. 136.
15. **ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.** Resolução RDC nº185. D. O. U. - Diário Oficial da União: Poder Executivo, de 06 de novembro de 2001. 2001.
16. **Sahin, O., et al.** Vickers microindentation hardness studies of β -Sn single crystals. 2006.
17. **Meyers, Mare André e Chawla, Krishan Kumar.** *Mechanical Behavior of Materials - 2ª edição.* 2008.
18. **Hemalatha, P., Veeravazhuthi, V. e Mangalaraj, D.** Vickers Microhardness Study of Nonlinear Optical Single Crystals of Doped and Undoped S-Benzyl Isothiouonium Chloride. 2008.
19. **Jordão, Alexandre Ramos.** *Prótese mecânica para pessoas portadoras de câncer de esôfago.* São Paulo : s.n., 2006.
20. **Sonmez, Fazil O. e Demir, Ahmet.** Analytical relations between hardness and strain for cold formed parts. 2006.
21. *Qualitest - Advanced Testing Technologies.* [Online] [Citado em: 5 de 10 de 2010.] <http://www.worldoftest.com/hardrocker.htm>.
22. **Ferreira, Meire Coelho.** Preparo de amostras para a realização do teste de microdureza. 2004.
23. www.instron.us. *Instron - The difference is measurable.* [Online] [Citado em: 10 de 06 de 2010.] http://www.instron.us/wa/applications/test_types/hardness/knoop.aspx.
24. **Yang, Fuqian e Li, James C. M.** Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices. 2008.
25. **ASM Handbook Committee.** Metallography and Microstructures. Vol 9. *ASM Handbook.* 1992.
26. **ASM Handbook Committee.** Materials Characterization. Vol. 10. *ASM Handbook.* 1992.

27. **ASTM - American Society for Testing and Materials.** ASTM E3 - 01(2007)e1 - Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2007.
28. **Colpaert, H.** *Metalografia dos produtos comuns. 4ª ed.* São Paulo : Blucher, 2008.
29. **Potter, U J e Love, G.** Scanning Electron Microscopy. 1999.
30. **Joy, David C.** Scanning electron microscopy for materials characterization.
31. **Palizdar, Y, et al.** Accurate analysis of EBSD data for phase identification. *Journal of Physics: Conference Series.* 241, 2010.
32. MEE. *MEE.* [Online] MEE, Inc. [Citado em: 29 de 11 de 2010.] <http://mee-inc.com/eds.html>.
33. *RTI International Metals, Inc.* [Online] [Citado em: 29 de 11 de 2010.] <http://rtiintl.com/sem-eds.html>.
34. **ASM Handbook Commite.** *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys.*
35. **Poncin, P, et al.** L605 precipitates and their effects on tent applications. *Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference.* Boston, Massachussets, USA : s.n., 14-16 de 11 de 2005.
36. **ASM Handbook Committee.** Heat Treating. *ASM Metals HandBook.* 1991, Vol. 4.
37. **Seiro, Diego M.** Resumen Norma E112.
38. **ASM Handbook Committee.** *ASM Specialty Handbook: Heat-Resistent Materials.* 1997.