

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO BIOCMPÓSITO  
METAL – CERÂMICO AÇO INOX 316L E  $\beta$  -TCP**

**MÔNICA HUGUENIN DE ARAUJO FARIA**

**Itajubá, Novembro de 2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE MATERIAIS - MESTRADO PROFISSIONAL**

**MÔNICA HUGUENIN DE ARAUJO FARIA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO BIOCAMPÓSITO  
METAL – CERÂMICO AÇO INOX 316L E  $\beta$  -TCP**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em ENGENHARIA DE MATERIAIS – MESTRADO PROFISSIONAL.

Área de Concentração: Desenvolvimento, processamento e caracterização de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gilbert Silva

**Itajubá**

**2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**MÔNICA HUGUENIN DE ARAUJO FARIA**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO BIOCMPÓSITO  
METAL – CERÂMICO AÇO INOX 316L E  $\beta$  -TCP**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 23 de novembro de 2013, conferindo ao autor o título de ***Mestre em Engenharia de Materiais – Mestrado Profissional***.

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Gilbert Silva (Orientador)

Prof. Dr. Rosinei Batista Ribeiro

Prof<sup>a</sup>. Dra. Márcia Regina Baldissera Rodrigues

Prof. Dr. Glauco José Rodrigues de Azevedo

Itajubá, 2013



## **Publicações geradas durante o desenvolvimento desta dissertação**

FARIA, M. H. A.; SILVA, G. **Avanços na tecnologia de biocerâmicas em implantes**. In: IX Encontro de iniciação científica e VII Mostra de Pós-graduação, 2012, FATEA, Lorena. IX Encontro de iniciação científica e VII Mostra de Pós-graduação, 2012. v. 1. p. 1-2.

FARIA, M. H. A.; SILVA, G.; LAMAS, W. Q. **Estudo da Necessidade de Desenvolvimento de Materiais para Implantes Ósseos de Baixo Custo Econômico**. In: International Congress on University Industry Cooperation The 4th International Congress on University Industry Cooperation, 2012, Taubaté. UNINDU 2012 - Taubaté - December 5th through 7th, 2012 - ISBN 978-85-62326-96-7, 2012.

FARIA, M.H.A; COPEIRO, R.S.; SOUZA, D.G.B.; SILVA,G. **Evaluation of elastic modulus of Inox 316L/ $\beta$ -TCP metal ceramic biocomposite**, 2013, Campos do Jordão, XII Brazilian Materials Research Society Meeting.

FARIA, M.H.A; COPEIRO, R.S.; SOUZA, D.G.B.; SILVA,G. **Uso da metalurgia do pó para produção de biocompósito de aço 316L e Beta tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP)**, 2013, Bragança Paulista, 4º Congresso Científico da SEana Nacional de Ciência e Tecnologia do IFSP.

FARIA, M.H.A; COPEIRO, R.S.; SOUZA, D.G.B.; SILVA,G. **Produção de biocompósito aço 316L/beta tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) por moagem de alta energia**. **Revista Matéria** (em análise), 2013.

# Dedicatória

*A meu esposo André  
e a minha filha Beatriz.*

## Agradecimentos

A Deus por ter me dado forças nos momentos de dificuldade e pela proteção durante as viagens até Itajubá.

Não tenho palavras pra agradecer tua bondade. Dia após dia me cercas com fidelidade. Nunca me deixes esquecer que tudo o que tenho, tudo o que sou e o que vier a ser vem de Ti Senhor [...] *Diante do Trono*

Ao meu esposo e à minha filha, André e Bia, pelo incentivo e por terem cedido momentos preciosos de convivência familiar.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Gilbert Silva pelo ensino, dedicação, paciência e amizade.

Aos amigos Angelo de Souza, Daniel de Assis Amâncio, Jonas Mendes, Marcos Cirilo dos Santos e João Augusto Martins Almeida pela colaboração durante os ensaios.

Aos colegas do mestrado pelo companheirismo e ajuda durante o curso, especialmente aos colegas Fernando, César, Wellington e Rayana.

Ao Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, pela iniciativa de oferecer um curso de mestrado **profissional**, o qual tem possibilitado a capacitação acadêmica de diversos estudantes-trabalhadores.

Às bibliotecárias da UNIFEI pelo apoio com os empréstimos de livros.

Ao Instituto Federal de São Paulo pelo *Programa de Incentivo à Auto-Capacitação*.

Aos Professores do Instituto Federal de São Paulo pelo apoio: Ana, Chico, Sidney, João Moro e Renato pelo incentivo e apoio.

Às bibliotecárias do Instituto Federal de São Paulo Fabiana, Mayara e Adriana pelo apoio com os empréstimos de livros.

*“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de Deus. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de Deus, e a mais notável.” Galileu Galilei*

## Resumo

*Faria, M.H.A. (2013), Produção e Caracterização Microestrutural do Biocompósito Metal – Cerâmico Aço Inox 316L e  $\beta$ -TCP, Itajubá - MG, 106p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – Mestrado profissional) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.*

A osteoporose é uma doença que tem atingido cada vez mais um número maior de pacientes. Dentre as consequências desta doença, destacam-se as fraturas de quadril, cujo tratamento é cirúrgico - artroplastia total de quadril, cirurgia na qual o paciente recebe um implante ortopédico. O aumento do número de pacientes submetidos a esta cirurgia produz um impacto financeiro nos sistemas de saúde, pois os implantes ortopédicos são produzidos com materiais de alto custo. Este fato motiva a busca por materiais de menor custo e que agreguem as características de um material biocompatível às propriedades mecânicas necessárias para suportar os esforços aos quais as próteses de quadril são submetidas. O objetivo deste trabalho foi a produção de um biocompósito metal cerâmico que favoreça a integração óssea, que possua características mecânicas adequadas e que seja de baixo custo. Para a obtenção deste biocompósito utilizou-se a técnica de metalurgia do pó com moagem de alta energia para a produção de um biocompósito de beta tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) e aço inox austenítico AISI 316L. Foi realizado um estudo do efeito do tempo de moagem sobre a morfologia dos pós precursores e da influência do aumento da quantidade percentual de  $\beta$ -TCP na composição por meio da avaliação da distribuição das fases no corpo de prova sinterizado por intermédio das análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Foi determinado a densidade (a verde e após a sinterização) e a porosidade a fim de caracterizar a microestrutura do biocompósito produzido. Tendo se percebido que o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP tem significativa influência nas alterações ocorridas na microestrutura do biocompósito  $\beta$ -TCP/aço inox 316L.

### ***Palavras-chave***

Microestrutura. Beta Tricálcio Fosfato.  $\beta$ -TCP. Aço Inox Austenítico AISI 316L. Moagem de alta energia. Metalurgia do Pó. Biomateriais.

## ABSTRACT

*FARIA, Monica H.A. (2013). Production and Microstructural Characterization of Biocomposite Metal-Ceramic Stainless Steel 316L and  $\beta$ -TCP, Itajubá – MG, 106p. Master Dissertation (MSc in Materials Engineering - Professional Master) – Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.*

Osteoporosis is a disease that has affected a significantly larger number of patients. Among the main problems this disease may lead to are the hip fractures, whose treatment is surgical – a hip arthroplasty, in which the patient receives an orthopedic implant. The increase in the number of patients undergoing such a surgery has a financial impact on the healthcare system, as orthopedic implants are produced with high-cost materials. Such a fact motivates the search for lower-cost materials that could add the characteristics of a biocompatible material to the necessary mechanical properties in order to withstand the stress the hip prostheses suffer. The aim of this work was the production of a biocomposite metal-ceramic that could help to achieve osseointegration, with adequate mechanical characteristics and at a low cost. To obtain such a biocomposite, we used the powder metallurgy process with high-energy ball milling for the production of a biocomposite of beta-tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) and austenitic stainless steel AISI 316L. We carried a study of the effect of the milling time on the morphology of the precursor powders as well as the effect of increasing the percentage amount of  $\beta$  - TCP in the composition, by assessing the distribution of the phases in the specimen sintered by means of optical microscopy analysis and scanning electron microscopy. We then determined the density (the green one and the one after sintering) and the porosity to characterize the microstructure of the manufactured biocomposite. Thus, we noticed that the rise in the amount of  $\beta$ -TCP has a significant influence on perceived changes in the microstructure of the biocomposite  $\beta$ -TCP/ stainless steel 316L.

**Keywords:**

Microstructure. Beta-Tricalcium Phosphate ( $\beta$ -TCP). Austenitic Stainless Steel AISI 316L, High Energy Ball Milling. Powder Metallurgy. Biomaterials.

# SUMÁRIO

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| SUMÁRIO.....                                                 | 8  |
| LISTA DE FIGURAS.....                                        | 11 |
| LISTA DE TABELAS.....                                        | 16 |
| INTRODUÇÃO.....                                              | 19 |
| 1.1. Considerações Iniciais.....                             | 19 |
| 1.2. Motivação e Justificativas para o Trabalho.....         | 21 |
| 1.3. Objetivos.....                                          | 22 |
| 1.4. Estrutura da Dissertação.....                           | 23 |
| CAPÍTULO 2.....                                              | 24 |
| REVISÃO DA LITERATURA.....                                   | 24 |
| 2.1. Gastos atuais com implantes ortopédicos.....            | 24 |
| 2.2. Biomateriais.....                                       | 26 |
| 2.2.1. Biomateriais metálicos.....                           | 27 |
| 2.2.2. Biomateriais cerâmicos.....                           | 29 |
| 2.2.3. Compósitos.....                                       | 31 |
| 2.3. Metalurgia do Pó.....                                   | 33 |
| 2.3.1. Produção do pó.....                                   | 35 |
| 2.3.2. Moagem de Alta Energia.....                           | 36 |
| 2.3.2.1. Moinho Spex.....                                    | 36 |
| 2.3.2.2. Moinho Atritor.....                                 | 36 |
| 2.3.2.3. Moinho Planetário.....                              | 37 |
| 2.3.3. Compactação.....                                      | 39 |
| 2.3.4. A sinterização.....                                   | 40 |
| CAPÍTULO 3.....                                              | 44 |
| MATERIAS E MÉTODOS.....                                      | 44 |
| 3.1. Material Precursor.....                                 | 44 |
| 3.1.1. Características originais do pó de aço inox 316L..... | 44 |
| 3.1.2. Características originais do pó de aço inox 316L..... | 45 |

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.2. Caracterização do Material Precursor.....                                                          | 45 |
| 3.2.1. Difração de raios X (DRX).....                                                                   | 45 |
| 3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....                                                   | 46 |
| 3.3. Preparo das Amostras.....                                                                          | 46 |
| 3.3.1. Composição das amostras.....                                                                     | 46 |
| 3.3.2. Moagem do material precursor.....                                                                | 47 |
| 3.3.3. Preparo dos corpos de prova.....                                                                 | 47 |
| 3.3.4. Medida da densidade do corpo de prova a verde.....                                               | 48 |
| 3.3.5. Sinterização dos corpos de prova.....                                                            | 48 |
| 3.4. Caracterização do Material Sinterizado.....                                                        | 49 |
| 3.4.1. Densidade Aparente.....                                                                          | 49 |
| 3.4.2. Preparação metalográfica para caracterização via análise de imagens.....                         | 50 |
| 3.4.2.1 Embutimento.....                                                                                | 50 |
| 3.4.2.2 Lixamento e polimento.....                                                                      | 50 |
| 3.4.3. Caracterização do Material Sinterizado.....                                                      | 50 |
| 3.4.3.1. Microscopia Óptica.....                                                                        | 50 |
| 3.4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....                                                       | 51 |
| CAPÍTULO 4.....                                                                                         | 52 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                                                             | 52 |
| 4.1. Caracterização do Material Precursor.....                                                          | 52 |
| 4.1.1 Caracterização do pó de $\beta$ -TCP.....                                                         | 52 |
| 4.1.2. Caracterização do pó de aço inox 316L.....                                                       | 54 |
| 4.1.3. Avaliação do efeito do tempo de moagem em na morfologia dos pós<br>precursores.....              | 55 |
| 4.1.3.1. Análise da morfologia da composição composta por 5% de $\beta$ -TCP e 95%<br>de aço 316L.....  | 56 |
| 4.1.3.2. Análise da morfologia da composição composta por 10% de $\beta$ -TCP e<br>90% de aço 316L..... | 61 |
| 4.1.3.3 Análise da morfologia da composição composta por 15% de $\beta$ -TCP e 85%<br>de aço 316L.....  | 66 |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.3.4. Análise da morfologia da composição composta por 20% de $\beta$ -TCP e 80% de aço 316L.....                 | 71 |
| 4.1.3.5. Comparação das mudanças microestruturais em todas as composições e aumento do tempo de moagem.....          | 76 |
| 4.2. Caracterização do Material Compactado.....                                                                      | 78 |
| 4.2.1. Densidade a verde.....                                                                                        | 78 |
| 4.3. Caracterização do Material Sinterizado.....                                                                     | 79 |
| 4.3.1. Caracterização por análise de imagens.....                                                                    | 79 |
| 4.3.1.1. Microscopia Óptica.....                                                                                     | 79 |
| 4.3.1.1.1. Análise da microestrutura da composição 5% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                               | 80 |
| 4.3.1.1.2. Análise da microestrutura da composição 10% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                              | 81 |
| 4.3.1.1.3. Análise da microestrutura da composição 15% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                              | 82 |
| 4.3.1.1.4. Análise da microestrutura da composição 20% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                              | 83 |
| 4.3.1.1.5. Comparação da evolução da microestrutura das composições com o aumento da quantidade de $\beta$ -TCP..... | 84 |
| 4.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura modo SE e ERE das amostras sinterizadas..                               | 85 |
| 4.3.1.2.1. Análise da microestrutura da composição 5% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                               | 85 |
| 4.3.1.2.2. Análise da microestrutura da composição 10% de $\beta$ -TCP. sinterizada.....                             | 87 |
| 4.3.1.2.3. Análise da microestrutura da composição 15% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                              | 88 |
| 4.3.1.2.4. Análise da microestrutura da composição 20% de $\beta$ -TCP sinterizada.....                              | 89 |
| 4.3.1.2.5. Comparação da variação da microestrutura das composições com o aumento da quantidade de $\beta$ -TCP..... | 90 |
| 4.3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura modo EDS.....                                                           | 91 |
| 4.3.1.3.1. Análise da composição atômica da liga 5% de $\beta$ -TCP.....                                             | 91 |
| 4.3.1.3.2. Comparação análise da composição atômica das composições de $\beta$ -TCP.....                             | 94 |
| 4.3.2. Caracterização por Análises Físicas.....                                                                      | 95 |
| 4.3.2.1.1. Porosidade.....                                                                                           | 95 |
| 4.3.2.1.2. Densidade aparente.....                                                                                   | 96 |
| CAPÍTULO 5.....                                                                                                      | 98 |
| CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PROXIMOS TRABALHOS.....                                                                  | 98 |

