

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
Escola de Engenharia  
Departamento de Metalurgia

**SUSCETIBILIDADE À CORROSÃO LOCALIZADA EM LIGAS UTILIZADAS EM  
IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

Priscila Brenda Flores

Trabalho de Diplomação

Orientador: Professor Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Porto Alegre  
2015

À família, namorado, amigos e mestres da Engenharia Metalúrgica da UFRGS.

## AGRADECIMENTO

Ao professor orientador Telmo Roberto Strohaecker pela orientação, material e espaço cedidos para a realização dos ensaios.

Aos colegas do LAMEF pela ajuda teórica e prática;

Ricardo Feyh, pela imensa colaboração, orientação e incentivo no desenvolvimento do trabalho;

Tiago Falcade, pela grande contribuição ao trabalho com seu conhecimento e experiência;

Ralph Santos pela disponibilização do material a ser estudado;

Aos colegas do BIOENG e GAF pela paciência e auxílio na realização das metalografias e espectrometrias;

Aos professores da Engenharia Metalúrgica pelo conhecimento passado ao longo do curso;

Aos meus pais pelos sacrifícios realizados para que eu chegasse à conclusão do curso de Engenharia Metalúrgica;

Ao meu namorado, Henrique Araújo Godinho, pelo carinho e compreensão ao longo da minha formação.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTO .....	III
SUMÁRIO.....	IV
LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	VIII
RESUMO .....	IX
ABSTRACT .....	X
1.0 INTRODUÇÃO.....	1
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Aços Inoxidáveis em Próteses .....	3
2.2 Liga Co-Cr-Mo em Próteses .....	5
2.3 Corrosão em Implantes Ortopédicos.....	7
2.3.1 Corrosão por Pites .....	8
2.3.2 Corrosão Intergranular .....	9
2.4 Técnicas Eletroquímicas .....	10
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1 Materiais .....	13
3.2 Métodos .....	15
3.2.1 Caracterização Microestrutural e Espectroscopia de Emissão Óptica.....	15
3.2.2 Técnicas Eletroquímicas .....	17
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	22
4.1 Caracterização Microestrutural.....	22
4.2 Espectroscopia De Emissão Óptica .....	24
4.3 Voltametria Cíclica (VC).....	25
4.4 Cronoamperometria (CA).....	28
4.5 Análise por MEV e EDS.....	29
5.0 CONCLUSÕES .....	34
6.0 REFERÊNCIAS .....	35

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 Foto de um paciente com eczema devido aos íons de Cr.
- Figura 2.1 Microestrutura ideal de um aço inoxidável austenítico para aplicação em próteses.
- Figura 2.2 Microestrutura de liga Co-Cr-Mo fundida.
- Figura 2.3 Mecanismo de Corrosão por Pite em meio contendo NaCl.
- Figura 2.4 Parâmetros de suscetibilidade à corrosão por pite em uma curva de Voltametria Cíclica.
- Figura 3.1 Haste bloqueada proximal feita de Aço Inoxidável Austenítico, prótese “A”.
- Figura 3.2 Base tibial de prótese de joelho, liga Co-Cr-Mo, prótese “B”.
- Figura 3.3 Microscópio Óptico.
- Figura 3.4 Espectrômetro de Emissão Óptica.
- Figura 3.5 Modelo esquemático da aquisição de dados dos ensaios.
- Figura 3.6 Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos.
- Figura 3.7 Célula Eletroquímica: 1- eletrodo de referência; 2- contra eletrodo; 3- medidor de temperatura; 4- eletrodo de trabalho.
- Figura 3.8 Porta amostra
- Figura 3.9 Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu.
- Figura 4.1 Micrografia do Aço Inox Austenítico.
- Figura 4.2 Micrografia obtida da liga Co-Cr-Mo.
- Figura 4.3 Carbonetos evidenciados na micrografia da liga Co-Cr-Mo.
- Figura 4.4 Voltametria Cíclica da amostra da prótese “A”, feita de Aço Inoxidável Austenítico de baixo C.

- Figura 4.5 Voltametria Cíclica da amostra da prótese “B”, feita de liga Co-Cr-Mo.
- Figura 4.6 Resultado da Cronoamperometria.
- Figura 4.7 Imagens de MEV dos pites formados no Aço Inoxidável Austenítico.
- Figura 4.8 Análise de EDS na matriz da amostra da prótese "A".
- Figura 4.9 Análise de EDS em pite formado na amostra da prótese "A".
- Figura 4.10 Imagens de MEV da superfície liga Co-Cr-Mo.
- Figura 4.11 Análise de EDS na matriz da liga Co-Cr-Mo após a Cronoamperometria
- Figura 4.12 Análise de EDS nos carbonetos da liga Co-Cr-Mo após a Cronoamperometria
- Figura 4.13 Análise de EDS na região não exposta ao meio da liga Co-Cr-Mo.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição (%) dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L, NBR ISO 5832-1 e ASTM F138.

Tabela 2.2 Composição (%) das ligas Co-Cr mais usadas em aplicações clínicas.

Tabela 3.1 Composição química da solução PBS - Phosphate Buffered Saline.

Tabela 3.2. Parâmetros de ensaio de VC, com referência ao eletrodo (Ag/AgCl).

Tabela 4.1 Comparação entre as composições da amostra obtida a partir da prótese Haste Bloqueada Proximal (prótese “A”) e a norma ASTM F138.

Tabela 4.2 Comparação entre as composições da amostra obtida a partir da prótese Base Tibial de Joelho (prótese “B”) e a norma ASTM F75.

Tabela 4.3 Dados obtidos nos ensaios de Voltametria Cíclica, em mV vs. Ag/AgCl.

Tabela 4.4 Análise dos resultados obtidos através do ensaio de Voltametria Cíclica em mV vs. Ag/AgCl.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

LAMEF	Laboratório de Metalurgia Física
ISO	Sociedade Internacional de Normatização
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais
HC	Estrutura hexagonal compacta
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
VC	Voltametria Cíclica
E <sub>p</sub>	Potencial de Pite
E <sub>rep</sub>	Potencial de Repassivação
E <sub>corr</sub>	Potencial de Corrosão
CA	Cronoamperometria
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectrometria por Dispersor de Raio X
PBS	Solução salina fosforada

## RESUMO

Estudar materiais e suas propriedades são vitais para o aprimoramento dos biomateriais. Os materiais utilizados em aplicações biomédicas, mais especificamente para a fabricação de próteses, devem apresentar propriedades mecânicas adequadas para a sua utilização e boa resistência contra a corrosão. A corrosão das próteses leva a efeitos indesejáveis para o paciente, tanto por causa da liberação de íons não absorvíveis pelo organismo, quanto pela corrosão localizada que podem ser local de início de trincas, levando a substituição total do implante. Esse trabalho avaliou a suscetibilidade a corrosão localizada de dois materiais comumente utilizados na fabricação de próteses: o aço inoxidável austenítico de baixo carbono ASTM F138, e a liga Co-Cr-Mo ASTM F75. Foram realizados testes eletroquímicos de Voltametria Cíclica e Cronoamperometria em amostras de ambos os materiais em solução salina fosforada (PBS) a 37°C, replicando as condições do fluido fisiológico. A microestrutura e a composição química das amostras foram avaliadas a partir de metalografias e espectrometria. Após o ensaio de Cronoamperometria as amostras foram analisadas utilizando o MEV e o EDS. Os resultados mostraram que apesar dos materiais apresentarem potenciais de pite semelhantes, o aço inoxidável austenítico apresentou maior suscetibilidade à corrosão localizada frente a liga Co-Cr-Mo nas condições ensaiadas.

## ABSTRACT

Studying materials and their properties is important to the improvement of biomaterials. The materials used in biomedical applications, specifically for the fabrication of prostheses must contain sufficient mechanical properties to their use and good corrosion resistance. Corrosion of the prosthesis can lead to undesirable effects on the patient, either because of ion release non-absorbable by the body, as for the localized corrosion that can be the starting location of cracks, leading to total implant replacement. This present study evaluated the susceptibility to localized corrosion of two materials commonly used in the manufacture of prostheses: austenitic stainless steel low carbon and alloy Co-Cr-Mo. Cyclic voltammetry and Chronoamperometry Electrochemical tests were performed in samples of both materials in PBS at 37 ° C, replicating the conditions of the physiological fluid. The microstructure and chemical composition of the samples were evaluated from metallography and spectrometry avaliations. After the chronoamperometry test samples were analyzed using SEM and EDS. The results showed that despite the pitting potential from the materials were similar, the austenitic stainless steel showed higher susceptibility to localized corrosion than the alloy Co-Cr-Mo in the tested conditions.

## 1.0 INTRODUÇÃO

O esqueleto humano não deixa de ser um engenho mecânico, os 206 ossos do corpo humano formam um sistema complexo que, apesar de sua magnitude e capacidade de regeneração, possui um equilíbrio frágil. O osso é um tecido duro, vivo e ativo.

Já foram descritas mais de 300 doenças que afetam ossos, articulações, músculos, ligamentos e tendões. Essas doenças são chamadas popularmente de reumatismos. Algumas delas, como a artrite, são causadas pela degeneração da cartilagem que envolve as articulações. Além disso, existem ocasiões onde uma prótese é necessária para que haja a recuperação de movimentos, devido a traumas e fraturas.

Sendo que uma em cada quatro pessoas que recorrem a um médico tem sintomas de problemas musculoesqueléticos, a ciência dos Biomateriais se desenvolve ano após ano para alcançar materiais que possam ser seguramente implantados em seres humanos, substituindo os ossos, cartilagens e articulações. Além das próteses usadas devido a fraturas e traumas, existem também próteses que visam o alívio de doenças crônicas.

O estudo e desenvolvimento de materiais é um componente crítico na fabricação das próteses. Além da necessidade de alta resistência mecânica aliada à baixa densidade, o material deve ser resistente à corrosão. A corrosão das próteses leva a efeitos indesejáveis no organismo, pois os íons liberados devido à corrosão podem gerar uma resposta imunológica indesejável em pacientes implantados. Pacientes com maior sensibilidade aos metais, principalmente ao V, tem mais complicações pós-cirúrgicas, e também mais problemas de afrouxamento da prótese, o que pode levar à sua retirada antecipadamente (GRANCHI, 2008). Os elementos metálicos que causam maior sensibilidade aos pacientes são o Ni seguido pelo Cr, Co e Fe. Entretanto, os pacientes com sensibilidade ao Cr mostram maior probabilidade de ter eczema, como mostrado na Figura 1.1, uma inflamação na pele que causa coceira e cicatrizes, além de outros tipos de problemas (NIKI, 2005), (GAO, 2011). Além disso, alguns íons metálicos solúveis como Co, Cr, Ni e Mo são citotóxicos e segundo pesquisas tem altas probabilidades de causarem tumores malignos em cobaias.