|                                                |     |
|------------------------------------------------|-----|
| 5.1. Conclusões.....                           | 98  |
| 5.2. Sugestões para os próximos trabalhos..... | 100 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                | 101 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Peças fabricadas por metalurgia do pó.....                                                    | 33 |
| Figura 2: Etapas da metalurgia do pó.....                                                               | 34 |
| Figura 3: Produção de pós por atomização.....                                                           | 35 |
| Figura 4: Morfologia das partículas após o processo de moagem.....                                      | 35 |
| Figura 5: Moinho Spex.....                                                                              | 36 |
| Figura 6: Moinho Atritor e o interior do vaso de moagem.....                                            | 37 |
| Figura 7: Esquema representando o movimento de rotação e translação do tambor do moinho planetário..... | 37 |
| Figura 8: Princípio de funcionamento de moinhos planetários.....                                        | 38 |
| Figura 9: Colisão bola-pó-bola de mistura de pó durante a moagem de alta energia                        | 38 |
| Figura 10: Efeito do impacto das bolas do moinho nas partículas frágeis e dúcteis                       | 38 |
| Figura 11: Distribuição das partículas durante o processo de moagem.....                                | 39 |
| Figura 12: Compactação de corpo de prova.....                                                           | 40 |
| Figura 13: Etapas da sinterização.....                                                                  | 41 |
| Figura 14: Sinterização de sólidos.....                                                                 | 42 |
| Figura 15: Difrátômetro de raios X (goniômetro, torre e detector).....                                  | 45 |
| Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura.....                                                     | 46 |
| Figura 17: Balança para pesagem dos pós.....                                                            | 46 |
| Figura 18. Jarros e moinho planetário de alta energia.....                                              | 47 |
| Figura 19: Prensa uniaxial com capacidade de 10T.....                                                   | 47 |
| Figura 20: Forno utilizado para sinterização.....                                                       | 48 |
| Figura 21: Balança utilizada para a determinação da densidade aparente.....                             | 49 |
| Figura 22: Embutidora e amostra embutida.....                                                           | 50 |
| Figura 23: Lixadeira automática e Politriz.....                                                         | 50 |
| Figura 24: Niveladora e microscópio óptico.....                                                         | 51 |
| Figura 25: Microscópio eletrônico de varredura.....                                                     | 51 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 26: Fotomicrografia do tamanho e forma das partículas do pó de $\beta$ -TCP.<br>Obtida por MEV no modo SE.....              | 53 |
| Figura 27: Difratoograma de raios RX do $\beta$ -TCP.....                                                                          | 53 |
| Figura 28: Fotomicrografia do pó de aço, obtida por MEV no modo<br>SE.....                                                         | 54 |
| Figura 29: Difratoograma de RX do aço 316L.....                                                                                    | 54 |
| Figura 30: Fotomicrografia da composição 5% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE. Tempo de moagem de 2 horas.....   | 56 |
| Figura 31: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 30. Visualização do<br>recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 56 |
| Figura 32: Fotomicrografia da composição 5% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE. Tempo de moagem de 5 horas.....   | 57 |
| Figura 33: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 32. Visualização do<br>recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 57 |
| Figura 34: Fotomicrografia da composição 5% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE. Tempo de moagem de 10 horas.....  | 58 |
| Figura 35: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 34. Visualização do<br>recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 58 |
| Figura 36: Comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da<br>composição 5% de pó de $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE.....  | 60 |
| Figura 37: Fotomicrografia da composição 10% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE. Tempo de moagem de 2 horas.....  | 61 |
| Figura 38: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 37. Visualização do<br>recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 61 |
| Figura 39: Fotomicrografia da composição 10% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE Tempo de moagem de 5 horas.....   | 62 |
| Figura 40: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 39. Visualização do<br>recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 62 |
| Figura 41: Fotomicrografia da composição 10% de pó de $\beta$ -TCP obtida por MEV<br>no modo ERE. Tempo de moagem de 10 horas..... | 63 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 42: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 41. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 63 |
| Figura 43: Comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 10% de pó de $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE..... | 65 |
| Figura 44: Fotomicrografia da composição 15% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 2 horas.....     | 66 |
| Figura 45: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 44. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 66 |
| Figura 46: Fotomicrografia da composição 15% de pó de $\beta$ -TCP. Tempo de moagem de 5 horas. Obtida por MEV Modo ERE.....    | 67 |
| Figura 47: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 46. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 67 |
| Figura 48: Fotomicrografia da composição 15% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 10 horas.....    | 68 |
| Figura 49: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 47. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 68 |
| Figura 50: Comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 15% de pó de $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE..... | 70 |
| Figura 51: Fotomicrografia da composição 20% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 2 horas.....     | 71 |
| Figura 52: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 51. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 71 |
| Figura 53: Fotomicrografia da composição 20% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 5 horas.....     | 72 |
| Figura 54: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 53. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 72 |
| Figura 55: Fotomicrografia da composição 20% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 10 horas.....    | 73 |
| Figura 56: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 55. Visualização do recobrimento de $\beta$ -TCP na matriz.....              | 73 |

|                                                                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 57: Fotomicrografia da comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 20% de pó de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE.....                                                 | 75 |
| Figura 58: Fotomicrografia da comparação da evolução da morfologia da composições de 5%, 10%, 15% e 20% de pó de $\beta$ -TCP em matriz com a variação do tempo de moagem de 2 horas, 5 horas e 10 horas..... | 77 |
| Figura 59: Variação da densidade com a variação da composição. Valores de densidade em ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).....                                                                                        | 78 |
| Figura 60: Fotomicrografia da composição $\beta$ -TCP 5%. Obtida por MO.....                                                                                                                                  | 80 |
| Figura 61: Fotomicrografia com separação de fases da composição $\beta$ -TCP 5%. Obtida por MO.....                                                                                                           | 80 |
| Figura 62: Fotomicrografia da composição $\beta$ -TCP 10%. Obtida por MO.....                                                                                                                                 | 81 |
| Figura 63: Fotomicrografia com separação de fases da composição $\beta$ -TCP 10%. Obtida por MO.....                                                                                                          | 81 |
| Figura 64: Fotomicrografia da composição $\beta$ -TCP 15%. Obtida por MO.....                                                                                                                                 | 82 |
| Figura 65: Fotomicrografia com separação de fases da composição $\beta$ -TCP 15%. Obtida por MO.....                                                                                                          | 82 |
| Figura 66: Fotomicrografia da composição $\beta$ -TCP 20%. Obtida por MO.....                                                                                                                                 | 83 |
| Figura 67: Fotomicrografia com separação de fases da composição $\beta$ -TCP 20%. Obtida por MO.....                                                                                                          | 83 |
| Figura 68: Comparação da evolução da morfologia e da separação de fases das composições de 5%, 10%, 15% e 20% de $\beta$ -TCP.....                                                                            | 84 |
| Figura 69: Fotomicrografia da composição de 5% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo SE.....                                                                                                                | 85 |
| Figura 70: Fotomicrografia da composição de 5% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE.....                                                                                                               | 86 |
| Figura 71: Fotomicrografia da composição de 10% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE.....                                                                                                              | 87 |
| Figura 72: Fotomicrografia da composição de 10% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE.....                                                                                                              | 87 |

|                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 73: Fotomicrografia da composição de 15% de $\beta$ -TCP Obtida por MEV no modo ERE.....                                    | 88 |
| Figura 74: Fotomicrografia da composição de 15% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo ERE.....                                   | 88 |
| Figura 75: Fotomicrografia da composição de 20% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE.....                                      | 89 |
| Figura 76: Fotomicrografia da composição de 20% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE.....                                      | 89 |
| Figura 77: Comparação da evolução da morfologia e da separação de fases das composições de 5%, 10%, 15% e 20% de $\beta$ -TCP..... | 90 |
| Figura 78: Fotomicrografia da região analisada da composição de 5% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV modo SE.....                    | 91 |
| Figura 79: Fotomicrografia da visão geral da composição atômica da liga 5% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo EDS.....        | 91 |
| Figura 80: Fotomicrografia da composição atômica da liga 5% de $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo EDS.....                       | 92 |
| Figura 81: Espectro de EDS da amostra com 5% de $\beta$ -TCP, mostrando os picos de Fe, Cr, Ni, Ca e P.....                        | 93 |
| Figura 82: Comparação da composição atômica de cada composição de $\beta$ -TCP.....                                                | 94 |
| Figura 83: Gráfico de Porosidade percentual x % $\beta$ -TCP.....                                                                  | 95 |
| Figura 84: Gráfico da densidade após a sinterização.....                                                                           | 96 |
| Figura 85: Gráfico de comparação da densidade á verde e após a sinterização.....                                                   | 97 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Comparação de biomateriais metálicos.....                                                                             | 29 |
| Tabela 2: Composição comparativa e parâmetros estruturais das fases<br>inorgânicas de tecidos humanos adultos calcificados..... | 30 |
| Tabela 3: Composição química do aço 316L.....                                                                                   | 44 |
| Tabela 4: Composição percentual em peso.....                                                                                    | 46 |
| Tabela 5: Densidade a verde das composições.....                                                                                | 78 |
| Tabela 6: Quantificação do percentual atômico na composição 5% $\beta$ -TCP.....                                                | 92 |

## **ABREVIATURAS E SIGLAS**

Al – alumínio

ASM – American Society for Metals

ASTM – American Society for Testing and Materials

Ca – cálcio

Ca/P – razão cálcio/fósforo

CGEE – Centro de gestão e estudos estratégicos

Cr – cromo

EDS – energy dispersive x-ray detector

Fe – ferro

HA - hidroxiapatita

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO – International Standardization Organization

MEV-SE – Microscopia eletrônica de varredura – modo elétron secundário

MEV-EDS – Microscopia eletrônica de varredura – modo espectroscopia por dispersão de energia de raios X

MEV-BSE – Microscopia eletrônica de varredura – modalidade elétrons retro-espalhado

Mo – molibdênio

Nb – nióbio

Ni – níquel

P – fósforo

SUS – Sistema Único de Saúde do Brasil

TCP – tricálcio fosfato

V – vanádio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\omega$  - velocidade angular da bandeja do moinho planetário

$\Omega$  - velocidade angular do tambor do moinho planetário

$\rho$  - densidade

$\rho_a$  – densidade aparente

$m$  – massa

$l$  – comprimento

$d$  - diâmetro

$V$  – volume

$\pi$  – PI

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A osteoporose é uma doença degenerativa de grande impacto econômico, pois em alguns casos o paciente necessita receber implantes ortopédicos. Pesquisas apontam que por ano ocorrem 45.000 cirurgias ortopédicas no Brasil e 275.000 nos Estados Unidos, gerando um gasto de 80 bilhões de dólares por ano em produtos médicos utilizados nestas cirurgias.

Atualmente esses implantes são fabricados de ligas de titânio, devido as suas propriedades biológicas. Entretanto, o alto valor comercial deste metal impacta diretamente no custo dos implantes.

Pesquisas têm sido desenvolvidas na busca por um material alternativo. E, o maior desafio é encontrar materiais cujas propriedades mecânicas se assemelhem às do osso e que possuam propriedades biológicas adequadas.

Neste sentido, este trabalho buscou associar as propriedades do aço inox austenítico 316L e da cerâmica  $\beta$ -tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) por meio da produção de um biocompósito utilizando a técnica da metalurgia do pó, via moagem de alta energia. Acredita-se que com o uso desta técnica o material obtido terá uma boa resistência mecânica e uma distribuição homogênea do  $\beta$ -TCP na matriz do aço inoxidável austenítico 316L.

Este trabalho faz parte do projeto de pesquisa “Preparação e caracterização de

biocompósito inox 316L/ $\beta$ -TCP obtido por moagem de alta energia visando aplicações biomédicas”, financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), tendo utilizado os equipamentos disponíveis no Laboratório de Metalurgia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFED).

## **1.2 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA O TRABALHO**

O número de casos de osteoporose tem aumentado mundialmente. Devido a isso, o SUS tem tido um gasto anual de cerca de 0,5 bilhões de reais nos tratamentos das complicações desta doença. Este gasto é devido ao uso de implantes ortopédicos, que na maioria das vezes é constituído de titânio – um metal de alto custo. Este trabalho pretende contribuir para o avanço no desenvolvimento de um biocompósito que possa vir a ser utilizados em próteses ortopédicas, dentre outras e que possua um menor custo, colaborando assim com a diminuição dos gastos com as cirurgias ortopédicas.

### 1.3 OBJETIVOS

Neste estudo buscou-se produzir e caracterizar microestruturalmente um biomaterial metal/cerâmico (Aço inox 316L /  $\beta$ -TCP) por meio da técnica de metalurgia do pó com moagem de alta energia.

Desta forma, os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Analisar o efeito do tempo de moagem de alta energia na morfologia das partículas;
- Analisar a distribuição do  $\beta$ -TCP na matriz de aço inox 316L;
- Caracterizar a difusão entre o biomaterial metal/cerâmico;
- Avaliar o efeito da sinterização na formação do biocompósito metal/cerâmico.

## **1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Inicialmente serão apresentadas as considerações iniciais, da motivação e justificativas para o trabalho e dos objetivos da pesquisa. Este trabalho foi estruturado de forma a apresentar uma revisão da literatura sobre o tema proposto; os materiais e os métodos utilizados na parte experimental da pesquisa; a discussão, análise dos resultados, apresentação das conclusões do trabalho e as sugestões para um possível aprimoramento da pesquisa no futuro.

A revisão da literatura descreve o estado da arte sobre o tema começando com o levantamento dos gastos atuais com implantes ortopédicos, seguindo para o estudo dos biomateriais e em seguida o entendimento do processo metalúrgico (metalurgia do pó).

A metodologia experimental apresenta informações sobre as características dos materiais precursores, sobre o preparo do biocompósito e ensaios realizados para proceder a caracterização microestrutural do biocompósito antes e após a sua sinterização.

Nos resultados e discussões são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios físicos e análise de imagens realizados para caracterização dos pós, dos corpos de prova a verde e após a sinterização.

E por fim, são apresentadas as conclusões gerais e as sugestões para desenvolvimento dos próximos trabalhos.

## Capítulo 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1. GASTOS ATUAIS COM IMPLANTES ORTOPÉDICOS

O Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE realizou, em 2010, um estudo para avaliar o custo operacional das cirurgias ortopédicas que necessitam de implantes totais ou parciais. Os dados desse estudo indicam que os Estados Unidos tiveram em 2007 um gasto de 80 bilhões de dólares em produtos médicos utilizados nas internações hospitalares. Sendo que desse total, 23 bilhões de dólares referem-se a gastos com implantes ortopédicos (FARIA, SILVA e LAMAS, 2012). Soares (2005) relata que no Brasil, o SUS gastou 575 milhões de reais em cirurgias ortopédicas em 2004 dos quais cerca de 145 milhões representam os gastos com implantes ortopédicos.

Espera-se que entre 2005 e 2030 haja um aumento de 137% e 607% no número total de cirurgias de revisão de quadril e joelho, respectivamente (GOMES, 2010; SCHWARTSMANN, 2012; PAIVA, 2012). Esta estimativa é alta e o impacto deste custo no orçamento do SUS será ainda maior nos próximos anos, uma vez que segundo pesquisas do IBGE haverá um aumento da população com 65 anos em cerca 3,7 vezes até 2050 (BRACCO, 2009).

Os implantes atuais são produzidos por uma diversidade de materiais. Na maioria das vezes, tem-se preferido utilizar titânio e o aço inoxidável austenítico 316L (SILVA, 2007).

Titânio e suas ligas têm sido adotados para a confecção de vários dispositivos biomédicos utilizados em implantes ortopédicos e dentários devido à relação de resistência/peso desses materiais, resistência a corrosão em meio orgânico e suas características de biocompatibilidade (CASTILHO, MARTINS, MACEDO, 2006; OLIVEIRA et al., 2007). Dentre estas aplicações, destacam-se as membranas não-reabsorvíveis e as micro-placas para reconstrução cranial e do buco-maxilo-facial, respectivamente, além das placas e dos parafusos para a osteosíntese, hastes intramedulares e próteses de quadril e de joelho.

Vários trabalhos têm mostrado a importância do desenvolvimento de novas ligas de titânio, isentas de alumínio e vanádio, para a fabricação de dispositivos biomédicos implantáveis, contendo elementos ligantes mais toleráveis, sob o ponto de vista de toxicidade (LONG, RACK, 2001). O titânio é um metal de alto custo, podendo chegar a custar até cerca de R\$ 180,00 por quilo. Já o aço inoxidável austenítico 316L, cujo custo é de até R\$ 16,00 por quilo tem se tornado uma alternativa, uma vez que o custo desse material pode ser de até dez vezes inferior ao valor do titânio (MME, 2010; FARIA, SILVA e LAMAS 2012).

## 2.2. BIOMATERIAIS

Os implantes são realizados com o uso de biomateriais, que são definidos como: “qualquer substância (outra que não droga) que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo”, de maneira segura e viável econômica e fisiologicamente (PARK, LAKER, 2007; SILVA, 2007).

Para isto, o material deve ser biocompatível e biofuncional, ou seja, suas propriedades devem conferir ao implante a capacidade de desempenhar uma função para a qual foi projetado, pelo maior tempo possível. Segundo SILVA (2007) “os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, não carcinogênico, não alergênico, não mutagênico”, ou seja, o biomaterial deve possuir biocompatibilidade (“habilidade de um material desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica” (SILVA, 2007 apud WILLIAMS, 1992a)). A biocompatibilidade está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho de sua função específica (ORÉFICE, PEREIRA, MANSUR, 2005; LIMA, 2004).