Figura 1.1. Foto de um paciente com eczemas devido aos íons de Cr.



Fonte: (GAO, 2011)

Logo, torna-se óbvia a importância de estudar o comportamento de Biomateriais em meios que simulem o ambiente fisiológico humano. O objetivo desse trabalho é prover informações sobre o comportamento de resistência à corrosão localizada de dois materiais comumente usados em próteses: aço inoxidável austenítico ASTM F138 e a liga Co-Cr-Mo ASTM F75.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços Inoxidáveis em Próteses

Aços inoxidáveis usados em aplicações médicas, como o caso das próteses implantáveis, devem levar em consideração as reações possíveis de materiais de implantes com tecidos humanos e fluidos corpóreos, além disso, devem ter propriedades mecânicas e físicas adequadas à aplicação. Em geral, os materiais selecionados para esses usos devem ter alta resistência mecânica, baixo teor de impurezas, baixa permeabilidade magnética, e também alta resistência à corrosão quando expostos ao meio corpóreo (GAM; KS; MG, 2011).

Os primeiros materiais usados com sucesso durante o século XX em aplicações ortopédicas foram os aços inoxidáveis e as ligas Co-Cr-Mo. Aços inoxidáveis são resistentes a vários tipos de agentes corrosivos devido a seu alto teor de Cr (mais que 12%), o que permite a formação de uma camada aderente e resistente à corrosão, feita do óxido  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

O tipo de aço inoxidável mais usado para a fabricação de implantes é o austenítico. Para que sejam austeníticos a temperatura ambiente, estes precisam ter elementos estabilizantes da lupa austenítica, como Ni e Mn (NAVARRO, 2008). A Tabela 2.1 mostra a composição dos aços inoxidáveis austeníticos mais usados atualmente para aplicações cirúrgicas.

Tabela 2.1 Composição (%) dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L, NBR ISO 5832-1 e ASTM F138.

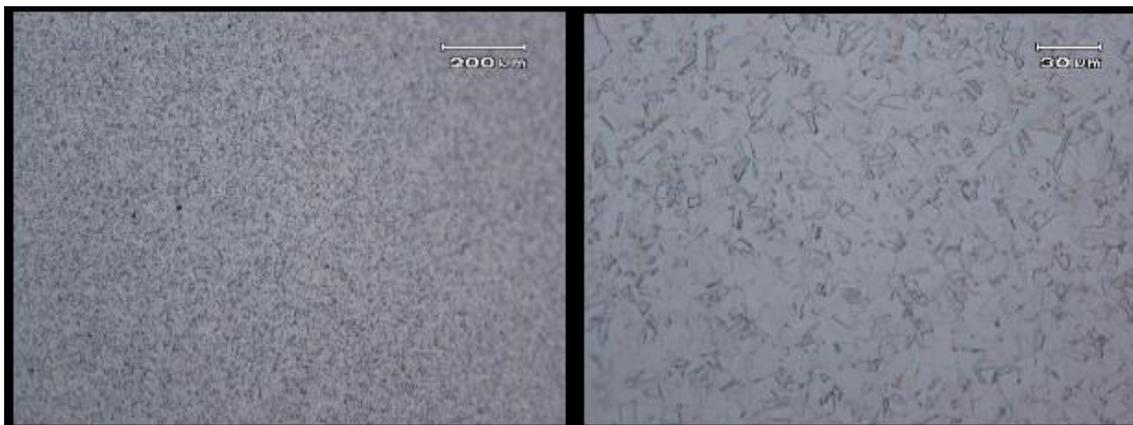
Elementos	AISI 316L	NBR ISO 5832-1	ASTM F138
<b>C</b>	0,03 máx	0,03 máx	0,03 máx
<b>Mn</b>	2,0 máx	2,0 máx	2,0 máx
<b>P</b>	0,045 máx	0,025 máx	0,025 máx
<b>S</b>	0,03 máx	0,010 máx	0,010 máx
<b>N</b>	0,010 máx	0,10 máx	0,1 máx
<b>Cr</b>	16 à 18	17 à 19	17 à 19
<b>Mo</b>	2 à 3	2,25 à 3,0	2,25 à 3,1
<b>Ni</b>	10 à 14	13 à 15	14 à 15
<b>Cu</b>	---	0,5 máx	0,5 máx
<b>Si</b>	0,75 máx	1,0 máx	0,75 máx
<b>Fe</b>	Balanço	Balanço	Balanço

Fonte: *ASTM INTERNATIONAL*, 2013 e ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008.

Os aços denominados NBR ISO 5832 e ASTM F138 são na verdade, obtidos a partir do aço AISI 316L por refusão a vácuo, geralmente pelas técnicas de escória controlada ou de arco sob vácuo, estes aços também são conhecidos por 316LVM. A refusão a vácuo garante melhor controle da composição química, além de proporcionar uma microestrutura mais homogênea e alto grau de pureza, com menos inclusões não metálicas (GAO, 2011).

Para melhor performance contra a corrosão, a microestrutura desses aços deve ser composta exclusivamente por grão equiaxiais de austenita. Os aços inoxidáveis austeníticos são usualmente recozidos em altas temperaturas a fim de se produzir recristalização e dissolução de carbonetos. O resfriamento rápido em água segue o recozimento para prevenir a precipitação de carbonetos. Processados adequadamente, os aços inoxidáveis austeníticos devem ser monofásicos, não apresentarem carbonetos, ferrita ou outras fases e terem todos os elementos de liga em solução (KWIETNIEWSKI; KISS, 2009). A Figura 2.1 apresenta a microestrutura ideal para um aço inoxidável austenítico para aplicações cirúrgicas.

Figura 2.1 Microestrutura exclusiva de grãos equiaxiais de austenita em um aço inoxidável austenítico para aplicação em próteses.



A norma NBR ISO 5832 adota também um parâmetro para verificar a resistência à corrosão por pite do material. Esse parâmetro  $C$  pode ser obtido através da análise da composição química, através da seguinte equação:

$$C = W_{Cr} + 3,3W_{Mo} \quad (1)$$

$W_{Cr}$  e  $W_{Mo}$  correspondem, respectivamente, ao percentual em massa atômica do Cr e do Mo presentes no material. Segundo a norma, um parâmetro  $C$  maior ou igual a 26 garante boa resistência à corrosão por pites (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2008).

Em geral os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados principalmente para a fabricação de placas de fratura, pinos e hastes de quadril (NAVARRO, 2008).

## 2.2 Liga Co-Cr-Mo em Próteses

A resistência ao desgaste dos aços inoxidáveis austeníticos é baixa, não sendo adequado seu uso em superfícies articulares, essa é uma das principais razões pelas quais as ligas Co-Cr-Mo - conhecidas por sua alta resistência ao desgaste - foram introduzidas na fabricação de próteses submetidas á alta fricção (MCKEE; WATSON-FARRAR, 1966). As ligas Co-Cr-Mo são utilizadas não apenas em articulações metal-metal, como também combinadas com polietileno, constituindo pares tribológicos metal-polímero (PUNT, 2008). Essas ligas possuem excelente resistência à corrosão e suas propriedades mecânicas, como a resistência à fadiga, também são superiores às dos aços inoxidáveis.

Devido às propriedades mencionadas, as ligas Co-Cr-Mo são geralmente usadas para a fabricação de hastes de próteses, componentes que suportam carga em substituição total da articulação de joelho (NIKI, 2005), e também em componentes que substituem discos da coluna vertebral (MCKEE; WATSON-FARRAR, 1966). A Tabela 2.2 mostra a composição das ligas Co-Cr-Mo mais utilizadas.

Tabela 1.2 Composição (%) em massa das ligas Co-Cr-Mo mais usadas em aplicações clínicas.

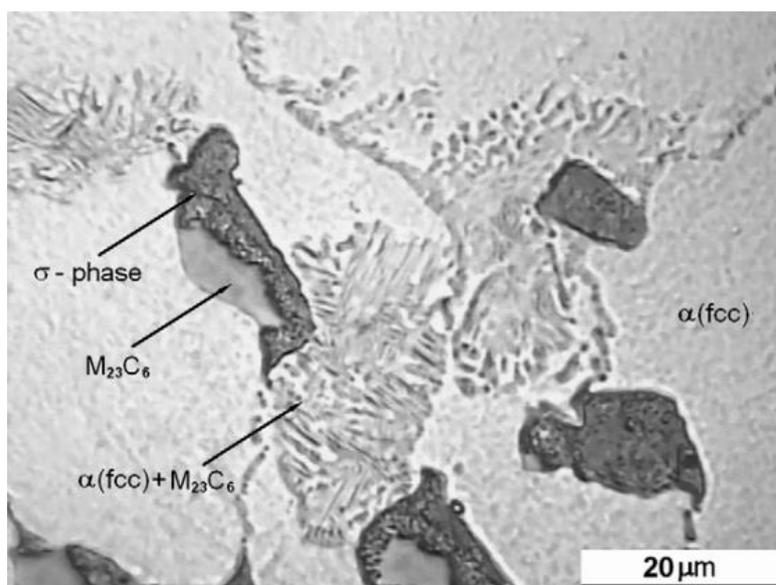
<b>Elementos</b>	<b>ASTM F75</b>	<b>MP35N</b>
<b>Co</b>	Balanço	Balanço
<b>Cr</b>	27 à 30	19 à 21
<b>Ni</b>	2,5 máx	33 à 37
<b>Mo</b>	5 à 7	9 à 10,5

Fonte: (NAVARRO, 2008)

O Co possui uma estrutura hexagonal compacta (HC) à temperatura ambiente, e uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) a temperaturas maiores que 400°C devido à transformação alotrópica.

As ligas de Co-Cr-Mo exibem uma matriz dendrítica  $\alpha$ -CFC metaestável, devido à natureza demorada da transformação CFC  $\rightarrow$  HC (OPRIS, 2007), com precipitados compostos em sua maioria por carbonetos de forma  $M_{23}C_6$ , um composto intermetálico  $\sigma$ , juntamente com uma fase lamelar formada de placas de  $M_{23}C_6$  e mais uma fase ainda não claramente identificada (GIACCHI, 2011). A Figura 2.2 mostra a microestrutura da liga Co-Cr-Mo fundida e evidencia as fases mencionadas.

Figura 2.2 Microestrutura de liga Co-Cr-Mo fundida



Fonte: GIACCHI, 2011.