Os biomateriais podem ser utilizados para diversos fins, como por exemplo, a substituição de tecidos (moles e duros). Duek (2006) afirma que os biomateriais devem ser selecionados de acordo com suas propriedades mecânicas, químicas e biológicas em conformidade com a aplicação a qual será submetido. Por exemplo, a resistência à corrosão é um dos fatores a ser levado em consideração, pois um biomaterial não deve ser suscetível á corrosão quando estiver em contato com os fluidos do corpo humano, os quais contêm ânions (como cloretos, bicarbonatos e fosfatos), componentes orgânicos (como soro, albumina, fibrogênico, aminoácidos, enzimas, etc.), gases dissolvidos (como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e cátions (como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), o que confere a estes fluidos um caráter corrosivo (LIMA, 2004).

Além da necessidade de serem resistentes à corrosão, as propriedades mecânicas mais importantes dos biomateriais são a resistência mecânica (tração, compressão, flexão, fadiga, torção, cisalhamento), o módulo de elasticidade, a ductilidade e a tenacidade (SILVA, 2007).

Os biomateriais podem ser classificados quanto à reação do sistema imunológico em biotoleráveis, bioinertes e bioativos. O material será biotolerável se não induzir uma reação do sistema imunológico; bioinerte se a aceitação no organismo receptor produzir uma reação mínima e, bioativo se favorecer a ligação entre o material e o tecido receptor (RIGO et al,

2010 apud HENCH, 1991).

### **2.2.1. BIOMATERIAIS METÁLICOS**

Os biomateriais podem ser desenvolvidos a base de diversos materiais tais como: metais, cerâmicas, polímeros, biovidros, dentre outros. Nesse trabalho abordaremos apenas os biomateriais metálicos e cerâmicos uma vez que nosso foco é o desenvolvimento de um biocompósito metal-cerâmico.

Os materiais metálicos são amplamente utilizados em implantes devido a sua elevada biocompatibilidade e resistência mecânica (SILVA, 2007).

Entretanto, complicações a médio e longo prazo ainda são observadas, sendo várias delas associadas ao fenômeno denominado *stress shielding*, que consiste na redução das tensões atuantes no osso em razão da implantação de uma prótese metálica, que possui módulo de elasticidade consideravelmente superior ao do osso. A reabsorção óssea na região próxima do fêmur, decorrente dessa blindagem, acarreta em uma perda significativa da densidade mineral do mesmo e consequente afrouxamento da prótese (ZEPONG, ANTONIALI, BOLFARINI, 2012 apud RABELLO, 2008; BOCHI, 2008; KATTI, 2004).

Os materiais metálicos são frequentemente utilizados como biomateriais para substituir componentes estruturais do corpo humano, pois quando comparados aos materiais poliméricos e cerâmicos, estes apresentam propriedades mecânicas superiores. Dentre os biomateriais metálicos, os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto-cromo, o titânio comercialmente puro e suas ligas, são os mais usados (ZOU, RUAN, 2004; MIAO, 2003). Os aços inoxidáveis caracterizam-se por uma resistência à corrosão superior à dos outros aços e são classificados em três categorias de acordo com sua microestrutura: ferríticos, martensíticos e austeníticos. Dentre os aços inoxidáveis destaca-se o aço austenítico (estrutura cristalina cúbica de fase centrada, não-magnético), o qual apresenta em sua composição cromo (16-18% em peso) e níquel (12-15% em peso) que são responsáveis respectivamente, pelo aumento da resistência à corrosão e garantia da estabilidade da fase austenita (ORÉFICE, PEREIRA, MANSUR, 2006).

De acordo com a resposta interfacial provocada pelas interações biológicas entre o material de implante e tecido receptor os aços inoxidáveis são classificados como materiais

relativamente inertes, pois estes não formam ligação química com osso, sendo fixados ao tecido biológico apenas por parafusos. Quando implantados, ocorre a formação de uma cápsula de tecido fibroso em volta do implante de espessura variável, que dependendo da quantidade de movimento relativo pode levar à deterioração das funções do implante ou do tecido na interface. Além disto, a falta de interação óssea com o material implantado, o módulo elástico do aço inoxidável e do osso possui uma grande diferença o que causa com o tempo uma degeneração óssea, prejudicando a reabilitação do paciente. Contudo, o custo de produção deste biomaterial é ainda hoje um dos mais baixos, por isto sua grande utilização como prótese de substituição óssea. No caso do aço inoxidável do tipo 316L uma alternativa para melhorar a resposta na interface tecido-implante é o desenvolvimento de biocompósitos de aço inoxidável do tipo 316L com um material bioativo ou bioabsorvível (ZANINI, RIGO, BOSCHI, 2007).

Dentre os biomateriais metálicos, o aço inoxidável é o biomaterial mais amplamente usado por ser mais facilmente manuseado e de menor custo, além de possuir alta resistência mecânica quando comparados aos materiais poliméricos e cerâmicos, e por isso é escolhido como componente de implantes ortopédicos (ZOU, RUAN, 2004; NING, ZHOU, 2004; FAN, CHEN, ZOU, 2009; MIAO, 2003). Dentre os materiais estruturais, o aço inoxidável (AISI 316L) tem uma importante característica, a proteção contra corrosão devido ao seu baixo teor de carbono e alto teor de cromo (ARAUJO, COUTO, 2004) e por isto é utilizado como implante ósseo.

Na Tabela 1, podemos observar se a comparação de alguns biomateriais metálicos utilizados em implantes ósseos:

Tabela 1- Comparação de biomateriais metálicos.

|                                     | <i>Aço Inoxidável</i>                                                                | <i>Ligas de cobalto-cromo</i>                                                               | <i>Titânio e ligas de titânio</i>                                                                    |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Denominação</b>                  | ASTM F-138 (316 LDVM)                                                                | ASTM F-75, ASTM F-799, ASTM F-1537                                                          | ASTM F67 (ISO 5832/II), ASTM F 138(ISO 5932/II)                                                      |
| <b>Composição da liga (% massa)</b> | Fe, Cr (17-20), Ni (12-14), Mo (2-4)                                                 | Co, Cr (19-30) Mo (0-10), Ni (0-37)                                                         | Ti, Al (6), V (4), Nb (7)                                                                            |
| <b>Vantagens</b>                    | Custo<br>Disponibilidade<br>Processamento                                            | Resistência ao desgaste<br>Resistência à corrosão<br>Resistência à fadiga                   | Biocompatibilidade<br>Resistência á corrosão<br>Menor módulo de elasticidade<br>Resistência à fadiga |
| <b>Desvantagens</b>                 | Alto módulo de elasticidade<br>Perda das propriedades em aplicações de longa duração | Alto módulo de elasticidade<br>Biocompatibilidade inferior                                  | Baixa resistência ao desgaste<br>Baixa resistência ao cisalhamento                                   |
| <b>Utilização primária</b>          | Dispositivos temporários<br>Haste de prótese de quadril                              | Hastes de prótese de quadril<br>Componentes de prótese de articulações que suportam cargas. | Prótese total de quadril<br>Cabeça de fêmur<br>Dispositivos permanentes                              |

Fonte: Assis (2006)

## 2.2.2. BIOMATERIAIS CERÂMICOS

Os biomateriais cerâmicos são muito utilizados, principalmente aqueles cuja composição química se assemelha a do osso. Geralmente, são utilizados em aplicações ortopédicas, por apresentarem boa resistência ao desgaste e à corrosão (HENCH, 1991, BILLOTTE, 2003).

As cerâmicas podem ser classificadas conforme a interação biológica entre o material de implante e tecido receptor, podendo ser classificadas em cerâmicas relativamente inertes (densas ou porosas), bioabsorvíveis ou biodegradáveis, e bioativas (HENCH, 1991). As biocerâmicas à base de fosfato de cálcio apresentam uma composição química semelhante à do osso. Devido a isso, apresenta propriedades biocompatíveis que favorecem o seu uso como biomaterial tanto para uso odontológico quanto ortopédico. (HENCH, 1998; KALITA, BHARDWAJ, BHATT, 2007; GUASTALDI, APARECIDA, 2010; LENG et al, 2003).

A grande vantagem das cerâmicas de fosfato de cálcio dá-se ao fato de não causarem toxicidade nem inflamações no tecido hospedeiro (BORETOS e EDEN, 1984).

Estas características deve-se a composição química dos fosfatos de cálcio que é basicamente constituída por íons cálcio e fosfato, os quais participam ativamente do

equilíbrio iônico entre o fluido biológico e a cerâmica implantada (ROCHA, 2010).

Dentre as cerâmicas a base de fosfato de cálcio destacam-se a hidroxiapatita (HA), o alfa-tricálcio fosfato ( $\alpha$ -TCP) e o beta tricálcio fosfato ( $\beta$ -TCP) (BILLOTTE, 2003). Estas cerâmicas são ao mesmo tempo biocompatíveis e bioabsorvíveis (degradadas com o tempo). Por ser bioabsorvível, o tricálcio fosfato (TCP) e a hidroxiapatita induzem o crescimento do osso no tecido hospedeiro (GRANDI, 2011; LACERDA, 2005).

O fosfato tricálcico (TCP) possui três fases polimórficas: uma romboédrica estável até temperaturas próximas a 1180 °C denominada de fase beta ( $\beta$ -TCP); uma fase monoclinica, estável na faixa de temperatura entre 1180 a 1430 °C chamada de fase alfa ( $\alpha$ -TCP); e uma fase de alta temperatura (acima de 1430 °C), denominada de super alfa ou alfa' ( $\alpha'$ -TCP) (KALITA, BHARDWAJ, BHATT, 2007; CHOI, KUMTA, 2007). A fase  $\beta$ -fosfato tricálcico apresenta estabilidade química e taxa de bioabsorção mais adequada para aplicações em implantes ósseos. Além disso, estas cerâmicas apresentam uma razão molar cálcio/fósforo de 1,6 semelhante ao osso (CARNEIRO, 2000; HENCH, WILSON 1993; ELLIOT, 1994), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição comparativa e parâmetros estruturais das fases inorgânicas de tecidos humanos adultos calcificados

| <i>Composição (% p/p)</i>                   | <i>Esmalte do dente</i>     | <i>Dentina</i>  | <i>Osso</i> |
|---------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|-------------|
| Cálcio (Ca)                                 | 36,5                        | 35,1            | 34,8        |
| Fósforo (P)                                 | 17,7                        | 16,9            | 15,2        |
| <b>Ca/P (razão molar)</b>                   | <b>1,63</b>                 | <b>1,61</b>     | <b>1,71</b> |
| Sódio (Na)                                  | 0,5                         | 0,6             | 0,9         |
| Magnésio (Mg)                               | 0,44                        | 1,23            | 0,72        |
| Potássio (K)                                | 0,08                        | 0,05            | 0,03        |
| Carbonato ( $\text{CO}_2^{2-}$ )            | 3,5                         | 5,6             | 7,4         |
| Fluoreto ( $\text{F}^{1-}$ )                | 0,01                        | 0,06            | 0,03        |
| Cloreto ( $\text{Cl}^{1-}$ )                | 0,3                         | 0,01            | 0,13        |
| Pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) | 0,022                       | 0,10            | 0,07        |
| Inorgânicos totais                          | 97                          | 70              | 65          |
| Orgânicos totais                            | 1,5                         | 20              | 25          |
| Água                                        | 1,5                         | 10              | 10          |
| Parâmetro de rede a [Å]                     | 9,441                       | 9,421           | 9,41        |
| Parâmetro de rede c [Å]                     | 6,880                       | 6,887           | 6,89        |
| Índice de cristalinidade (HÁ=100)           | 70-75                       | 33-37           | 33-37       |
| Tamanho típico de cristal (nm)              | 100 $\mu\text{m}$ X 50 X 50 | 33 X 25 X 4     | 50 X 25 X 4 |
| Produtos de ignição (800 °C)                | $\beta$ -TCP+HA             | $\beta$ -TCP+HA | HA+CaO      |
| Módulo de elasticidade (Gpa)                | 80                          | 15              | 0,34-13,8   |
| Resistência à compressão (MPa)              | 10                          | 100             | 150         |

Fonte: Sader (2010)

Além disto, o  $\beta$ -TCP possui a propriedade de ser osteocondutor, osteoindutor, permitindo que o tecido ósseo se desenvolva dentro de sua estrutura porosa, o que faz com que os implantes suportem esforços mecânicos maiores, uma vez que ocorre o crescimento do tecido ósseo dentro do material, melhorando a ancoragem mecânica do implante (CARNEIRO, 2000).

### **2.2.3. COMPÓSITOS**

Os compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais diferentes (metálicos, cerâmicos, ou polímeros). Cada material constitui uma fase distinta, de forma a obter-se um composto cujas propriedades sejam o resultado da sinergia das características de cada material isolado (BORETOS e EDEN, 1984).

Quando utilizados como biomateriais, os compósitos são denominados como biocompósitos e assim devem apresentar propriedades físico-químicas, mecânicas e biológicas compatíveis com os tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta adequada dos mesmos. Tais propriedades resultam em características de biocompatibilidade (KAWACHI, BERTRAN, REIS, 2000). Assim, ao se desenvolver um biocompósito deseja-se obter propriedades mecânicas únicas, tais como resistência, rigidez, dureza e resistência à fadiga, se, contudo deixar de se buscar obter um compósito biocompatível.

Diversos biomateriais podem ser utilizados para fazer parte de um biocompósito, dentre eles destacaremos os metais e as cerâmicas. A associação de materiais cerâmicos e metálicos para a construção ou substituição de porções do tecido ósseo humano tem se tornado uma prática comum em diversas especialidades médicas nos últimos 20 anos, tornando-se uma alternativa para solucionar os problemas gerados pela baixa resistência mecânica das cerâmicas (RIGO et al., 2010).

As cerâmicas podem fazer parte dos biocompósitos utilizados na fabricação de implantes ósseos (dentários ou ortopédicos). Neste caso, as cerâmicas utilizadas devem ser biodegradáveis e reabsorvíveis, pois se deseja que a fase cerâmica do implante seja totalmente reabsorvida e substituída pelo tecido ósseo normal (HENCH, 1991; BILLOTTE, 2003). Assim, o  $\beta$ -TCP é um biomaterial ideal para ser utilizado em implantes ósseos, entretanto suas propriedades mecânicas não permitem que este material seja utilizado isoladamente para esta finalidade. Por ser frágil, o  $\beta$ -TCP não suporta grandes esforços mecânicos. Para que suas propriedades mecânicas melhorem, busca-se associar suas propriedades biológicas às propriedades mecânicas de uma fase de reforço. Portanto, uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do  $\beta$ -TCP é o desenvolvimento de um

compósito por meio da adição de uma fase de reforço de composição metálica (BORETOS e EDEN, 1984; KAWACHI, BERTRAN, REIS, 2000; GEMELI, 2012). Para tanto, é preciso encontrar uma fase de reforço metálico com propriedades adequadas. Dentre os metais utilizados em implantes ortopédicos o aço inox 316L é aquele que associa propriedades mecânicas adequadas, biocompatibilidade e baixo custo em relação as ligas de titânio (TROMMER, SANTOS, BERGMANN, 2006).

Entretanto, para unir o aço à cerâmica de forma que essa união produza as propriedades desejadas é preciso homogeneizar intimamente a cerâmica e o metal. Para isto, utiliza-se a moagem de alta energia. Essa técnica associada à metalurgia do pó facilita a união íntima das partículas à matriz, assim como uma dispersão homogênea (WETZEL et al., 2003 apud SADER, 2010).

## 2.3. METALURGIA DO PÓ

“As origens da tecnologia do pó confundem-se com os primórdios da civilização humana. No decorrer dos milênios, a maioria dos metais e quase todas as peças cerâmicas foram primeiramente feitas a partir de pós.” (GOETZEL, 1949 apud PAPINI, NETO, 2006).

Recentemente a tecnologia do pó se tornou uma técnica de produção industrial sendo empregada em vários processos produtivos, como na fabricação de algumas peças automotivas como pode ser visto na Figura 1.

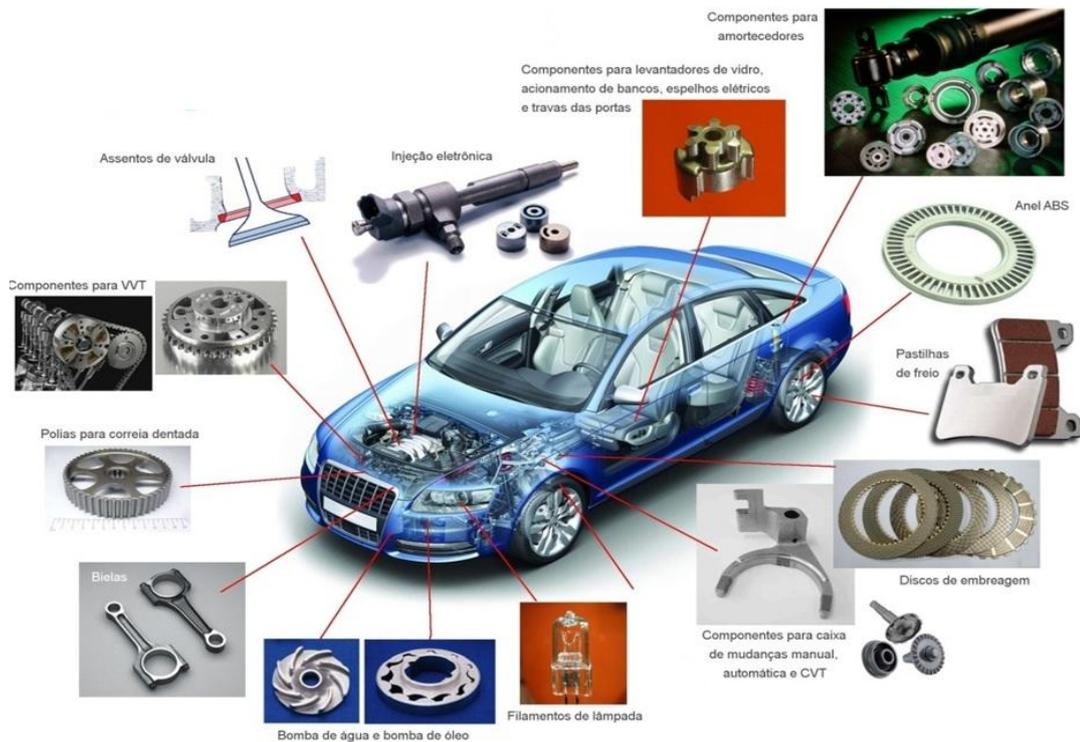


Figura 1: Peças fabricadas por metalurgia do pó.  
Fonte: GSMP, 2009

Esta técnica permite a fabricação de peças com o formato desejado, permitindo a fabricação em escala de peças cuja usinagem seria um processo difícil e oneroso. Por isso tem seu uso consagrado pela indústria automotiva e eletrônica. Além disso, pode ser utilizada na fabricação de ferramentas específicas, de braqu岸ts para aparelhos dentários, etc. (PAPINI, NETO, 2006; GSMP, 2009).

Outra vantagem desta técnica deve-se ao fato de que o gasto energético do processo produtivo é pequeno, fazendo com que o custo de produção dessas peças seja menor. Além disso, a geração de resíduos é menor provocando um menor impacto ambiental (GSMP, 2009).

A técnica da metalurgia do pó é composta por quatro etapas: atomização do pó, mistura, compactação e sinterização (vide Figura 2).

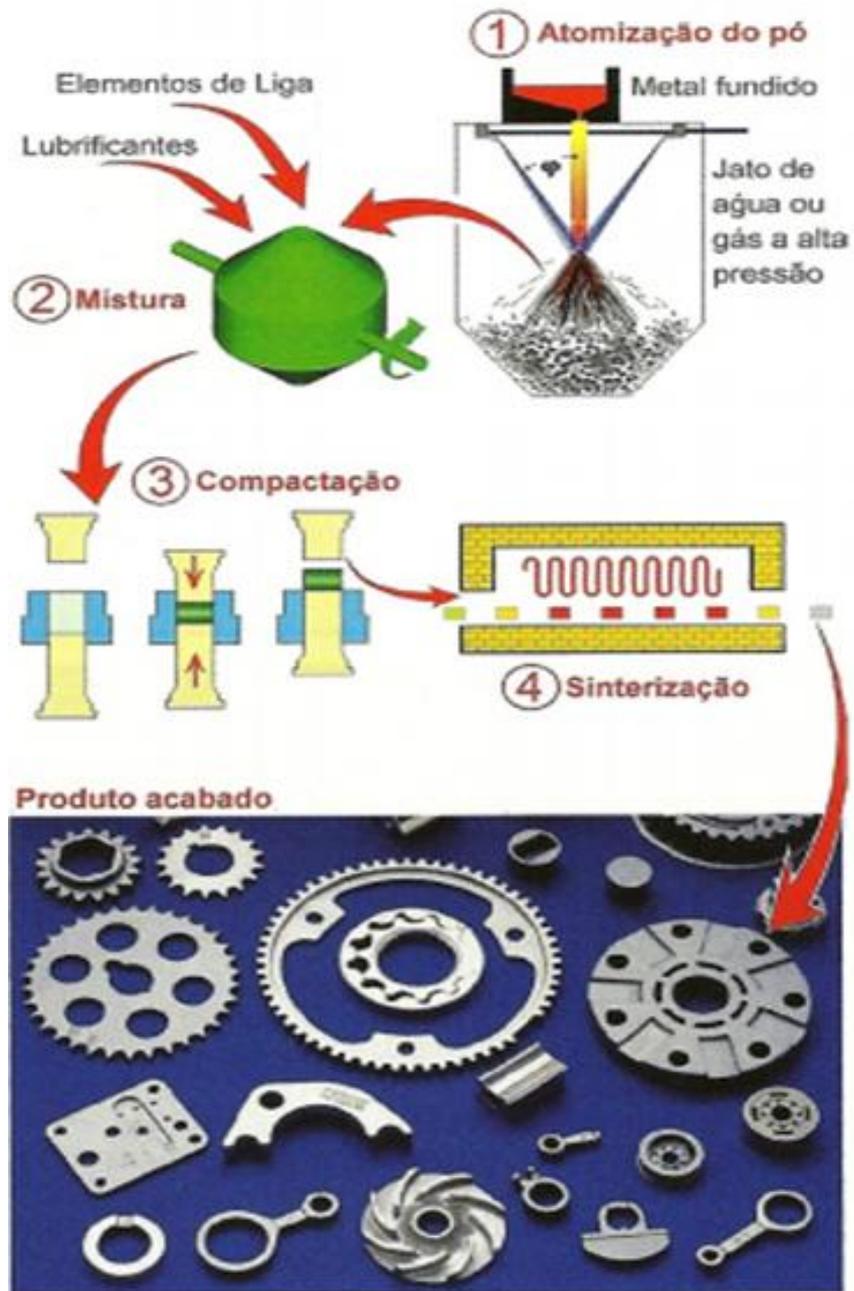


Figura 2 Etapas da metalurgia do pó  
Fonte: Levorino (2011)

### 2.3.1. PRODUÇÃO DO PÓ

A metalurgia do pó pode utilizar diversos tipos de pós (metálicos e não metálicos), cuja composição pode ser alterada para conferir propriedades específicas ao produto final (CHIAVERINI, 2001). Esses pós podem ser produzidos por diversos processos de obtenção. Os processos mais utilizados são: reações químicas e decomposição; atomização de metais fundidos; deposição eletrolítica e processamento mecânico de metais sólidos (SALGADO, 2002). A atomização de metais (Figura 3) é o processo mais utilizado para a produção de pós de aço inoxidável. Neste processo, um filete do metal fundido é atomizado pelo jateamento com água ou gás a alta pressão.

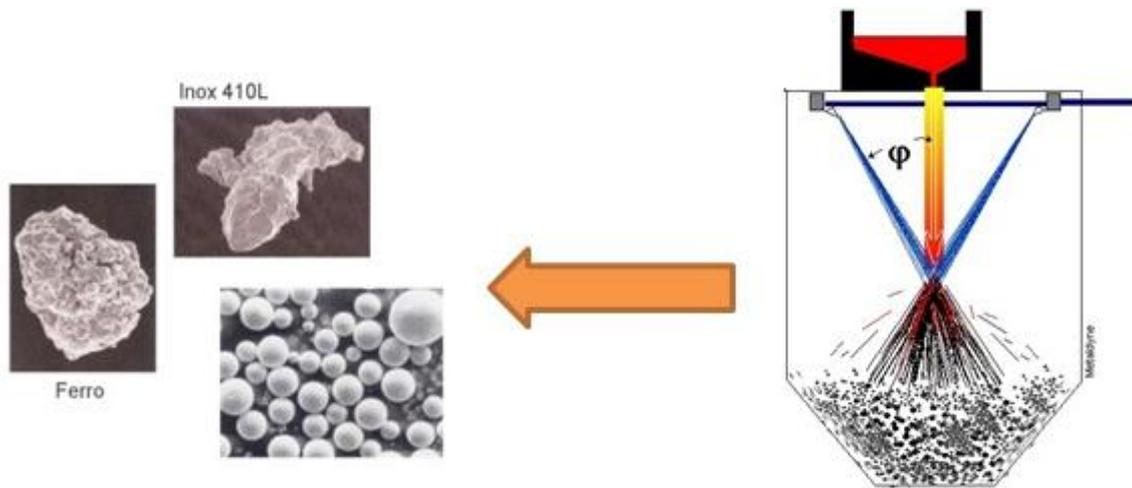


Figura 3: Produção de pós por atomização – atomização a gás (esféricos) e a água (irregular)  
Fonte: GSMP (2009)

Todos os processo de obtenção dos pós devem produzir pós com características específicas, dentre elas destacam-se: pureza e composição química, a microestrutura da partícula, tamanho, forma da partícula, composição granulométrica, porosidade, densidade aparente, velocidade de escoamento, superfície específica, compressibilidade e resistência verde (GSMP, 2009; ASM, 1998). Os pós podem apresentar uma das seguintes formas apresentadas na Figura 4.

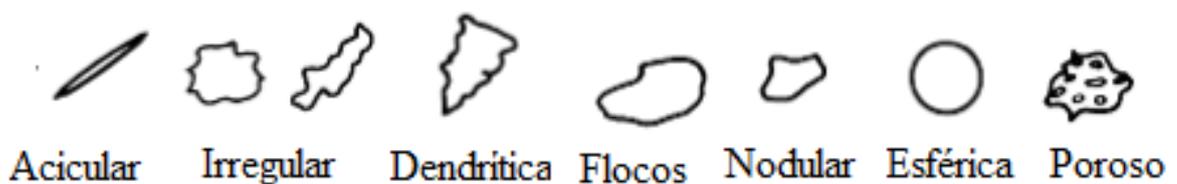


Figura 4: Morfologia das partículas após o processo de moagem  
Fonte: Adaptado de ASM (1998)

## 2.3.2. MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Existem vários modelos de moinhos de alta energia no mercado em que cada moinho possui características peculiares. Contudo, os principais tipos são:

- Spex;
- Atritor;
- Planetário.

### 2.3.2.1. MOINHO SPEX

O moinho Spex (Figura 5) é mais indicado para pesquisa, pois é um equipamento de pequena capacidade volumétrica que oscila entre 10 a 20g, por bateladas. Faz movimentos cíclicos, além de girar ao redor de seu eixo, com uma velocidade próxima de 1200 rpm, descrevendo um movimento em formato do número 8. Devido à alta energia proporcionada por este movimento e a alta velocidade, é capaz de reduzir o tamanho de uma partícula a grãos de tamanho aproximado de 20 nm. (BORNER,1997; SURYNARAYANA2001.)



Figura 5: Moinho Spex

Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001)

### 2.3.2.2. MOINHO ATRITTOR

Equipamento composto por um reservatório vertical, sendo 50% do seu volume preenchido por esferas e com uma haste com pás laterais. O mecanismo de movimentação das esferas esta associado à velocidade angular, a qual gera uma força centrífuga impulsionando as esferas para baixo ocasionando colisões. À medida que a velocidade angular é aumentada, a força centrífuga fica maior que a força da gravidade direcionando as esferas para a parede do frasco, perdendo assim a eficiência de moagem. O uso de esferas de tamanhos diferentes aumenta a eficiência do moinho. Tem um range amplo de moagem podendo processar 0,5 a 40 kg de material, sua energia de moagem é menor que o SPEX em função da baixa velocidade. A figura 6 demonstra o interior do moinho Atritor.

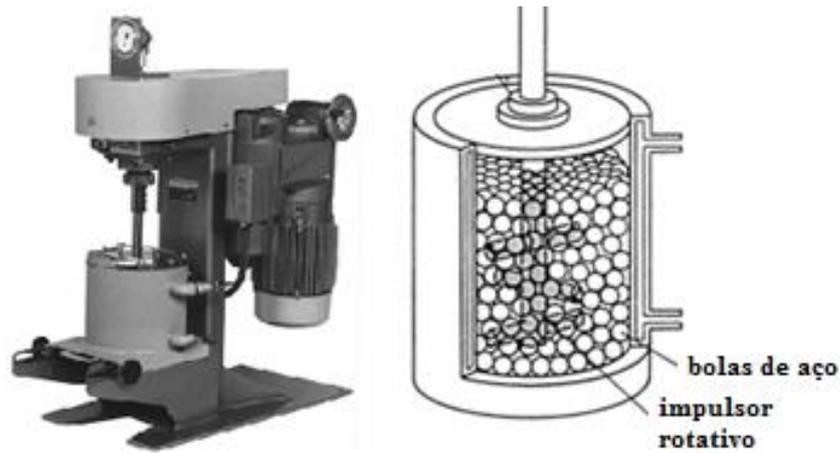


Figura 6: Moinho Attritor e o interior do vaso de moagem  
 Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001)

### 2.3.2.3. MOINHO PLANETÁRIO

Esses moinhos possuem tambores rotativos em que o material a ser moído é colocado juntamente com as bolas do moinho. O tambor está sujeito a um movimento em torno de seu próprio eixo (movimento de rotação) e em torno do eixo do moinho (movimento de translação), conforme mostra a Figura 7 (PENGSHA, WEI, YING, 2007; SURYNARAYAM, 2001).

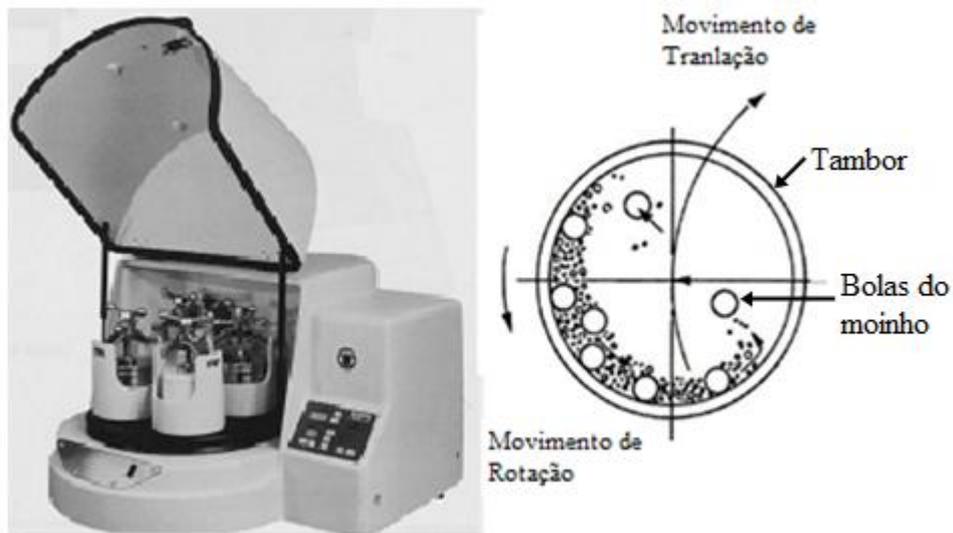


Figura 7: Esquema representando o movimento de rotação e translação do tambor do moinho planetário.  
 Adaptado de: Suryanarayana (2001)

O movimento realizado é gerado por uma bandeja que gira com uma velocidade angular ( $\omega$ ) para uma direção oposta a velocidade angular ( $\Omega$ ) dos vasos fixados na bandeja imprimindo um movimento elíptico, como mostrado na Figura 8, gerando uma força centrífuga responsável pela energia do moinho. Variando a razão entre as velocidades  $\omega$  e  $\Omega$ , obtêm-se regimes de moagem diferentes.