Geralmente, para o uso em aplicações clínicas essas ligas são fabricadas por microfusão. Os principais problemas dessa técnica são: porosidade, composição química não homogênea, e precipitados duros em zonas interdendríticas. Esses problemas microestruturais podem levar à uma menor vida em fadiga e diminuir a ductilidade do componente (CAMPBELL, 2003).

Estudos que avaliam a concentração de íons no sangue com o tipo de material utilizado mostram que a liga Co-Cr-Mo da articulação metal-metal é a que mais apresenta íons circulantes no organismo. Várias reações locais e sistêmicas de hipersensibilidade a estes implantes já foram constatadas. Essas observações corroboram com achados de pesquisadores que alertam para o fato de que os produtos de corrosão da liga Co-Cr-Mo são mais tóxicos do que os das ligas de aço inoxidável austenítico (GOMES, 2010).

### 2.3 Corrosão em Implantes Ortopédicos

Tanto o aço inoxidável austenítico quanto a liga Co-Cr-Mo, ambos usados em implantes ortopédicos, possuem comportamento resistente à corrosão generalizada, devido à passivação. A passivação é um estado onde um determinado metal, em um determinado meio, resiste à corrosão. Admite-se que a passivação seja causada por um filme muito fino de óxido na superfície metálica. Alguns metais e ligas – como os aços inoxidáveis e as

ligas Co-Cr-Mo – se passivam ao ar, outras somente sofrem passivação em meios muito específicos. Entretanto, certas substâncias e condições específicas interferem na formação e integridade dessa película de passivação. Entre as substâncias que danificam essa película destacam-se os íons cloreto, e entre as condições a temperatura, o pH, solicitações mecânicas, frestas e áreas de concentração de tensões (GENTIL, 1996).

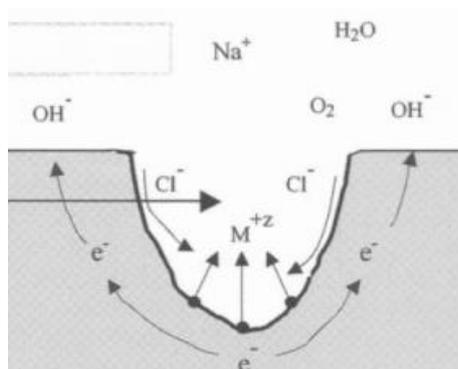
Os fluidos corporais possuem temperatura de  $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ , pH levemente básico em torno de 7,4 e presença de íons  $\text{Cr}^{-}$ ,  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{HCO}_3^{-}$ . Esses fluidos quando em contato com o implante metálico podem promover a corrosão do metal. Outros problemas provenientes do mecanismo de corrosão, como o crescimento de trincas e afrouxamento das próteses podem levar a falha prematura do componente (AZEVEDO, 2002).

O tipo de corrosão mais recorrente nos metais usados em próteses é a corrosão localizada. A adsorção de íons cloreto causa descontinuidade na película de óxido de Cr. A pequena área exposta, onde os íons cloreto foram adsorvidos, funciona como ânodo para a grande área catódica do filme de óxido, gerando alta densidade de corrente na área anódica. Com o início do processo corrosivo, a hidrólise de íons metálicos, originados na área anódica pode impedir o reparo da película (repassivação) acelerando o ataque corrosivo. Essa ação é inicialmente lenta, mas uma vez estabelecida produz condições para contínuo crescimento e aceleração do processo corrosivo (GENTIL, 1996).

### 2.3.1 Corrosão por Pites

A corrosão por pites é um ataque localizado de uma superfície passiva devido à íons agressivos ( $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{I}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ). Esse ataque localizado pode ocorrer devido a defeitos na superfície do metal, falhas na película passivadora, descontinuidades mecânicas ou heterogeneidades microestruturais do metal, como precipitados ou fases secundárias (PEREZ, 2004). Esse tipo de corrosão localizada tem como principal característica a formação de cavidades com profundidade maior que o diâmetro, que pode variar de microns a milímetros (GENTIL, 1996). A Figura 2.3 mostra o mecanismo da corrosão por pites.

Figura 2.3 Mecanismo de Corrosão por Pite em meio contendo NaCl.



Fonte: PEREZ, 2004.

Em presença de  $O_2$  e de íons agressivos, uma pilha de corrosão se forma entre a superfície externa, passiva e catódica, e o interior da cavidade, ativa e anódica. Como a superfície do anodo é muito menor que a do cátodo, a velocidade de corrosão pode se tornar elevada, aumentando a profundidade dessas cavidades (GEMELLI, 2001). Em um eletrólito aquoso contendo íons  $Cl^-$  e moléculas de  $O_2$ , os íons  $Cl^-$  migram para o fundo dos pites e as moléculas de  $O_2$  reagem com as moléculas de  $H_2O$  na superfície do metal. E então, íons cloreto  $M^{+z}Cl^-$  e íons hidróxido  $(OH)^-$  são produzidos. Essa oxidação é conhecida como dissolução do metal (PEREZ, 2004).

O crescimento do pite se dá por controle misto e é considerado um fenômeno auto catalítico, pois uma vez formado, o pite cria condições favoráveis ao seu crescimento. Reações de hidrólise podem ocorrer dentro da cavidade e causar diminuição do pH, que em conjunto com a migração de ânions agressivos para o fundo do pite torna a região atacada cada vez mais ativa.

### 2.3.2 Corrosão Intergranular

A corrosão intergranular se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, essa área perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos. A região do contorno de grão é mais propícia à precipitação de fases diferentes à da solução sólida inicial, se tornando uma região heterogênea em comparação com o grão. Geralmente, o contorno de grão atua como área anódica em

relação ao grão, que funciona como área catódica, sendo a corrosão intergranular então um fenômeno eletroquímico (GENTIL, 1996).

Sabe-se que a corrosão intergranular é um processo de corrosão seletiva no contorno de grão que ocorre devido a alterações na composição química ou na microestrutura do material devido aos tratamentos térmicos. Para ligas e aços ricos em cromo, essa alteração geralmente se dá devido à precipitação nos contornos de grão de carbonetos de cromo, causando empobrecimento na matriz adjacente ao precipitado, levando ao fenômeno chamado de sensitização. Devido à sensitização, a passivação não ocorre adequadamente e o aço fica suscetível à corrosão seletiva no contorno de grão (WOLYNEC, 2003).

#### 2.4 Técnicas Eletroquímicas

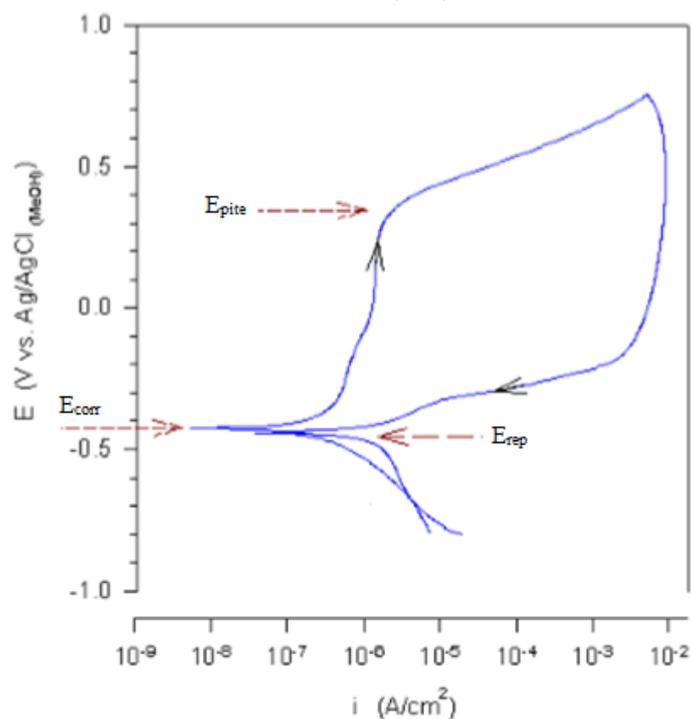
A corrosão é um processo eletroquímico que envolve interações iônicas que resultam em dissolução metálica ou deterioração de superfície. As técnicas eletroquímicas visam investigar os fenômenos da corrosão através de um sistema metal-eletrólito. Esse sistema se dá com a ajuda de uma célula de três eletrodos, composta por um eletrodo de trabalho (WE) que funciona como ânodo, um contra eletrodo (CE) não reativo, que funciona como cátodo, um eletrodo de referência (RE), um eletrólito, que atua como meio aquoso condutor e um potenciostato para controlar parâmetros e realizar as medições necessárias (PEREZ, 2004).

Para avaliação de fenômenos de corrosão localizada, como a corrosão por pites, uma das técnicas de polarização mais usadas é a potenciodinâmica. Na técnica potenciodinâmica efetua-se o levantamento da curva de polarização do metal dentro da solução de ensaio na direção anódica, a partir de um certo potencial e com uma velocidade de varrimento padronizada. Por se tratar de metal passivo, a densidade de corrente é inicialmente bastante pequena e a mesma varia muito pouco com o aumento do potencial. Quando se atinge o potencial de pite, ocorre um brusco aumento no valor da densidade de corrente (WOLYNEC, 2003).

A técnica potenciodinâmica é frequentemente estendida para a técnica de polarização potenciodinâmica cíclica, ou Voltametria Cíclica (VC) pela qual, além do

potencial de pite, pode também ser determinado o potencial de repassivação (WOLYNEC, 2003). No ensaio de Voltametria Cíclica, o potencial vai aumentando desde o potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  a uma velocidade constante até que se observa um forte aumento da corrente anódica. O potencial em que esse aumento é notado, é chamado  $E_{\text{pite}}$ . Frequentemente, antes de atingir esse valor a corrente flutua, indicando nucleação e desativação de pites. Invertendo-se o sentido da varredura, mantendo a mesma velocidade, observa-se histerese. Então surge o potencial de repassivação  $E_{\text{rep}}$  que representa o potencial ao qual o material novamente torna-se mais nobre (GEMELLI, 2001). A Figura 2.4 mostra a localização desses potenciais em uma curva de VC.

Figura 2.4 Parâmetros de suscetibilidade à corrosão por pite em uma curva de Voltametria Cíclica (VC).



Fonte: DE ARAÚJO, 1999.