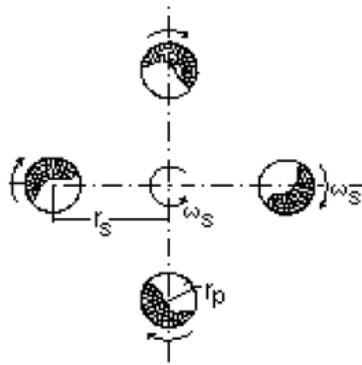


Figura 8: Princípio de funcionamento de moinhos planetários  
WELLENKAMP (1999)

Essa técnica pode ser utilizada para redução do tamanho da partícula, modificação da morfologia da partícula, misturar pós de naturezas diferentes, etc. Trata-se de uma técnica que submete o material elementar a sucessivos ciclos de deformação, soldagem a frio, fragmentação e resoldagem. O material é moído por meio do choque entre o material e as bolas do moinho (massa dura) como representado na Figura 9.

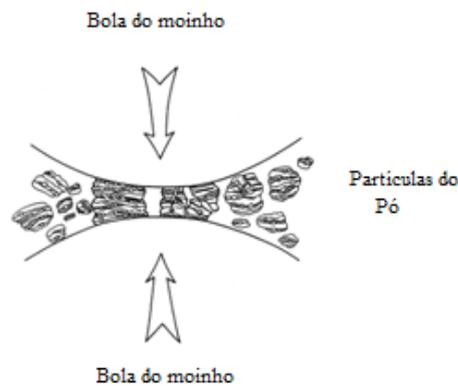


Figura 9: Colisão bola-pó-bola de mistura de pó durante a moagem de alta energia.  
Fonte: Adaptado de Suryanarayana (2001)

No início da moagem as partículas colidem com as esferas, com as paredes do jarro e umas com as outras. Neste processo, as partículas frágeis são fragmentadas em pós finos (Figura 10.a), enquanto que as partículas dúcteis são deformadas, primeiro em forma de panquecas e tornam-se mais lamelares (Figura 10.b) por sofrerem soldagem a frio e por isto, aumentam de tamanho (ASM, 1998; SURYNARAYAMA, 2001).

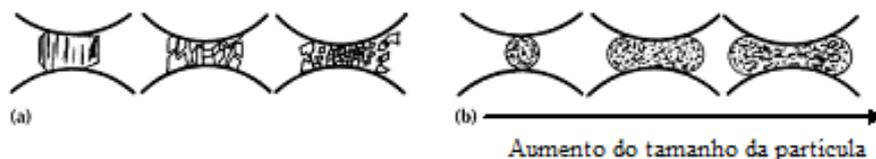


Figura 10: Efeito do impacto das bolas do moinho nas partículas frágeis (a) e dúcteis (b).  
Fonte: Adaptado de ASM (1998)

Quando a moagem ocorre entre um componente dúctil e um componente frágil, a microestrutura passa por uma mudança. Primeiramente ocorre um aumento do tamanho das partículas com posterior diminuição. Depois, com o aumento do tempo de moagem ocorre o encruamento e a fragmentação das partículas. E com isso, ocorre a redução de tamanho dessas partículas (SURYNARAYANA, 2001).

Quando pós diferentes são moídos e misturados, espera-se que haja uma completa distribuição de ambas as partículas (vide Figura 11) para que, durante o processo de sinterização ocorra uma melhor difusão. Esse processo de difusão proporciona o transporte de massa de um material para o outro, o que levará à produção de uma liga com uma maior homogeneidade química após a sinterização da peça.

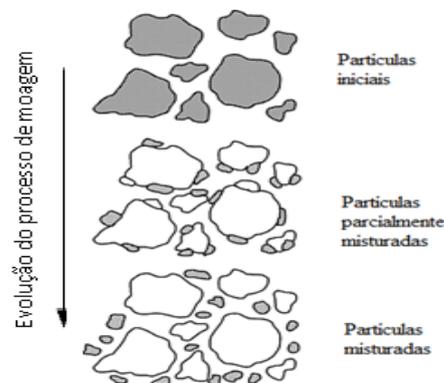


Figura 11: Distribuição das partículas durante o processo de moagem  
Fonte: Adaptado de ASM (1998)

### 2.3.3. COMPACTAÇÃO

Após a moagem e/ou mistura, o pó passa pelo processo de compactação (moldagem). Neste processo o pó é prensado com o objetivo de proporcionar um contato íntimo entre as partículas facilitando a difusão durante a sinterização (CARDOSO, 2007); e dar forma à peça. A compactação é realizada à temperatura ambiente com a aplicação de pressão nos pós que estão no interior de matrizes que tem a forma do produto desejado (GSMP, 2009; TRINDADE, 2011; CHIAVERINI, 2001). A compactação é uma etapa crítica do processo, onde o pó é prensado no formado da peça final ou próximo a final. Uma prensagem mal feita gera variações de densidade que prejudicam o desempenho do produto final. Na operação de compactação podem ser utilizados dois tipos de prensas que são conhecidas com prensa uniaxial e prensa isostática, ambas tem o objetivo de dar a forma à mistura dos pós (CHIAVERINI, 2001). A técnica de compactação utilizada neste trabalho foi a prensagem uniaxial, na qual o pó é posto em um molde e a pressão é aplicada por meio do deslocamento

da prensa (Figura 12) em ao longo do eixo vertical. A peça compactada recebe a denominação de compactado verde.

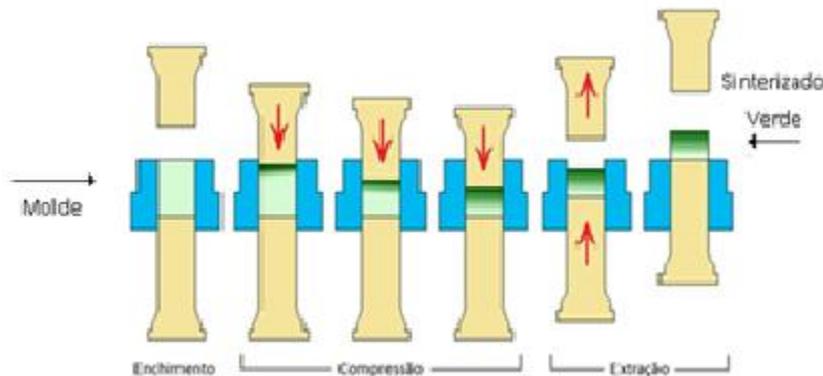


Figura 12: Compactação de corpo de prova  
Fonte: Adaptado de GSMP (2009)

#### 2.3.4. A SINTERIZAÇÃO

A sinterização é definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material adquira resistência mecânica (BRITO, MEDEIROS e LOURENÇO, 2007). Segundo Cardoso et al. (2007) a sinterização ocorre em três fases: inicial (aquecimento), intermediária (manutenção da temperatura) e final (resfriamento). Na Figura 13 pode ser visualizada inicialmente a zona de pré-aquecimento na qual ocorre a liberação do lubrificante (substância que pode ou não, ser utilizada na fase de compactação). Após a zona de pré-aquecimento podemos ver a zona de sinterização na qual o compactado verde é aquecido abaixo do ponto de fusão do material ou do componente da liga de maior concentração. É nesta etapa do processo que se tem o início do processo de difusão no estado sólido. Logo após a etapa tem-se a zona de resfriamento, etapa na qual o material é levado à temperatura ambiente.

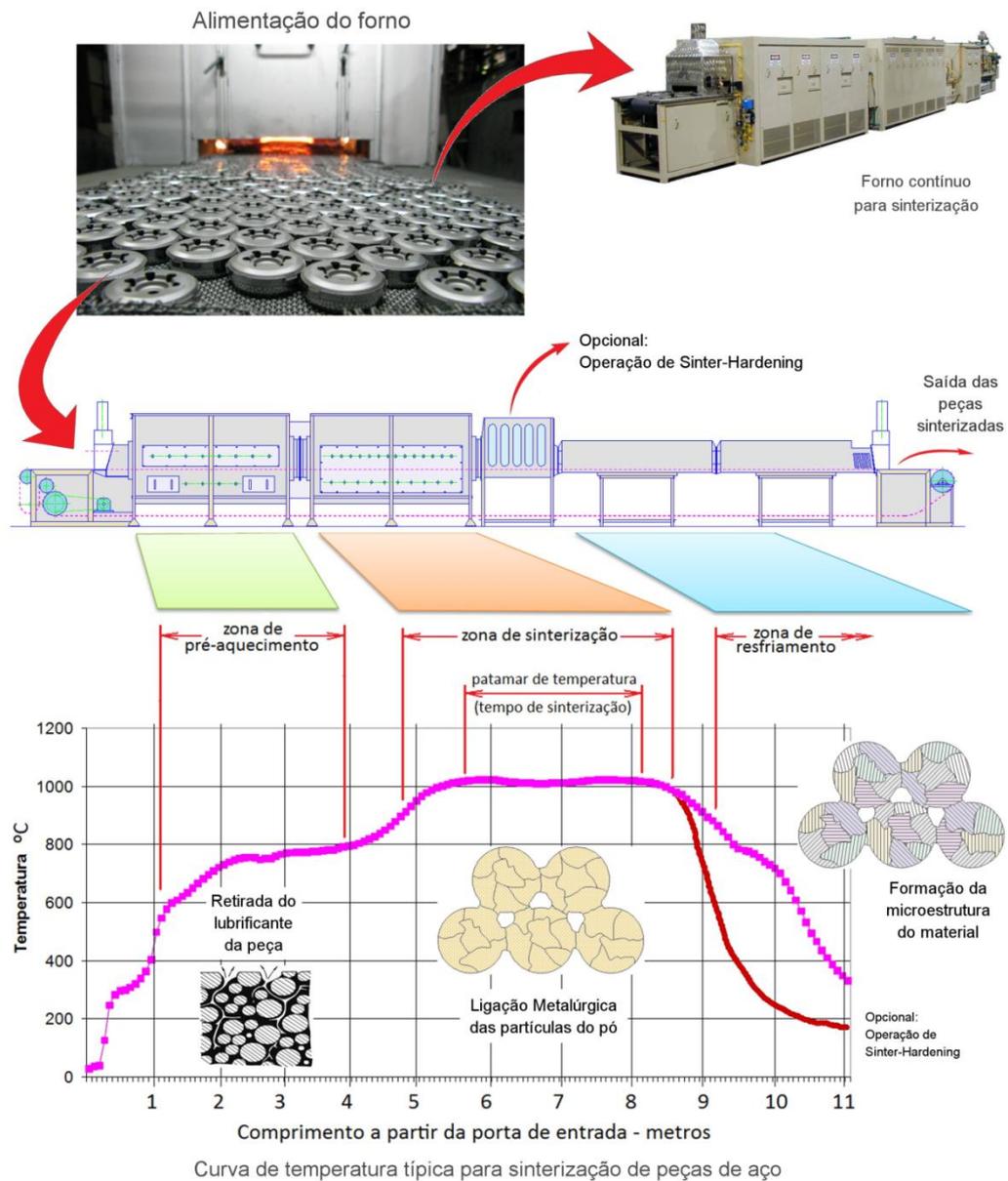


Figura 13: Etapas da sinterização  
Fonte: GSMP (2009)

Durante este processo ocorre a contração do volume do material. Se houver mudanças de massa, isto leva ao aumento da densidade, além de mudanças nas dimensões e na geometria do compactado (CALLISTER, 2012; CHIAVERINI, 2001).

Na difusão as partículas se unem e há um transporte de material devido a presença de defeitos da estrutura cristalina dessas partículas. A difusão pode ocorrer de duas formas: difusão de volume e a difusão superficial, ambas promovem o arredondamento e a esferoidização dos poros (Figura 14.d).

Em ambos os casos ocorre a formação de um pescoço (Figura 14.b), para onde os átomos do contorno de grão caminham, de outra forma, as lacunas caminham do pescoço

para o contorno de grão, ocorrendo assim uma aproximação dos centros dos grãos, que é a causa da contração de volume do sinterizado.

A região de maior curvatura é aquela que apresenta maior concentração de defeitos cristalinos e a região de menor curvatura é aquela com menor concentração de defeito cristalino (CARDOSO, 2007). Para Chiaverini (1992) a presença de partículas vizinhas pode reprimir o crescimento do pescoço e levar à formação dos poros.

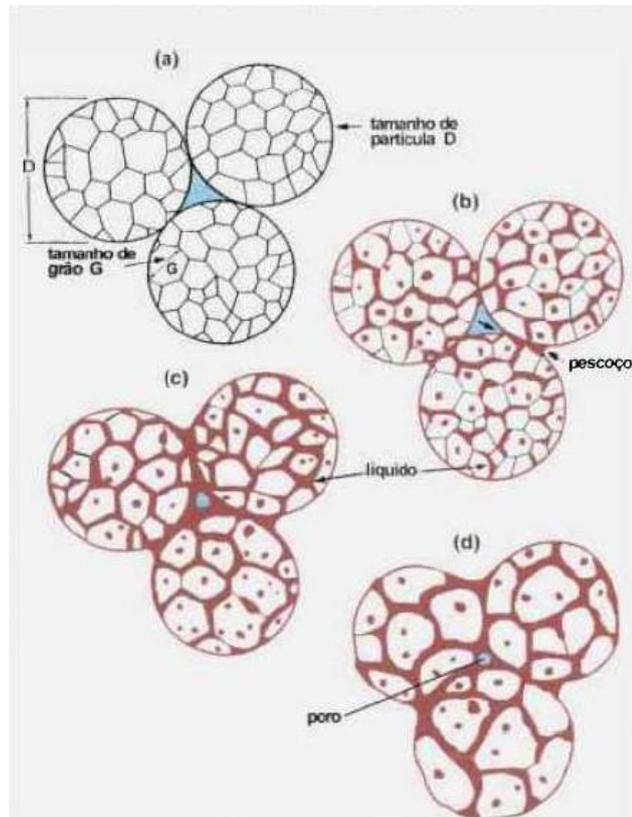


Figura 14: Sinterização de sólidos: **(a)** configuração inicial das partículas, **(b)** formação preferencial de líquido nos contornos de grãos, **(c)** densificação das partículas semi-sólidas e **(d)** estágio final da densificação

Fonte: German (1984).

Na fase intermediária, ocorre um aumento da área de contato entre as partículas, diminuindo os poros (Figura 14.c), sem fechá-los (CALLISTER, 2012).

Assim, durante o processo de sinterização a microestrutura do material é muito afetada, podendo ocorrer o arredondamento e esferoidização dos poros (Figura 14.b e 14.c). Além disso, podem ocorrer outras alterações microestruturais, ocorrendo o fechamento dos poros, solidificação e crescimento de grãos, e posterior inter-difusão dos pós. Todo o interstício entre as partículas se torna um poro. Na medida em que a sinterização segue, os poros se tornam menores e mais esféricos (Figura 14.d).

Quando a sinterização ocorre entre materiais diferentes, o processo é mais complexo, pois envolve inter-difusão de diferentes espécies atômicas e a formação de ligas e fases

intermediárias pode ocorrer (CHIAVERINI, 2001; CALLISTER, 2012).

A sinterização de um material provoca usualmente muitas mudanças nas suas propriedades. Diversos fatores influenciam nessas propriedades, dentre eles o tamanho das partículas que é da ordem do micrometro ou nanômetro, pois nesta dimensão as partículas são muito reativas quimicamente. Nos metais, aumentam a condutividade, a resistência mecânica e a ductilidade; o aumento ou redução da densidade depende de detalhes da preparação do metal (CHIAVERINI, 2001; CALLISTER, 2012).