Algumas conclusões podem ser obtidas desses parâmetros:

“Quanto maior a diferença entre  $E_{\text{pite}}$  e  $E_{\text{corr}}$  maior é a resistência à formação do pite e menos provável seu surgimento. Se  $E_{\text{rep}}$  for maior que  $E_{\text{corr}}$ , o metal apresentará a tendência de regeneração da camada de passivação do material frente a sua ruptura da mesma e a repassivação será mais fácil quanto maior for a diferença entre estes potenciais. Se o  $E_{\text{rep}}$  for menor que o  $E_{\text{corr}}$  o metal permanecerá no estado ativo e, uma vez destruída a camada de passivação, os pites formados continuarão a crescer, sem interrupções.” (DE ARAÚJO, 1999, p. 37-38)

A Cronoamperometria é uma técnica eletroquímica potenciostática que consiste no registro da corrente gerada pela oxidação ou redução de espécies devido a um potencial externo fixo aplicado, em função do tempo. Essa técnica permite medir a severidade e o comportamento da corrosão de um material quando submetido a um potencial fixo, utilizando o comportamento da corrente como indicativo (PEREZ, 2004).

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental desse trabalho envolveu a análise química dos materiais utilizando-se de espectroscopia óptica, caracterização metalográfica através de micrografias, levantamento das curvas de polarização usando a técnica da voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria (CA), imagens posteriores do material utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com a análise química dos obtida com dispersor de raios x (EDS).

#### 3.1 Materiais

Os materiais estudados foram: aço inoxidável austenítico de baixo C ASTM F138, obtido a partir de uma prótese Haste Bloqueada Proximal, e uma liga Cromo-Cobalto-Molibdênio ASTM F75, obtida a partir de uma prótese Base Tibial de Joelho. Todas as próteses foram cedidas pelo Bioeng - Grupo de Engenharia Biomédica que se encontra no LAMEF – Laboratório de Metalurgia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A prótese “A”, chamada de Haste Bloqueada Proximal, foi feita de aço inoxidável austenítico forjado ASTM F138, de baixo teor de C, que tem como seus principais elementos de liga o Cr, o Ni e o Mo. A Figura 3.1 mostra a prótese de onde o corpo de prova foi retirado.

Figura 3.1 Haste bloqueada proximal feita de Aço Inoxidável Austenítico, prótese “A”.



A prótese “B” é de Co-Cr-Mo ASTM F75, é frequentemente usada em superfície articular, constituindo assim o par tribológico com o polietileno (articulação polímero-metal) ou com ligas metálicas (articulação metal-metal). A Figura 3.2 mostra a prótese de onde o corpo de prova foi retirado. No caso é uma base tibial, que suporta uma placa de Polietileno de Alta Densidade, mas não tem movimento relativo com esse.

Figura 3.2 Base tibial de prótese de joelho, liga Co-Cr-Mo, prótese “B”.



## 3.2 Métodos

Para todo os ensaios, os corpos de prova obtidos a partir das próteses foram usinados de forma a terem uma superfície circular com diâmetro de 12 mm, e uma espessura de 2 mm. As amostras foram embutidas a quente em baquelite e lixadas em cinco lixas d'água de carbeto de silício, passando da mais grossa para a mais fina, sempre girando a amostra em 90° no sentido horário ao se mudar de lixa. Depois de lixadas as amostras foram limpas com acetona no ultrassom por 15 minutos.

### 3.2.1 Caracterização Microestrutural e Espectroscopia de Emissão Óptica

Para a caracterização microestrutural as amostras foram preparadas como descrito acima e posteriormente polidas em disco de feltro com pasta diamantada 4µm e 1µm até se atingir uma superfície especular. Nos dois materiais foi feito o ataque eletrolítico na amostra usando-se ácido oxálico (100g/L) e uma fonte com 4,8 V.

As micrografias foram feitas no Microscópio Óptico da marca *Olympus* modelo *BX51M* mostrado na Figura 3.3. O equipamento encontra-se no GAF.

Figura 3.3 Microscópio Óptico.



A espectroscopia foi feita com o intuito de obter a composição química de cada material. Foram feitas três queimas em cada material e depois foi feita a média das composições. Para cada material, o espectrômetro foi previamente calibrado. Foi utilizado o espectrômetro de emissão óptica de centelha da marca *Magellan Q8* modelo *Q/M/VL*, que encontra-se no GAF, mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 Espectrômetro de Emissão Óptica.

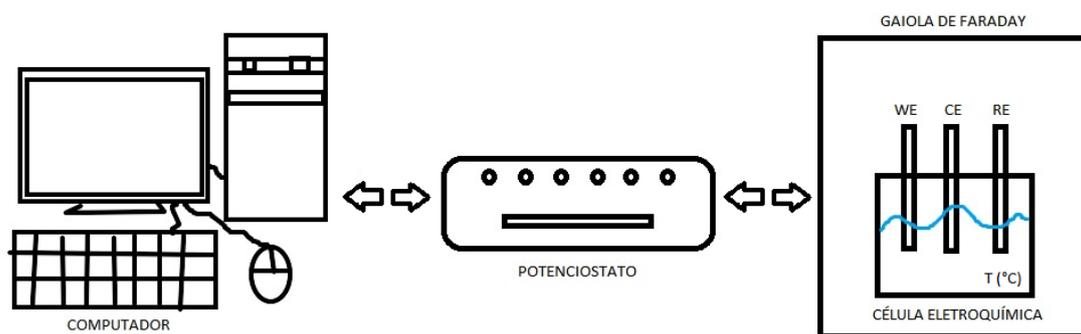


### 3.2.2 Técnicas Eletroquímicas

Para obter informações acerca da suscetibilidade à corrosão dos biomateriais estudados foram feitos ensaios de Voltametria Cíclica (VC) e de Cronoamperometria (CA) em um potenciostato *Autolab PGSTAT 302*, os dados foram obtidos utilizando o software *NOVA 1.10*. Os equipamentos utilizados nesses ensaios encontram-se no Gecor.

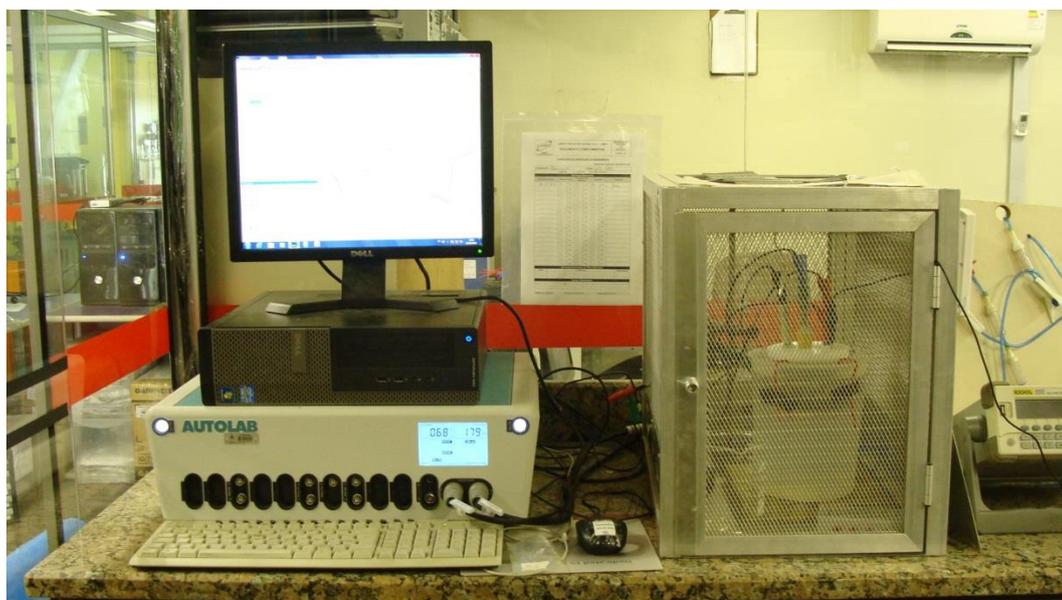
A Figura 3.5 apresenta esquematicamente o funcionamento do potenciostato. Neste esquema, o potenciostato está conectado ao computador e a uma célula eletroquímica. O potenciostato imprime uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (WE) e o contra eletrodo (CE), e também manda os dados de resposta dos eletrodos para o computador. A Figura 3.6 mostra os equipamentos usados no ensaio.

Figura 3.5 Modelo esquemático da aquisição de dados dos ensaios.



Fonte: Autor do trabalho.

Figura 3.6 Equipamentos utilizados para os ensaios eletroquímicos.



Todas as medidas foram realizadas numa célula com capacidade de 300 mL utilizando um eletrodo de referência Ag/AgCl [3 mol/L] da marca *Metrohm* modelo 6.0724.140, um contra eletrodo de platina e um dispositivo de *Nylon*® para posicionar as amostras. Solução PBS (*Phosphate Buffered Saline*) foi usada como com a composição descrita na Tabela 3.1, esta solução é sugerida pela norma ASTM F2129-08 como sendo apropriada para simular o ambiente fisiológico humano (ASTM International, 2008), os ensaios foram conduzidos à  $37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ , medido por um medidor de temperatura PT-100 e a PH  $7,4 \pm 0,05$ . A célula eletroquímica está mostrada na Figura 3.7.

Tabela 2.1 Composição química da solução PBS - *Phosphate Buffered Saline*.

Reagentes	Quantidade (g/L)
NaCl	8,00
KCl	0,20
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,15
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,20

Figura 3.7 Célula Eletroquímica: 1- eletrodo de referência; 2- contra eletrodo; 3- medidor de temperatura; 4- eletrodo de trabalho.



Um dispositivo de *Nylon*®, mostrado na Figura 3.8, foi usado para posicionar as amostras na célula eletroquímica. Uma fina camada de silicone *Protective Coating SG 250* – *HBM*® foi aplicada 24 horas antes do ensaio entre a amostra e o *o-ring* de vedação do dispositivo para evitar a corrosão por fresta.

Figura 3.8 Porta amostra.



Os parâmetros utilizados na VC, explicitados na Tabela 3.2 levaram em consideração os indicados pela Norma ASTM F2129-08, que foram formulados com observações às condições de operação dos materiais. A partir dos dados obtidos foi possível plotar as curvas  $E \times \text{Log } i$  para cada material, sendo possível determinar os valores do potencial de pite ( $E_{\text{pite}}$ ), potencial de circuito aberto ( $E_{\text{ocp}}$ ), potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), potencial de repassivação ( $E_{\text{rep}}$ ) e potencial de repassivação 2 ( $E_{\text{rep}2}$ ).

Tabela 3.2. Parâmetros de ensaio de VC, com referência ao eletrodo (Ag/AgCl).

Parâmetros	
<b>Tempo de Potencial de Circuito Aberto</b>	1800 s
<b>Velocidade de Varredura</b>	1 mV/s
<b>Potencial de início e fim (vs. OCP)</b>	- 200 mV
<b>Potencial de Reversão</b>	800 mV
<b>Potencial de Reversão (vs. OCP)</b>	800 mV

Após obter os dados de cada material, foi feita uma cronoamperometria (CA), utilizando o mesmo arranjo experimental da

. Na CA após 5 minutos de OCP, o material foi submetido a um potencial de 800 mV (vs. SCE) durante 1 hora. Esse potencial é indicado pela Norma ASTM F2129-08 como sendo um limite de potencial severo esperado dentro do corpo humano (*ASTM International*, 2008).

### 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após a CA, a amostra foi levada ao MEV para analisar os pites e óxidos gerados em uma hora de ensaio, e também para obtenção de informações sobre a composição dos pites com o dispersor de raios-x (EDS) acoplado ao MEV. O Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado foi o da marca *Shimadzu*, modelo *SSX – 550* mostrado na Figura 3.9. O equipamento encontra-se no GEM.

Figura 3.9 Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu.



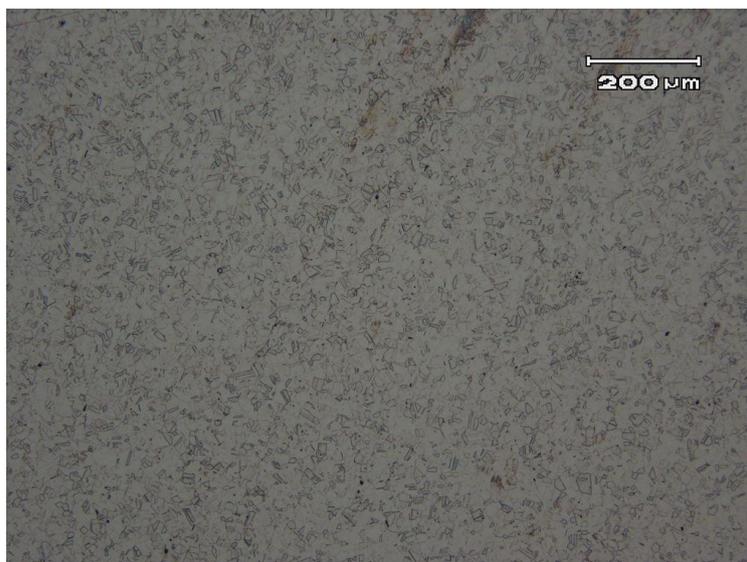
## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão comentados todos os resultados obtidos no presente estudo, relativo à suscetibilidade à corrosão localizada do Aço Inoxidável Austenítico de baixo C e da liga Cobalto-Cromo-Molibdênio estudados.

### 4.1 Caracterização Microestrutural

O ataque eletrolítico usado para revelar a microestrutura do aço inox austenítico ASTM F138 tem o objetivo de revelar os contornos de grão e escurecer os carbonetos. Como mostrado na Figura 4.1, a micrografia mostrou grãos austeníticos finamente dispersos, sem a precipitação de carbonetos que poderiam causar sensitização e levar a menor resistência à corrosão localizada no material. Segundo a norma ASTM F138, a microestrutura esperada é de grãos austeníticos finos, sem a presença de ferrita, assim como encontrado.

Figura 4.1 Micrografia do Aço Inox Austenítico.



A microestrutura da liga Co-Cr-Mo ASTM F75, apresenta uma microestrutura que consiste em uma matriz dendrítica  $\alpha$  (Co cfc), rica em Cr e Mo, como mostra a Figura 4.2 e

fases secundárias, sendo a maioria do tipo  $M_{23}C_6$  que aparecem nas regiões interdendríticas e nos contornos de grão, esses carbonetos têm efeitos importante na diminuição da resistência à corrosão dessa liga (RAMÍREZ-VIDAURRI, 2009), a micrografia mostrada na Figura 4.3 coloca em evidência essas fases secundárias.

Figura 4.2 Micrografia obtida da liga Co-Cr-Mo.

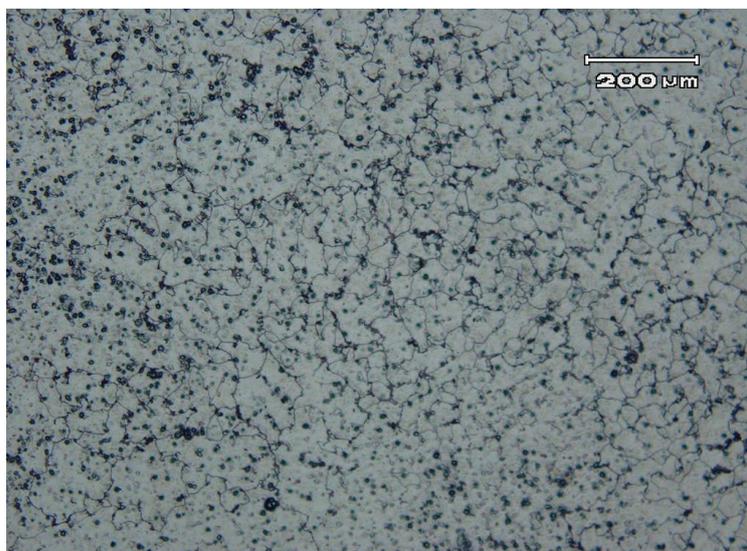
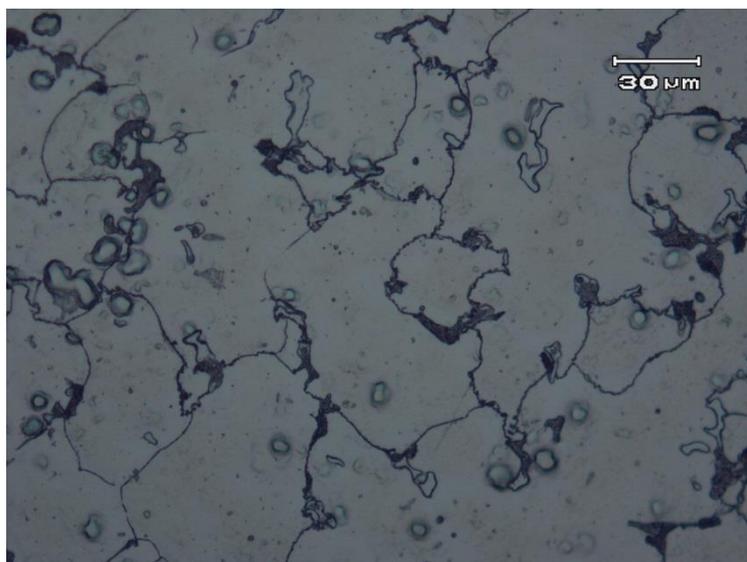


Figura 4.3 Carbonetos evidenciados na micrografia da liga Co-Cr-Mo.



## 4.2 Espectroscopia De Emissão Óptica

Para complementar o estudo e validar as conclusões obtidas, as amostras passaram por uma queima por centelha para determinação das composições químicas e comparação com as normas dos materiais mais usados na fabricação de implantes metálicos.

A Tabela 4.1 mostra a comparação entre a composição especificada pela Norma ASTM F138 e a análise obtida da amostra ensaiada. É visível que os teores de Mn da amostra fogem dos determinados pela norma e da tolerância. O papel do Mn na suscetibilidade à corrosão ainda vem sendo discutido, em níveis de impureza - entre 0,3% à 1,7% da composição em massa - ocorre a formação de sulfetos (MnS) que se dissolvem em presença de soluções contendo NaCl, causando alta suscetibilidade à corrosão por pites, já em concentrações maiores – mais do que 10% da composição em massa – ocorre o aumento da resistência à corrosão localizada (PARDO, 2008).

Com base na análise química é possível observar que o parâmetro C do aço inoxidável austenítico resultou em 25,052 sendo então inferior ao aconselhado pela norma NBR ISO 5832.

Tabela 4.1 Comparação entre as composições em massa (%) da amostra obtida a partir da prótese Haste Bloqueada Proximal (prótese “A”) e a norma ASTM F138.

<b>Elemento</b>	<b>Norma ASTM F138</b>	<b>Composição Amostra</b>	<b>Tolerância</b>
<b>Cr</b>	17,00% a 19,00%	17,33%	0,20%
<b>Ni</b>	13,00% a 15,00%	14,80%	0,15%
<b>Mo</b>	2,25% a 3,00%	2,34%	0,10%
<b>Mn</b>	2% max	2,12%	0,04%
<b>S</b>	0,010% max	0,01%	0,005%
<b>Si</b>	0,75% max	0,23%	0,05%
<b>Cu</b>	0,50% max	0,05%	0,03%
<b>N</b>	0,10% max	0,01%	0,01%
<b>C</b>	0,03% max	0,03%	0,005%
<b>P</b>	0,025% max	0,01%	0,005%

Fonte: *ASTM International*, 2013.

A Tabela 4.2 evidencia a comparação entre as composições da amostra obtida através da prótese de Base Tibial de Joelho, feita da liga Co-Cr-Mo e da norma ASTM F75. É visível que a composição química está acima do tolerado na norma para os elementos: Cr, Si, Fe e S. Respectivamente 1,81%; 2,57%; 5,13% e 13,33%.

Tabela 4.2 Comparação entre as composições em massa (%) da amostra obtida a partir da prótese Base Tibial de Joelho (prótese “B”) e a norma ASTM F75.