## Capítulo 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. MATERIAL PRECURSOR

#### 3.1.1. CARACTERÍSTICAS ORIGINAIS DO PÓ DE AÇO INOX 316L

O pó de aço inoxidável AISI 316L obtido por atomização adquirido da empresa LUPATECH S/A (Caxias do Sul/RS).

##### Dados informados pelo fabricante:

##### a) Composição:

Tabela 3: Composição química do aço inox austenítico AISI 316L

| <i>C %</i> | <i>Mn%</i> | <i>Si%</i> | <i>Cr%</i> | <i>Ni%</i> | <i>Mo%</i> | <i>Fe%</i> |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 0,03       | 0,43       | 0,38       | 17,20      | 13,20      | 2,40       | restante   |

##### b) Tamanho de partículas: abaixo de 20 $\mu$ m

##### c) Densidade: 3,95g/cm<sup>3</sup>

### 3.1.2. CARACTERÍSTICAS ORIGINAIS DO PÓ DE BETA FOSFATO TRICÁLCICO ( $\beta$ -TCP)

O pó de  $\beta$ -TCP foi adquirido da empresa Vetec (Rio de Janeiro/RJ).

a) **Composição:** fase polimórfica beta da cerâmica fosfato de cálcio

b) **Tamanho de partícula:** até 5  $\mu\text{m}$

c) **Fórmula química:**  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

d) **Densidade:** 3,14  $\text{g/cm}^3$

## 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR

Os pós de aço inox 316L e do  $\beta$ -TCP foram caracterizados por meio da técnica de difração de raios-X (equipamento Shimadzu XRD 6000) e da técnica de microscopia eletrônica de varredura no modo ERE (identificação das fases) e SE (visualização da morfologia) para a análise dos pós antes da moagem. Foi utilizado o equipamento Zeiss modelo EVO- MA15 do Laboratório de Metalografia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

### 3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Para a identificação dos pós precursores do aço 316L e do  $\beta$ -TCP foi utilizada a análise por difração raios X em um difratômetro marca Panalytical, modelo X Pert PRO, utilizando tubo de cobre. Utilizou-se um tempo de contagem de 2s por ponto, com varredura de 10 a 90° e passo de 0,02°. Para realização da varredura utilizou-se 40kV e 30mA. A Figura 15 mostra uma foto do difratômetro de raios-X (goniômetro, torre e detector). Para identificação das fases cristalinas formadas foram utilizadas as fichas contidas no banco de dados JCPDS.



Figura 15: Difratorômetro de raios X (goniômetro, torre e detector)

### 3.2.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Metalografia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15 conforme Figura 16, no módulo elétron secundário (SE) e elétron retroespalhado (ERE), com o objetivo de classificar e analisar a distribuição das partículas e a morfologia dos pós.



Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura.

## 3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS

### 3.3.1. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram realizadas quatro composições dos pós com variação da quantidade de  $\beta$ -TCP com a finalidade de verificar a melhor relação entre as massas do aço 316L e da cerâmica  $\beta$ -TCP. As proporções utilizadas nas composições foram:

Tabela 4: Composição percentual em peso

|              |     |     |     |     |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| $\beta$ -TCP | 5%  | 10% | 15% | 20% |
| Aço 316L     | 95% | 90% | 85% | 80% |

Os pós de Inox 316L e  $\beta$ -TCP foram pesados em uma balança Shimadzu com 4 casas decimais (Figura 17).



Figura 17: Balança para pesagem dos pós

### 3.3.2. MOAGEM DO MATERIAL PRECURSOR

As diversas composições de aço inox 316L e  $\beta$ -TCP foram homogeneizadas e moídas separadamente. Para isto foi utilizado o moinho planetário de alta energia da marca Noah-Nuoya, modelo NQM 0,2L. Na Figura 18 podem-se visualizar os jarros de moagem nos quais cada composição foi inserida juntamente com as bolas do moinho (diâmetro de 18, 14 e 10 mm) de forma a manter uma proporção entre a massa do material e a massa da bola do moinho de 1/10. Foi utilizada uma velocidade de 350 rpm. O tempo de moagem do biocompósito variou de 2 horas, 5 horas e 10 horas.



Figura 18. Jarros e moinho planetário de alta energia

Após a moagem as composições foram caracterizadas para verificação do efeito do tempo de moagem e da variação da quantidade de  $\beta$ -TCP na composição por meio da análise da morfologia dos pós. Para tanto, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura modo SE num microscópio Zeiss modelo EVO- MA15.

### 3.3.3. PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Foram preparados quatro corpos de prova para cada composição. Pesou-se cerca de 5g de cada composição, os quais foram conformados numa prensa hidráulica uniaxial (Figura 19).



Figura 19: Prensa uniaxial com capacidade de 10T.

Utilizou-se uma carga de 7 toneladas que forneceu uma pressão de compactação de 619 MPa. O diâmetro interno da matriz utilizada para prensagem foi de 12mm. Após a compactação cada corpo de prova ficou aproximadamente com 9 mm comprimento.

### 3.3.4. MEDIDA DA DENSIDADE DO CORPO DE PROVA VERDE

Para o cálculo da densidade a verde foi medida a massa ( $m$ ), o diâmetro ( $d$ ) e o comprimento ( $h$ ) de cada corpo de prova. O cálculo da densidade ( $\rho$ ) foi obtido pela equação (1):

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{l \cdot \frac{\pi d^2}{4}} \text{ (cm}^3\text{)} \quad (1)$$

Onde  $m$ = massa;  $V$ = volume,  $l$  = comprimento,  $d$  = diâmetro,  $\rho$  = densidade

### 3.3.5. SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Após a prensagem, dos corpos de prova foram sinterizados a vácuo para que a atmosfera se mantivesse inerte a fim de evitar o aparecimento de processos de oxidação nos mesmos. Foi utilizado um forno EDG Five-PQ (Figura 20) do Laboratório de Metalurgia (UNIFEI). O vácuo foi produzido por uma bomba mecânica com capacidade de gerar um vácuo de  $10^{-2}$  mbar. A temperatura do forno foi elevada com uma rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $1100^\circ\text{C}$  (temperatura que evita a mudança de fase do  $\beta$ -TCP), temperatura na qual permaneceu por 1 hora. As amostras foram retiradas após o forno atingir a temperatura ambiente sem taxa de resfriamento.



Figura 20: Forno utilizado para sinterização

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO

Os corpos de prova sinterizados foram submetidos aos seguintes ensaios de caracterização: densidade aparente, análise das características microestruturais por meio da técnica de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura nos modos SE (morfologia) e EDS (identificação da composição atômica).

#### 3.4.1. DENSIDADE APARENTE

Para a medida da densidade aparente, utilizou-se o método baseado no princípio de Arquimedes. Para tanto, os corpos de prova foram imersos em água por 24 horas. Foi medida a massa seca e posteriormente foi medida a massa úmida do corpo de prova utilizando uma balança Shimadzu AUY 220 (Figura 21). A densidade foi calculada conforme a equação (2):

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad (2)$$

em que:

$\rho_a$  é densidade aparente do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$m$  é a massa do corpo de prova seco (g);

$V$  é o volume de água deslocado ( $\text{cm}^3$ )



Figura 21: Balança utilizada para a determinação da densidade aparente

### 3.4.2. PREPARAÇÃO METALGRÁFICA PARA CARACTERIZAÇÃO VIA ANÁLISE DE IMAGENS

#### 3.4.2.1. EMBUTIMENTO

O embutimento foi realizado a quente. Foi utilizada a embutidora Marca Arotec, Modelo PRE 30Q (Figura 22.a). A resina utilizada foi o baquelite preto marca Arotec. O corpo de prova ficou inserido na resina conforme mostra a Figura 22.b.



Figura 22: a) Embutidora Marca Arotec, Modelo PRE 30Q e b) amostra embutida

#### 3.4.2.2. LIXAMENTO E POLIMENTO

As amostras foram lixadas em lixadeira automática Marca Arotec, Modelo Aropol 2V (Figura 23.a). Foram utilizadas lixas de granulometria 400, 600, 800 e 1200 mesh. O polimento foi realizado após o lixamento, utilizando a politriz marca Struers, Modelo AP2 500 rpm (Figura 23.b). Utilizou-se alumina ( $Al_2O_3$ ) como um elemento abrasivo no polimento.



Figura 23: Lixadeira automática Lixadeira Marca Arotec, Modelo Aropol 2V e Politriz Marca Struers, Modelo AP2 500 rpm

### 3.4.3. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES DE IMAGEM

#### 3.4.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Após o polimento, foram feitas fotomicrografias no microscópio óptico marca ZEISS, Modelo Jenavert, com câmera fotográfica Infinity 1, Software analysSiSdocu da Imaging

System Co (Figura 24 b). Utilizando-se as objetivas com ampliações de 200x e 500x. A amostra foi nivelada com a niveladora (Figura 24 a) antes da leitura, a fim de eliminar qualquer desnivelamento causado pelo lixamento e polimento, o qual influenciaria no resultado da análise.

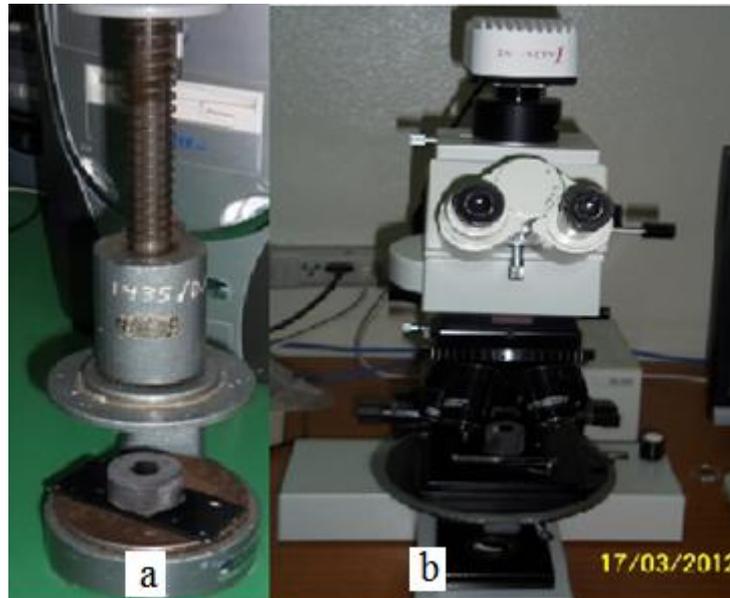


Figura 24: Niveladora Marca Weitzlab, Modelo Leitz e microscópio óptico Marca ZEISS

### 3.4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi utilizado um microscópio da marca Carl Zeiss, modelo EVO MA15 (Figura 25) no módulo elétron secundário (SE) e elétron retroespalhado (ERE), com o objetivo de avaliar a morfologia dos pós, a distribuição granulométrica, assim como observar a difusão entre as fases  $\beta$ -TCP e aço inox 316L.



Figura 25: Microscópio Eletrônico de Varredura.

## Capítulo 4

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PRECURSOR

Para caracterizar o material precursor foi realizada a análise da morfologia dos pós bem como a identificação da fase beta por meio da difração de raios-X.

Para melhorar a fluência do texto, o termo matriz será utilizado para se referir à fase do aço 316L.

#### 4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE $\beta$ -TCP

As partículas do pó de  $\beta$ -TCP apresentam um formato irregular, com dimensões que variam entre 0,5  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  (Figura 26). As partículas de  $\beta$ -TCP estavam em agregados com partículas menores sobre as partículas maiores, conforme os pontos assinalados (1, 2 e 3).

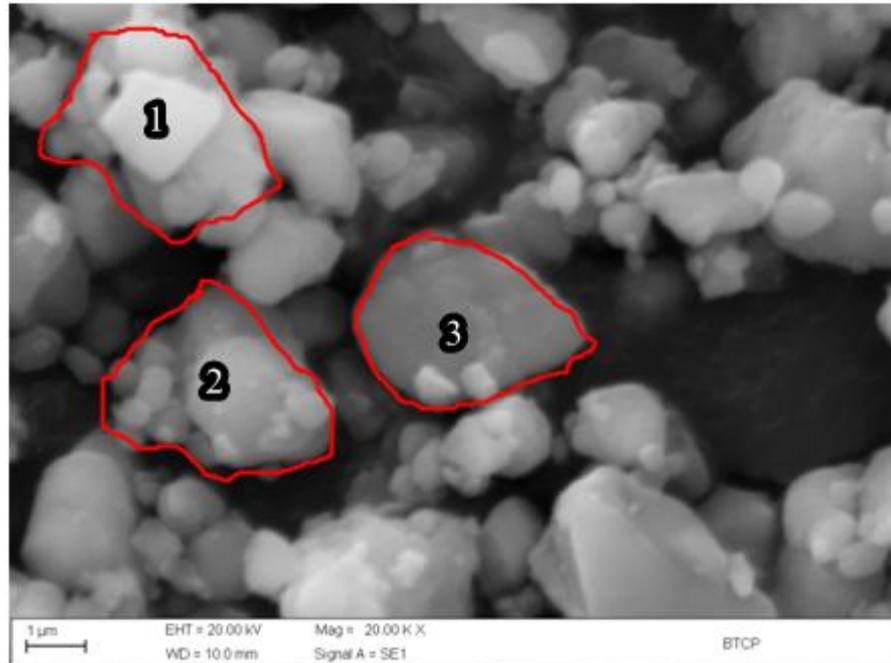


Figura 26: Fotomicrografia do tamanho e forma das partículas do pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo SE. Aumento 20000x.

A Figura 27 representa o difratograma obtido da análise do pó de  $\beta$ -TCP Utilizando as fichas do JCPDS 70-2065. Pode-se afirmar que todos os picos são característicos do pó de  $\beta$ -TCP. Foi utilizado o software High Score Plus.

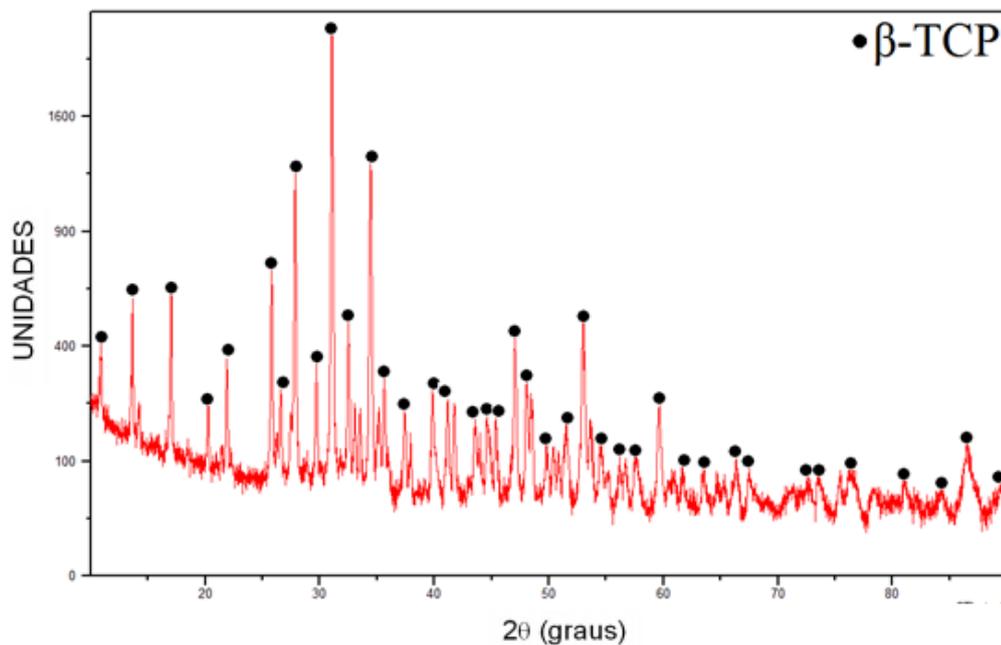


Figura 27: Difratograma de RX do  $\beta$ -TCP

#### 4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE AÇO INOX 316L

Na Figura 28 pode-se perceber que as partículas do pó de aço inox austenítico 316L apresentam um formato irregular, com dimensões que variam de 10  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ .