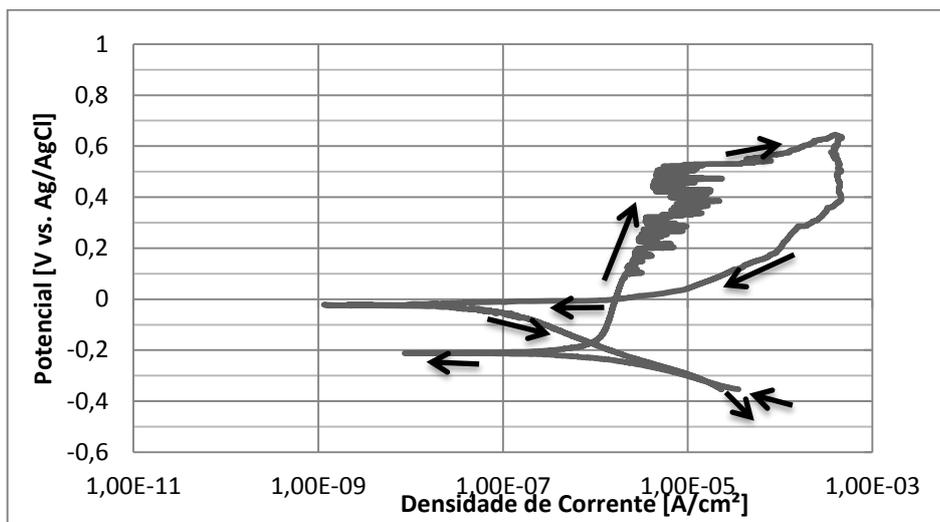
<b>Elemento</b>	<b>Norma ASTM F75</b>	<b>Composição da Amostra</b>	<b>Tolerância</b>
<b>Cr</b>	27% a 30%	30,05%	0,30%
<b>Mo</b>	5% a 7%	5,86%	0,15%
<b>Al</b>	0,1% max	0,01%	0,02%
<b>Mn</b>	1% max	0,68%	0,03%
<b>Si</b>	1% max	1,02%	0,05%
<b>Fe</b>	0,75% max	0,71%	0,03%
<b>Ni</b>	0,5% max	0,41%	0,05%
<b>C</b>	0,35% max	0,34%	0,02%
<b>N</b>	0,25% max	0,10%	0,02%
<b>Tg</b>	0,2% max	0,0010%	0,04%
<b>P</b>	0,02% max	0,0094%	0,005%
<b>S</b>	0,01% max	0,012%	0,003%
<b>Co</b>	Balanço	59,80%	Não esp.

Fonte: *ASTM International*, 2012

### 4.3 Voltametria Cíclica (VC)

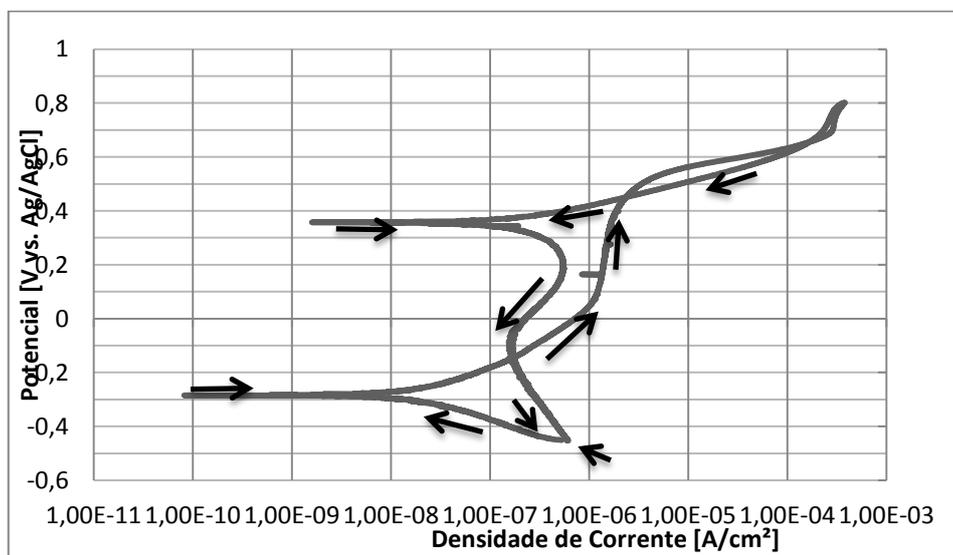
A Figura 4.4 apresenta o resultado obtido no ensaio de Voltametria Cíclica das amostras da prótese “A”. A curva apresenta um comportamento metaestável na região de passivação, o que mostra a instabilidade da camada passiva.

Figura 4.4 Voltametria Cíclica da amostra da prótese “A”, feita de aço inoxidável austenítico ASTM F138.



A Figura 4.5 apresenta o resultado obtido no ensaio de VC das amostras da prótese “B”. A curva é estável e os potenciais de repassivação ( $E_{rep}$  e  $E_{rep2}$ ) são próximos de  $E_{pite}$ .

Figura 4.5 Voltametria Cíclica da amostra da prótese “B”, feita de liga Co-Cr-Mo ASTM F75.



Os ensaios de VC mostraram que apesar das composições diferentes, as amostras apresentaram  $E_{pite}$  próximos, em torno de 510 mV. Entretanto os Potenciais de Repassivação ( $E_{rep}$  e  $E_{rep2}$ ) das amostras obtidas a partir da liga Co-Cr-Mo, prótese “B”,

foram mais nobres em relação aos das amostras obtidas a partir de aço inoxidável austenítico, prótese “A”. A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos no ensaio de Voltametria Cíclica.

Tabela 4.3 Dados obtidos nos ensaios de Voltametria Cíclica, em mV vs. Ag/AgCl.

<b>Amostra</b>	<b>Material</b>	<b>E<sub>ocp</sub></b>	<b>E<sub>corr</sub></b>	<b>E<sub>pite</sub></b>	<b>E<sub>rep</sub></b>	<b>E<sub>rep2</sub></b>
A- 3	Aço Inoxidável Austenítico	-155	-211	504	-25	0
A- 4	Aço Inoxidável Austenítico	-140	-205	512	-67	-16
B- 1	Liga Co-Cr-Mo	-256	-285	507	356	450
B- 2	Liga Co-Cr-Mo	-338	-373	522	351	436

A Tabela 4.4 mostra alguns parâmetros utilizados para a verificação da suscetibilidade à corrosão nos materiais. Segundo CORLETT, a diferença entre o  $E_{pite}$  e  $E_{ocp}$  é uma medida mais apropriada da resistência à corrosão por pites, quanto maior esse valor, melhor a resistência. Quanto maior a diferença entre  $E_{pite}$  e  $E_{corr}$  menor a probabilidade de haver formação de pites e menos provável seu surgimento, quando menor a Região de Histerese, ou seja, a diferença entre  $E_{pite}$  e  $E_{rep}$ , mais fácil será a repassivação (DE ARAÚJO, 1999). Na oxidável austenítico.

Tabela é possível observar que a maior diferença nos parâmetros entre os materiais está na Região de Histerese. Isso indica que a liga Co-Cr-Mo tem mais facilidade em se repassar do que o aço inoxidável austenítico.

Tabela 4.4 Análise dos resultados obtidos através do ensaio de Voltametria Cíclica em mV vs. Ag/AgCl.

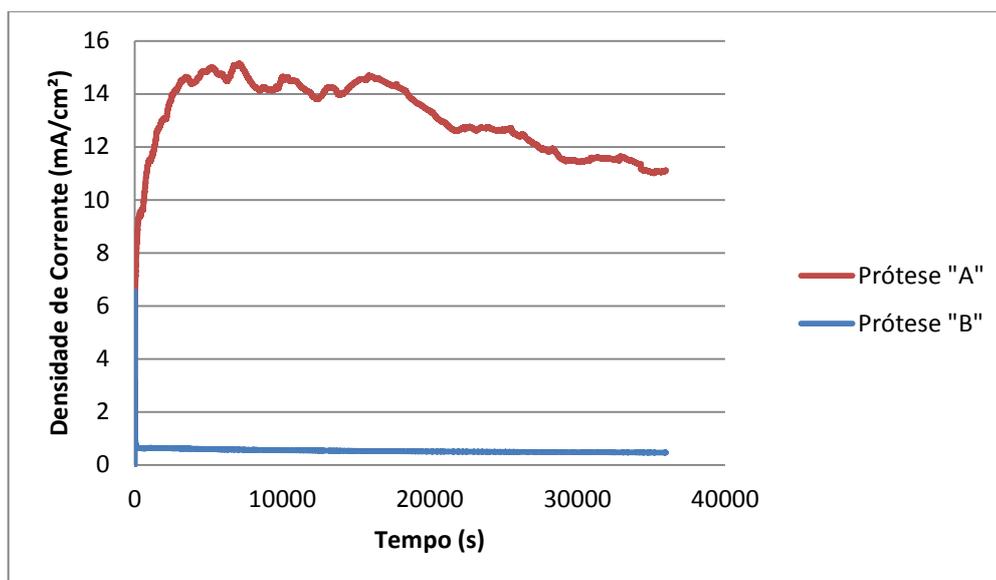
<b>Amostra</b>	<b>Material</b>	<b><math>E_{\text{pite}} - E_{\text{ocp}}</math></b>	<b><math>E_{\text{pite}} - E_{\text{corr}}</math></b>	<b>Região de Histerese; <math>E_{\text{pite}} - E_{\text{rep}}</math></b>
<b>A- 3</b>	Aço Inoxidável Austenítico	659	715	529
<b>A- 4</b>	Aço Inoxidável Austenítico	652	717	579
<b>B- 1</b>	Liga Co-Cr-Mo	763	792	151
<b>B- 2</b>	Liga Co-Cr-Mo	860	895	171

#### 4.4 Cronoamperometria (CA)

Na CA foi utilizado o potencial mais agressivo possível no corpo humano: 800 mV vs. SCE, sugerido pela norma ASTM F2129-08, pelo tempo de 1 hora.

A Figura 4.6 mostra o comportamento do Aço Inoxidável Austenítico, obtido da prótese “A” em vermelho, e o comportamento da liga Co-Cr-Mo, obtido da prótese “B” em azul, durante a CA. Para a amostra da prótese “A” é observado um aumento rápido de corrente, seguido por estabilização e um leve decaimento. A densidade de corrente nesse ensaio chegou à 15,142 mA/cm<sup>2</sup>. O comportamento do aço indica crescimento rápido dos pites após a sua nucleação. Para a liga Co-Cr-Mo, a corrente decai rapidamente, atingindo um patamar de 0,579 mA/cm<sup>2</sup> e se estabilizando. Isso demonstra o comportamento transpassivo da liga em questão nesse potencial.

Figura 4.6 Resultado da Cronoamperometria.