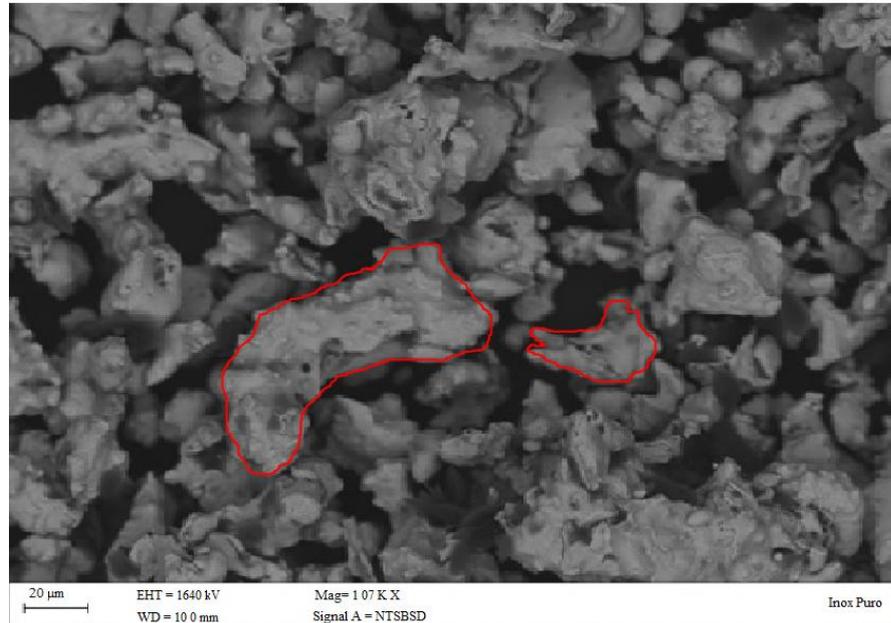


Figura 28: Fotomicrografia do pó de aço, obtida por MEV no modo SE. Aumento 1000x.

A Figura 29 representa o difratograma obtido do pó do aço 316L. Utilizando as fichas do JCPDS 33-0397. Pode-se afirmar que todos os picos são característicos do aço 316L. Foi utilizado o software High Score Plus.

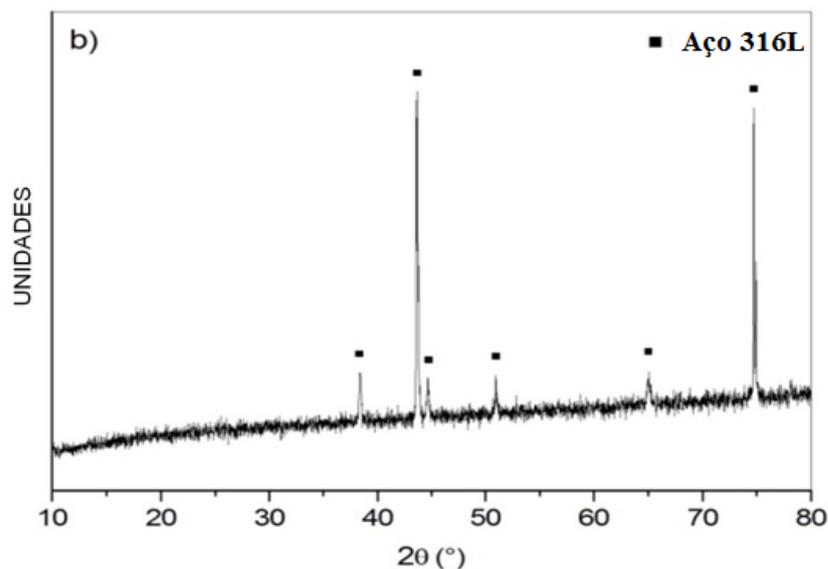


Figura 29: Difratograma de RX do aço 316L

### **4.1.3. AVALIAÇÃO DO EFEITO DO TEMPO DE MOAGEM NA MORFOLOGIA DOS PÓS PRECURSORES**

Foi feita a análise do efeito do tempo de moagem na morfologia de cada composição da mistura aço 316L/ $\beta$ -TCP (5%, 10%, 15% e 20%) por meio de microscopia eletrônica de varredura na modalidade SE.

A seguir serão apresentadas as fotomicrografias de cada tempo de moagem para cada composição. Ao final de cada composição será apresentado um quadro comparativo dos tempos de moagem e ao final de todas as composições será apresentado um quadro comparativo de todas as composições e tempos de moagem. O fundo de cor preta que é visível em todas as fotomicrografias a seguir representa a fita utilizada durante a análise. Foi feita uma ampliação gráfica de regiões selecionadas das fotomicrografias para melhorar a visualização. Para isto foi utilizado os programas Paint Brush e PhotoScape.

#### 4.1.3.1. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA COMPOSIÇÃO COMPOSTA POR 5% DE $\beta$ -TCP E 95% DE AÇO 316L

As fotomicrografias da composição 5% de  $\beta$ -TCP preparada nos tempos de 2, 5 e 10 horas estão representadas nas Figuras 30 a 35.

Na Figura 30 podemos observar que as partículas do aço inox 316 L possuem formatos lamelares (2) e esféricos (3) com dimensões que variaram de 2  $\mu$ m a 20  $\mu$ m.

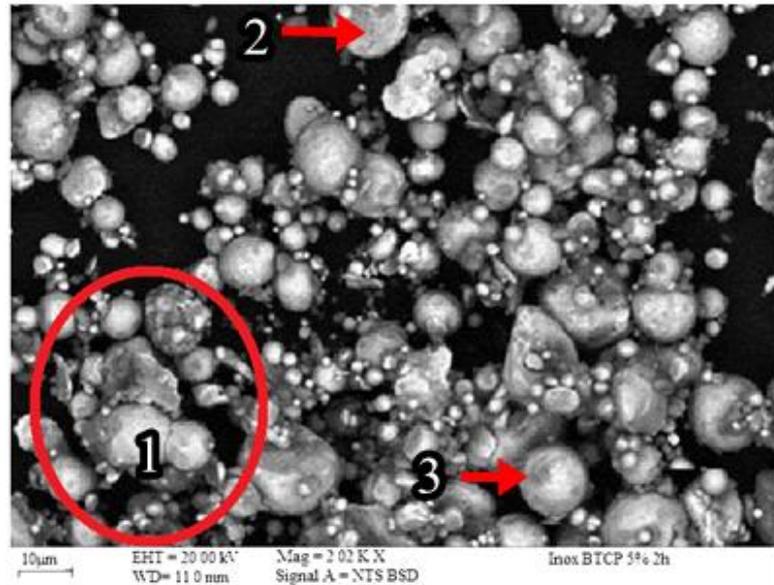


Figura 30: Fotomicrografia da composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE  
Tempo de moagem de 2 horas. Ampliação 2000x

A Figura 31 é uma ampliação da região demarcada (1) na Figura 30 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP, cuja coloração é cinza de tonalidade mais escura e as partículas da matriz apresentam coloração cinza mais clara.

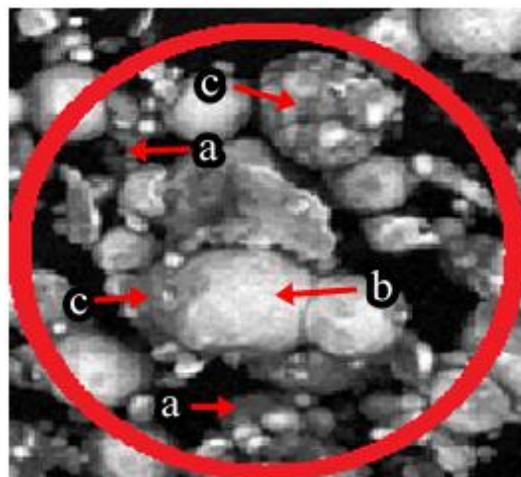


Figura 31: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 30.  
Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 32 As partículas do aço 316L apresentaram dimensões que variaram entre 5  $\mu\text{m}$  a 40 $\mu\text{m}$ . É possível verificar partículas com formato lamelar (4) e esférico (3) e partículas de  $\beta$ -TCP (2).

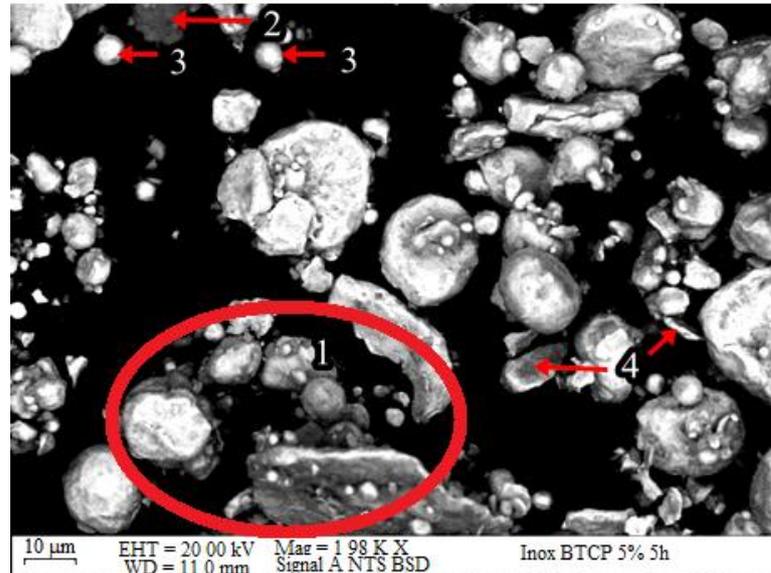


Figura 32: Fotomicrografia da composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE. Tempo de moagem de 5 horas. Ampliação 1980x

A Figura 33 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 32 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Verifica-se que as partículas do  $\beta$ -TCP (a) estão entre as partículas da matriz (b) e encontram-se em sua superfície (c), o que pode ser observado pelas regiões com tom de cinza mais escuro.

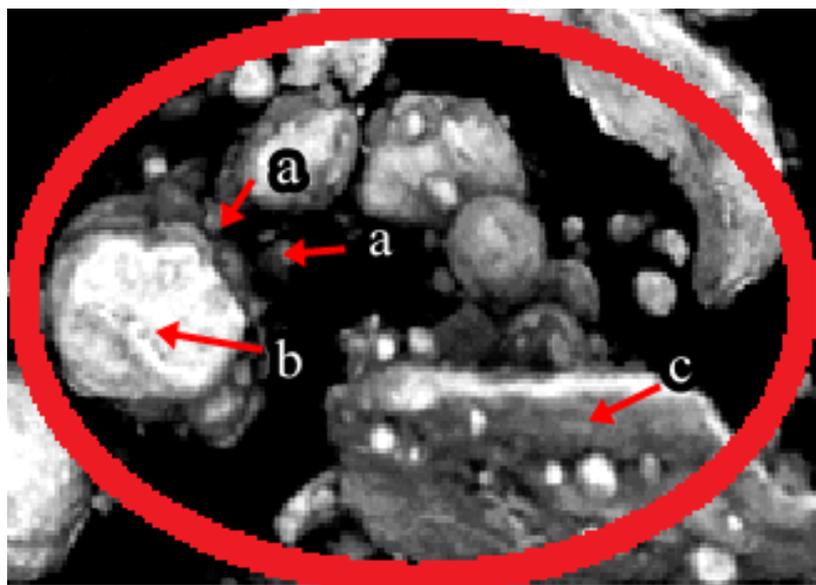


Figura 33: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 32. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 34 as partículas do aço 316L apresentaram dimensões que variaram entre 2  $\mu\text{m}$  a 60 $\mu\text{m}$ . Ao mesmo tempo em que a dimensão de uma boa parte das partículas do aço 316L diminuiu, vemos algumas partículas que apresentaram aumento de suas dimensões (4) o que indica estar havendo um processo de soldagem a frio (SURYNARAYANA, 2001). É possível observar partículas com formato lamelar (3), e esféricas (2). O aumento da tonalidade cinza escuro nas partículas da matriz indica que ocorreu uma boa distribuição das partículas do  $\beta$ -TCP.

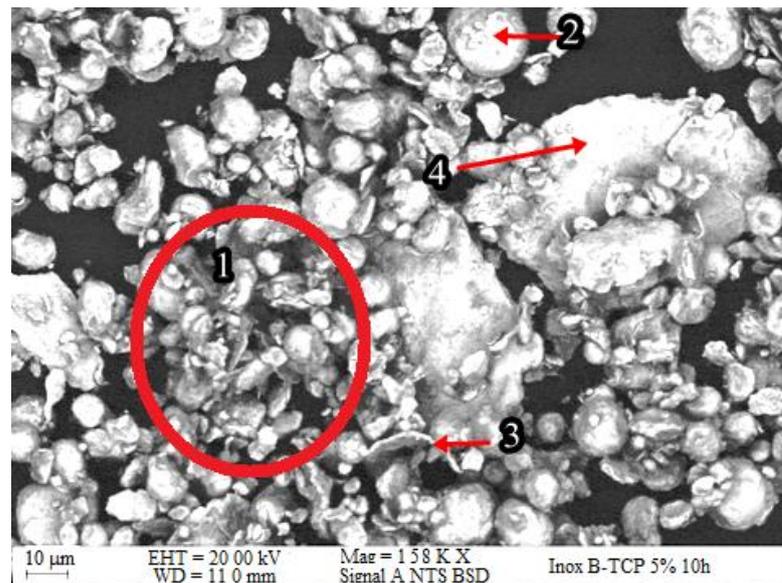


Figura 34: Fotomicrografia da composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE. Tempo de moagem de 10 horas. Ampliação 1580x

A Figura 35 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 34 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Verifica-se que as partículas do  $\beta$ -TCP (a) estão entre as partículas da matriz (b). É possível observar partículas da matriz que tiveram sua coloração escurecida, o que indica que estão “cobertas” pelo  $\beta$ -TCP (c).

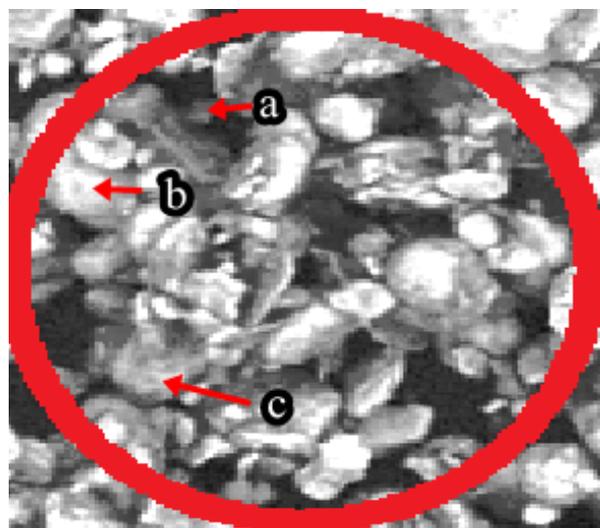


Figura 35: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 34. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

As Figuras 36.a, 36.b e 36.c são uma ampliação gráfica das fotomicrografias, cujo único objetivo é facilitar a visualização do recobrimento e somente nesta imagem não deve se levar em conta a escala métrica. Nelas pode-se verificar a evolução da morfologia com composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP frente ao aumento do tempo de moagem. Com 2 horas de moagem (Figura 36.a) percebe-se que a matriz deixa de apresentar um formato irregular e passa a apresentar um formato esférico. Percebe-se que com 5 horas de moagem (Figura 36.b) se inicia um processo de soldagem das partículas do aço devido a sua ductibilidade, o qual parece ser parcialmente revertido com 10 horas de moagem (Figura 36.c). Isto pode ser observado pelo ao aumento do número de partículas da matriz com dimensões menores, este fenômeno foi citado por Suryanarayana (2001). Verifica-se também um maior recobrimento das partículas de aço 316L pelo  $\beta$ -TCP com o aumento do tempo de moagem.