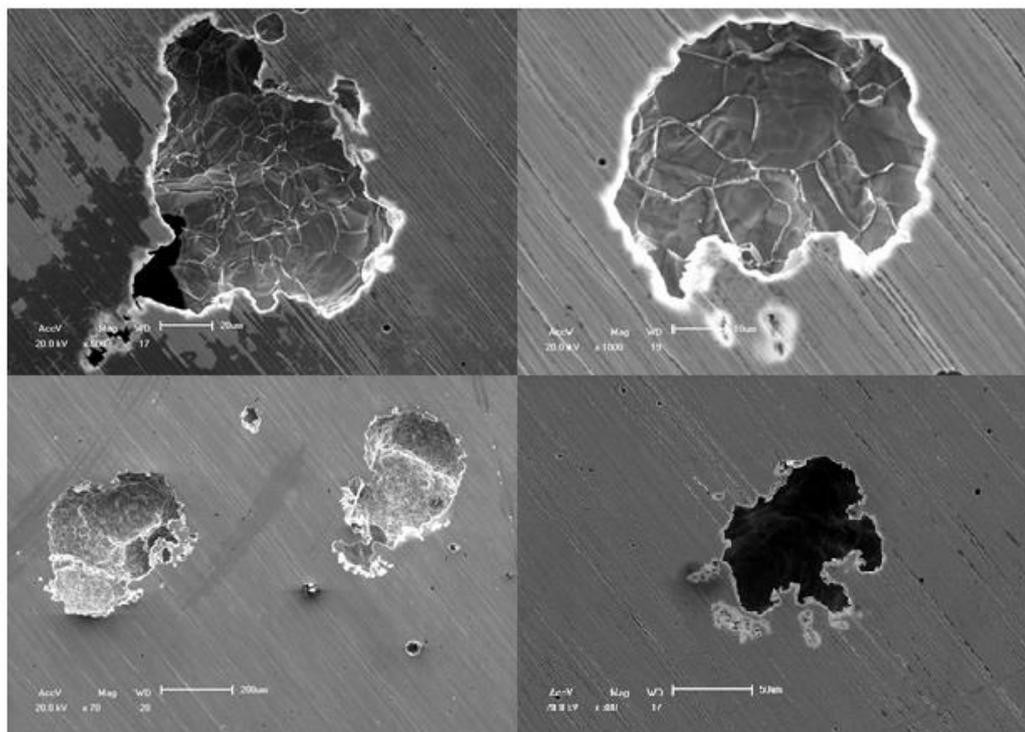


Após o ensaio foi possível notar intensa dissolução da amostra de aço inoxidável austenítico da prótese “A” e formação de pites profundos, enquanto a amostra da prótese “B” teve a formação aparente de um óxido de coloração amarelada na superfície, sem a presença de pites.

#### 4.5 Análise por MEV e EDS

As análises por MEV mostraram os pites formados após o ensaio de CA no aço inoxidável austenítico, os pites formados foram profundos, de geometria irregular e dispersos na matriz. A geometria dos pites formados está evidenciada na Figura 4.7.

Figura 4.7 Imagens de MEV dos pites formados no Aço Inoxidável Austenítico.



A comparação entre a análise de EDS obtida na matriz (Figura 4.8) e nos pites (Figura 4.9) revela que os pites possuem O que não está presente na matriz.

Figura 4.8 Análise de EDS na matriz da amostra da prótese "A".

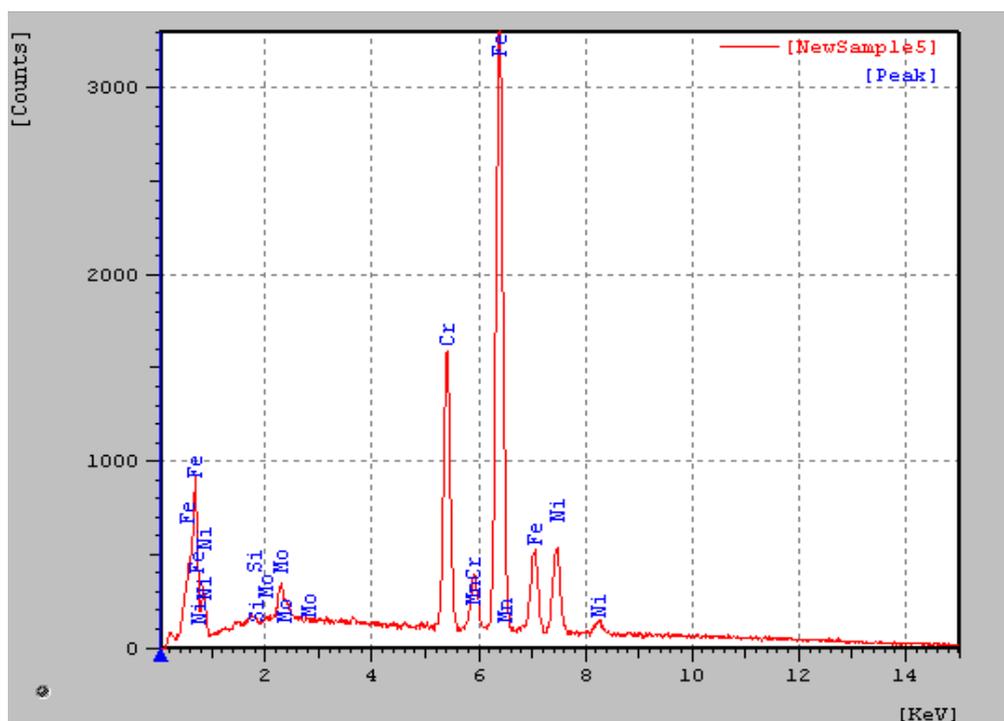
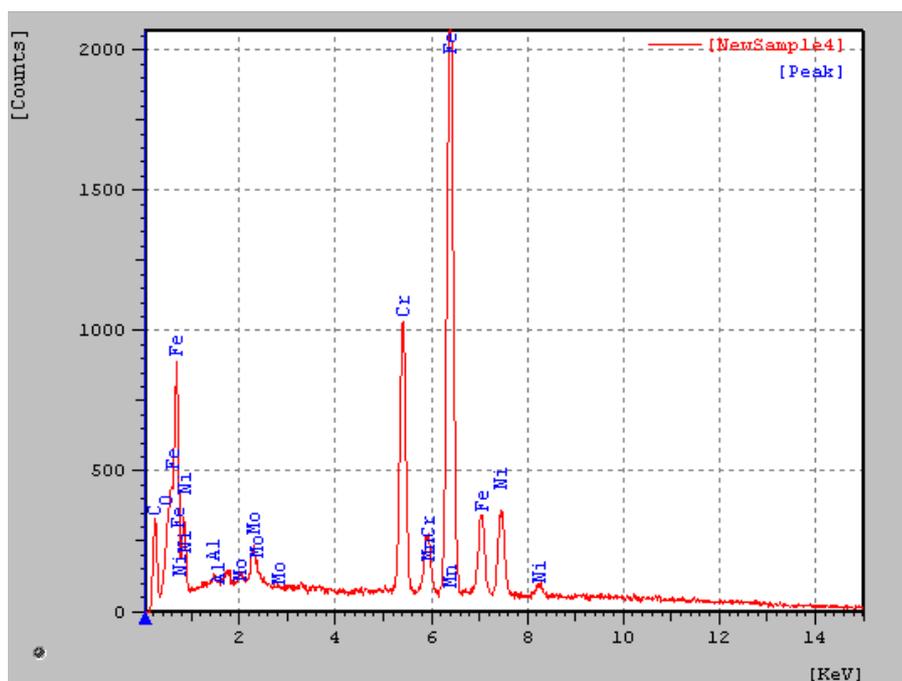
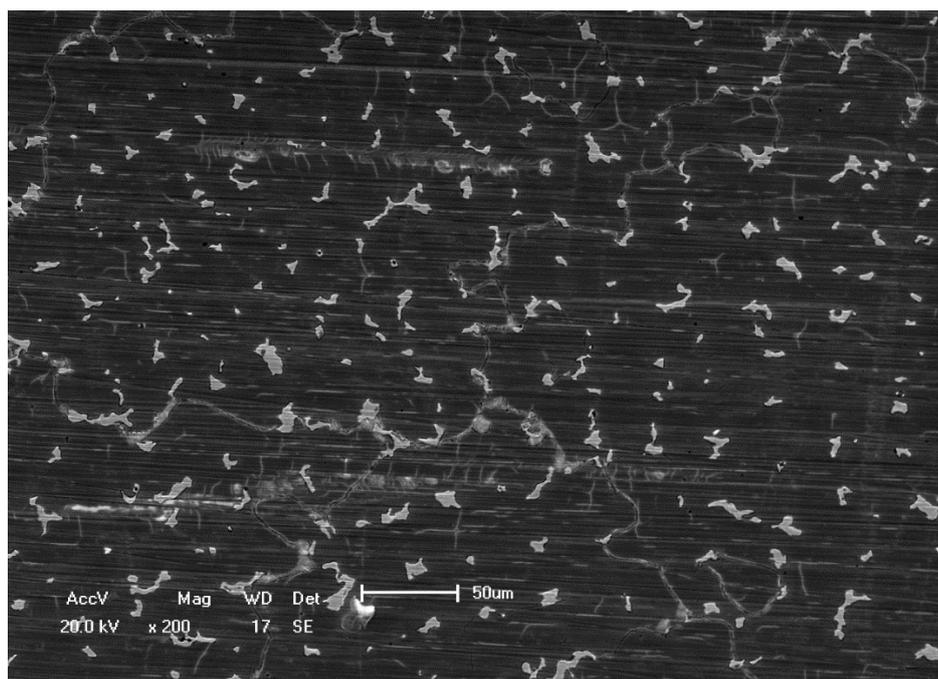


Figura 4.9 Análise de EDS em pite formado na amostra da prótese "A".



Na liga Co-Cr-Mo, não foram observados pites, porém observou-se corrosão intergranular, conferindo uma imagem com padrão semelhante às micrografias feitas do material, evidenciado na Figura 4.10.

Figura 4.10 Imagens de MEV da superfície liga Co-Cr-Mo.



A análise de EDS foi feita na matriz (Figura 4.11) nos carbonetos (Figura 4.12) e numa área não exposta ao meio (Figura 4.13) da amostra obtida através da prótese “B” de liga Co-Cr-Mo. É possível concluir que ao contrário da área não exposta ao meio, tanto a matriz, quanto os carbonetos apresentaram íons K, P e Na. Esses íons estavam na solução PBS, usada como eletrólito, e foram incorporados ao óxido que se formou no metal, evidenciando o caráter misto do óxido formado.

Figura 4.11 Análise de EDS na matriz da liga Co-Cr-Mo após a Cronoamperometria.

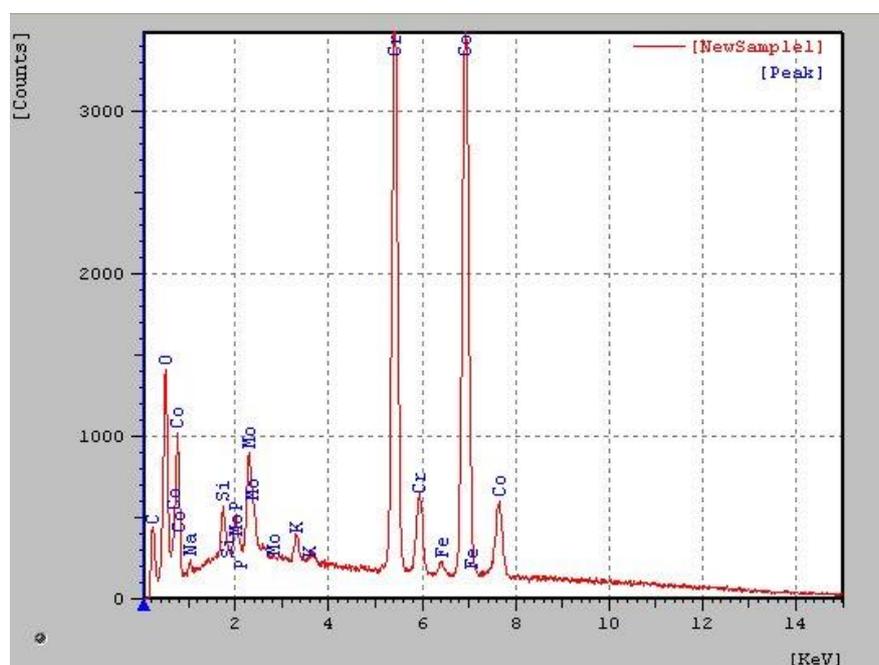


Figura 4.12 Análise de EDS nos carbonetos da liga Co-Cr-Mo após a Cronoamperometria.

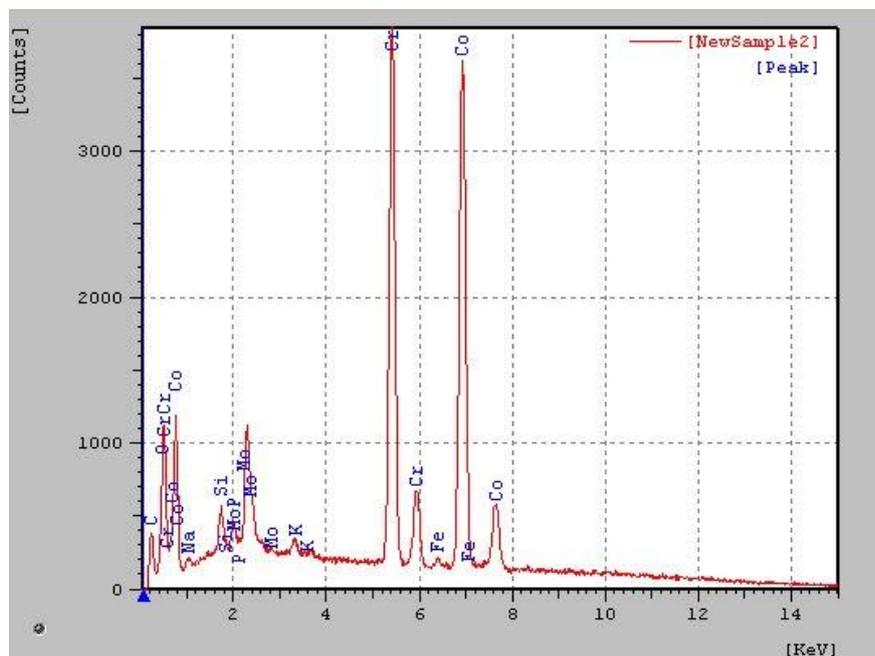
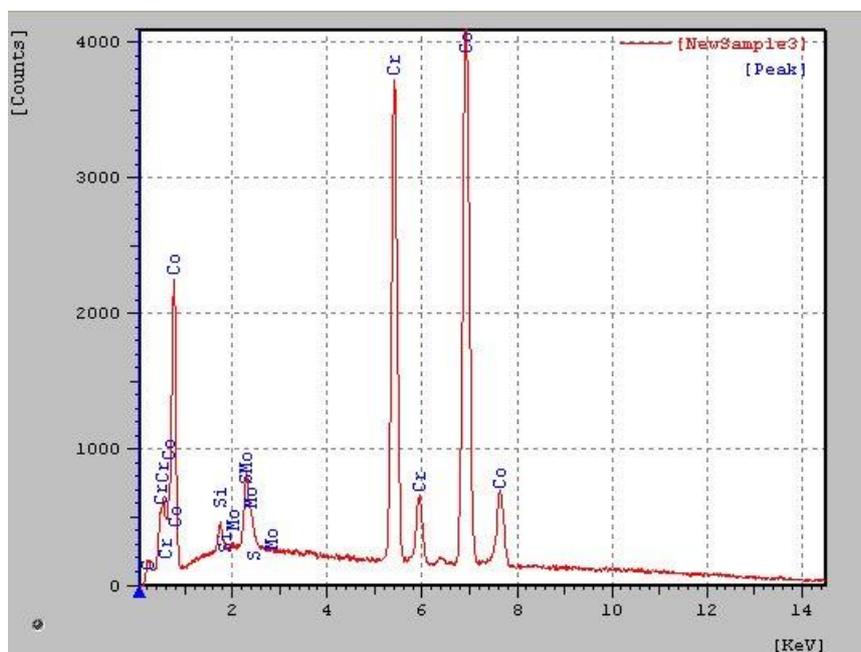


Figura 4.13 Análise de EDS na região não exposta ao meio da liga Co-Cr-Mo.



## 5.0 CONCLUSÕES

Apesar dos dois materiais analisados demonstrarem valores de  $E_{\text{pite}}$  em torno de 510 mV, foi possível notar que o Aço Inoxidável Austenítico analisado apresentou densidade de corrente no ensaio de Cronoamperometria 15mA/cm<sup>2</sup> mais alta que a liga Co-Cr-Mo, indicando rápido crescimento dos pites, e valores de  $E_{\text{rep}}$  cerca de 400mV menos nobres que a liga Co-Cr-Mo, mostrando a maior facilidade de repassivação da liga Co-Cr-Mo.

Sob as condições ensaiadas em comparação com a liga Co-Cr-Mo, o aço inoxidável austenítico apresentou maior suscetibilidade à corrosão localizada, maior número de pites e também maior dissolução. A composição química fora do especificado, como demonstrado pela análise química, pode ter influenciado na resistência à corrosão localizada da amostra de Aço Inoxidável Austenítico

A liga Co-Cr-Mo apresentou valores de  $E_{\text{rep}}$  em torno de 350 mV e criou um óxido de caráter misto com os eletrólitos da solução PBS.

Os testes realizados mostraram que a determinação do  $E_{\text{pite}}$  é insuficiente para chegar-se a conclusões sobre as propriedades contra a corrosão localizada do material no meio corpóreo, sendo que outros parâmetros como o  $E_{\text{rep}}$  e a densidade de corrente no ensaio de Cronoamperometria foram cruciais para a avaliação da suscetibilidade à corrosão localizada dos materiais nessas condições.

## 6.0 REFERÊNCIAS

- ASTM International. ASTM F75-12: Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants. West Conshohocken, 2012.*
- ASTM International. ASTM F138-13a: Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants. West Conshohocken, 2013.*
- ASTM International. ASTM F2129-08: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. West Conshohocken, 2008.*
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR ISO 5832-1:2008: Características e métodos de ensaio para aços inoxidáveis conformados para uso na fabricação de implantes cirúrgicos. São Paulo, 2008.*
- AZEVEDO, C.; E. JÚNIOR. Análise de falhas de implantes no Brasil: a necessidade de uma regulamentação adequada. Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro, 1347-1358, 2002.*
- CAMPBELL, J. Castings: The new metallurgy of cast metals. 2 ed. Oxford: Elsevier Science & Technology. Oxford, 2003.*
- CORLETT, Nigel. Corrosion Testing & Performance of Materials for Implantable Medical Devices. York: White Rose Health Innovation Partnership, 2008.*
- DE ARAÚJO, Carlos Roberto. Estudo do Comportamento Anódico do Aço Inoxidável ABNT 304 com Filme de Interferência, em NaCl 3,5% e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O 6% pv. 1999. Dissertação de Mestrado. UFMG, Belo Horizonte, 1999.*
- BUSS, G.A.M.; DONATH, K.S.; VICENTE, M.G. Utilização de aços inoxidáveis em implantes. BIT - Boletim Informativo de Tecnovigilância, Brasília, 2011.*
- GAO, Xiang, et al. Dermatitis Associated With Chromium Following Total Knee Arthroplasty. The Journal of Arthroplasty, [S.l.], v. 26, n. 4, Jun.2011.*
- GEMELLI, Enori. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. São Paulo: LTC, 2001.*
- GENTIL, Vicente. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 1996.*
- GIACCHI, J. V., et al. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. Materials Characterization, New York, v.62, n.1, 53-61, Jan. 2011.*
- GOMES, Luís Sérgio Marcelino. Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição. São Paulo: O Atheneu, 2010.*

- GRANCHI, Donatella, et al. Sensitivity to implant materials in patients with total knee arthroplasties. *Biomaterials*, [S.l.], v.29, n.10, 1494-1500, Apr. 2008.
- KWIETNIEWSKI, C.; KISS, F. *Metalografia e Tratamentos Térmicos de Aços e Ferros Fundidos*. Porto Alegre: UFRGS, 2009.
- MCKEE, G. K.; WATSON-FARRAR, R. J. Replacement of arthritic hips by McKee-Farrar prosthesis. *J. Bone Joint Surgery*, London, v. 2, n. 48, 245-59, Maio 1966.
- NAVARRO, M., et al. Biomaterials in Orthopaedics. *Journal of the Royal Society Interface*, London, v. 27, n.5, 1137-1158, Out. 2008.
- NIKI, Yasuo, et al. Screening for symptomatic metal sensitivity: a prospective study of 92 patients undergoing total knee arthroplasty. *Biomaterials*, [S.l.], v. 26, n.9, 1019-1026, Mar. 2005.
- OPRIS, C. D., et al. Development of Stellite alloy composites with sintering/HIPing technique for wear-resistant application. *Materials & Design*, [S.l.], v. 28, n. 2, 581-591, Dez. 2007.
- PARDO, A., et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, [S.l.], v. 50, n. 6, 1796-1806, Jun. 2008.
- PEREZ, Nestor. *Eletrochemistry and Corrosion Science*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- PUNT, I. M., et al. Complications and reoperations of the SB Charité lumbar disc prosthesis: experience in 75 patients. *Europe Spine Journal*, [S.l.], v. 17, n. 1, 36-43, Jan. 2008.
- RAMÍREZ-VIDAURRI, L. E., et al. Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F75 alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, [S.l.], v. 209, n. 4, 1681-1687, Fev. 2009.
- WOLYNEC, Stephan. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: EdUSP, 2003.