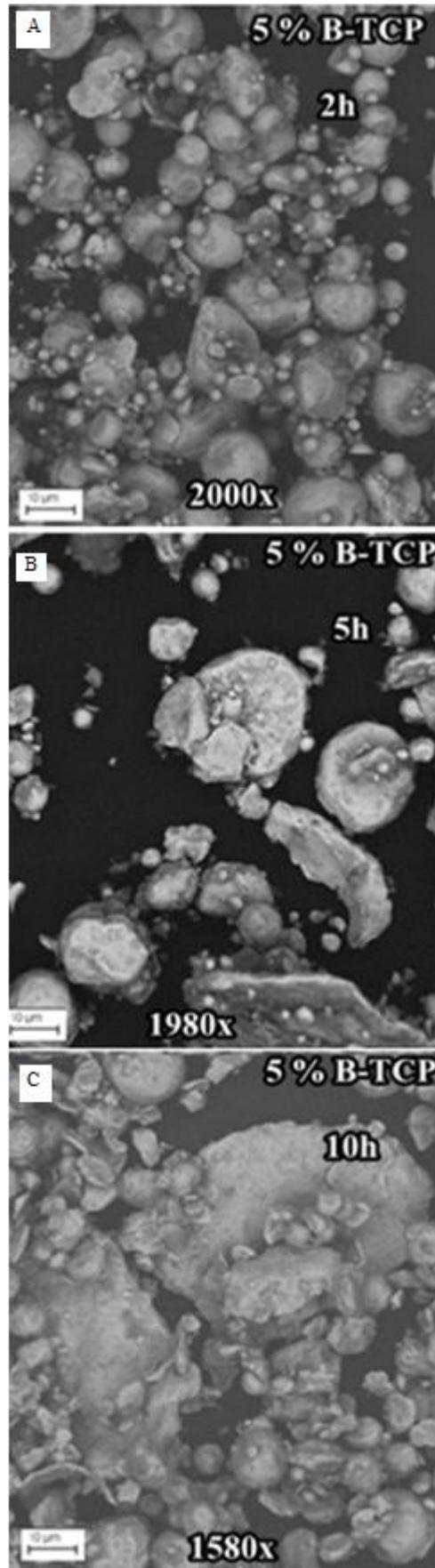


Figura 36: Fotomicrografia da comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE

#### 4.1.3.2. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA COMPOSIÇÃO COMPOSTA POR 10% DE $\beta$ -TCP E 90% DE AÇO 316L

As fotomicrografias da composição 10% de  $\beta$ -TCP preparada nos tempos de 2 horas (Figura 37), 5 horas (Figura 39) e 10 horas (Figura 41) estão representadas abaixo.

Pode-se observar na Figura 37 uma ampla distribuição das partículas de  $\beta$ -TCP (4) entre a matriz e que o  $\beta$ -TCP (cinza escuro) recobriu uma grande parte da matriz (cinza claro). As partículas do aço 316L apresentam dimensões que variam de 2  $\mu$ m a 40  $\mu$ m, com formatos lamelares (3) e esféricos (2).

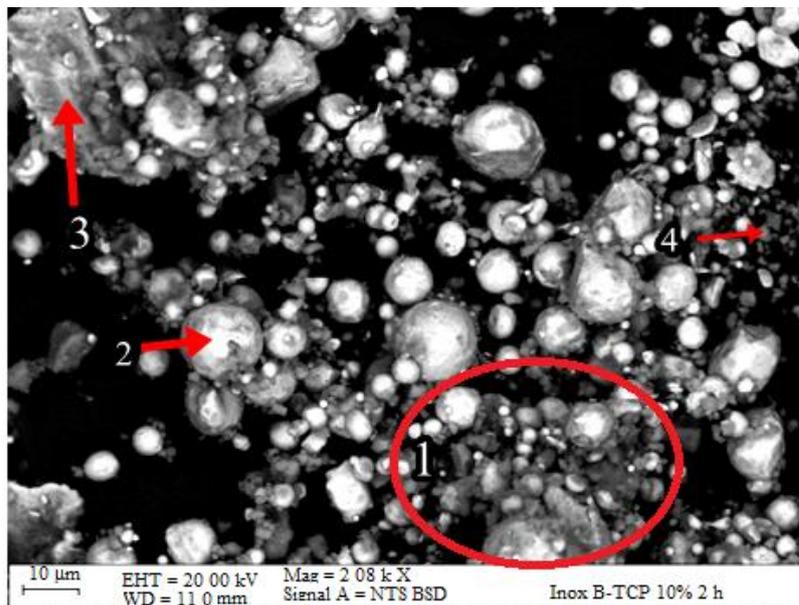


Figura 37: Fotomicrografia da composição 10% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE. Tempo de moagem de 2 horas. Ampliação 2000x

A Figura 38 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 37 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (d) está entre as partículas da matriz (a), tendo se aglomerado em algumas regiões (b). Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo  $\beta$ -TCP (c).

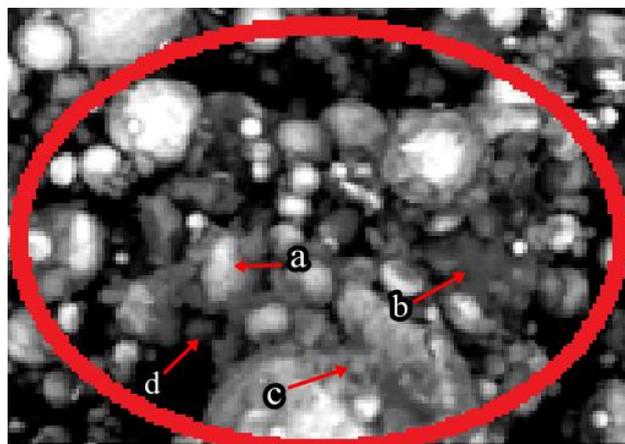


Figura 38: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 37. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 39 verifica-se que a maior parte das partículas do  $\beta$ -TCP (2) está entre as partículas da matriz. As partículas do aço 316L apresentam dimensões que variaram de 1  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ , com formato esférico (4) e lamelar (3).

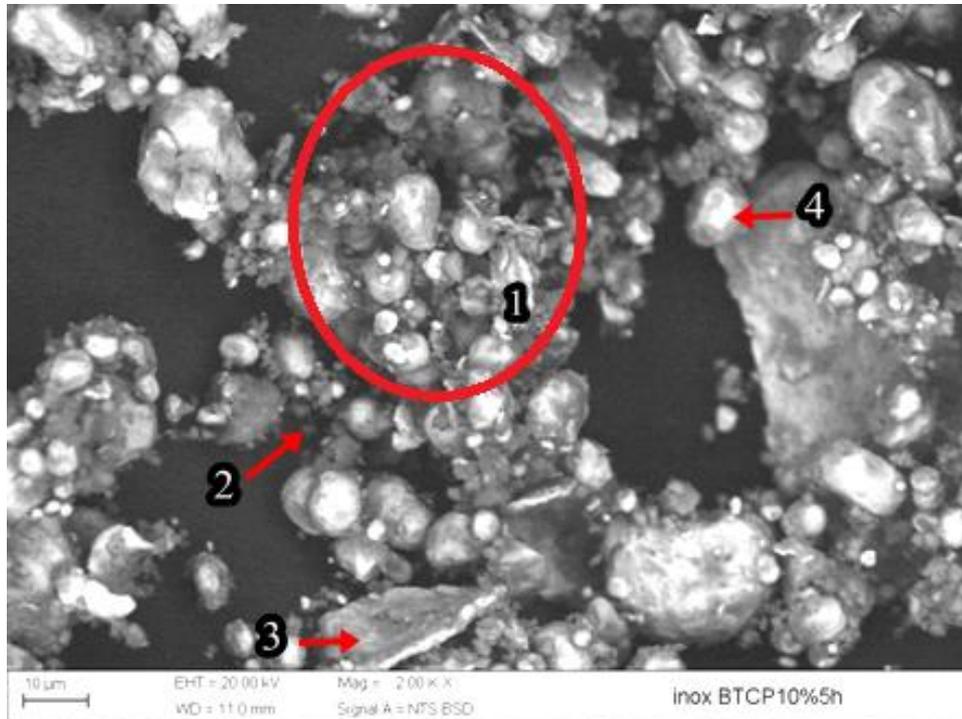


Figura 39: Fotomicrografia da composição 10% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE  
Tempo de moagem de 5 horas. Ampliação 2000x MEV Modo ERE

A Figura 40 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 39 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP está entre as partículas da matriz (c), tendo se aglomerado em algumas regiões (b). Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a).

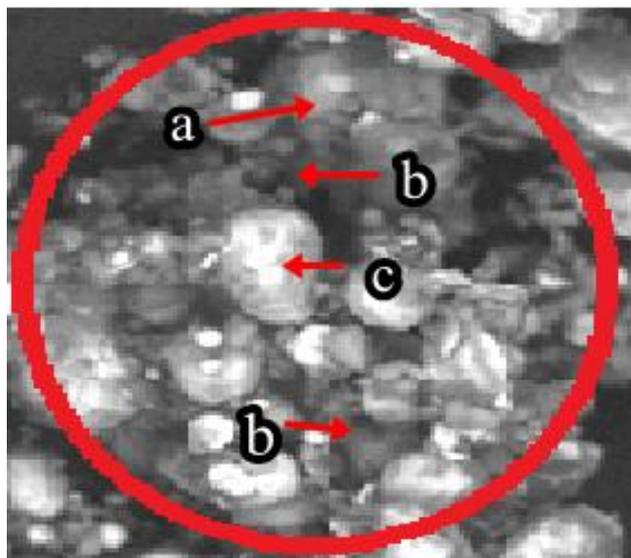


Figura 40: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 39. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 41 é mostrado que as partículas de  $\beta$ -TCP estão entre as partículas do aço 316L (2). É possível observar partículas do aço 316L cobertas pelo  $\beta$ -TCP (1). Percebe-se uma boa distribuição das partículas do  $\beta$ -TCP. As partículas do aço 316L apresentam dimensões que variaram entre 2  $\mu\text{m}$  a 60 $\mu\text{m}$ . É possível observar partículas com formato lamelar (3), e esféricas (4).

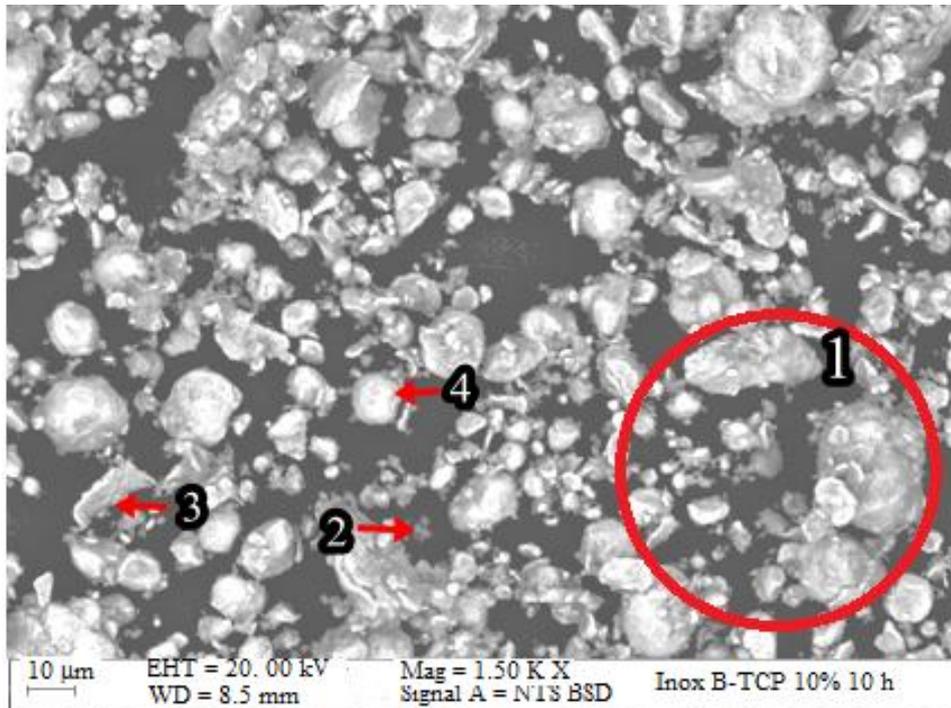


Figura 41: Fotomicrografia da composição 10% de pó de  $\beta$ -TCP obtida por MEV no modo ERE. Tempo de moagem de 10 horas. Ampliação 2000x MEV Modo ERE

A Figura 42 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 41 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a).

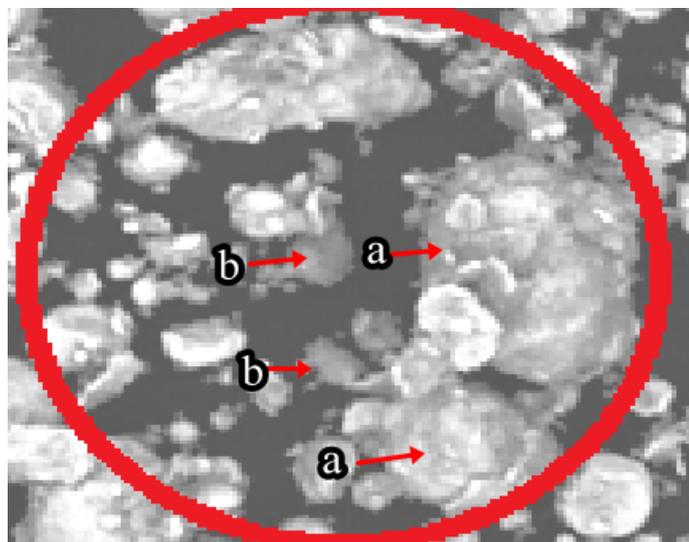


Figura 42: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 41. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

As Figuras 43a, 43.b e 43.c são uma ampliação gráfica das fotomicrografias, cujo único objetivo é facilitar a visualização do recobrimento e somente nesta imagem não deve se levar em conta a escala métrica. Nas Figuras 43a, 43.b e 43.c observam-se as diferenças da morfologia da composição 10% de pó de  $\beta$ -TCP com o aumento do tempo de moagem. Percebe-se que após 2 horas de moagem (Figura 43.a) as partículas de  $\beta$ -TCP recobrem algumas partículas do aço e a formam aglomerados. Com 5 horas de moagem (Figura 43.b) os aglomerados aumentam e o  $\beta$ -TCP recobre mais partículas da matriz. Na Figura 43.c observa-se que com o aumento do tempo de moagem (10 horas) os aglomerados diminuem e o  $\beta$ -TCP recobre a maior parte da matriz.

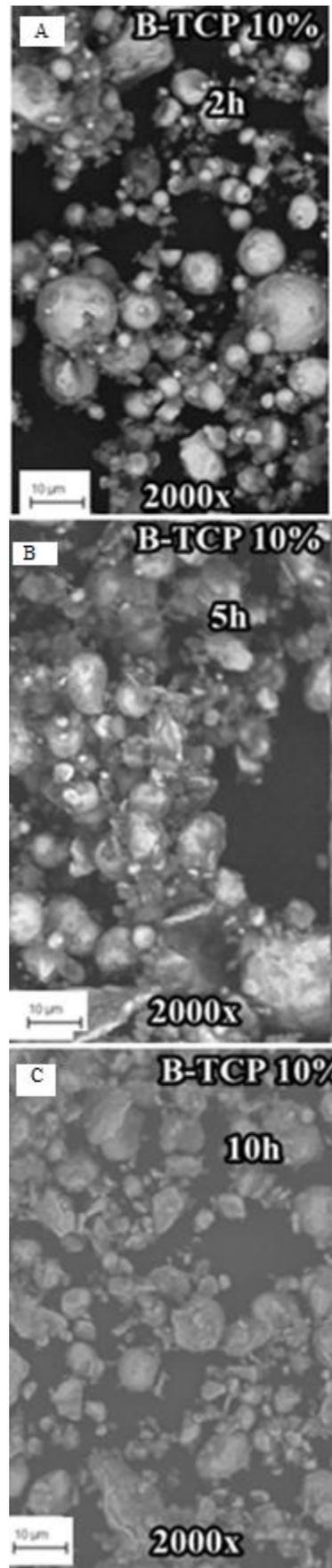


Figura 43 Fotomicrografia da comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 10% de pó de  $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE..

#### 4.1.3.3. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA COMPOSIÇÃO COMPOSTA POR 15% DE $\beta$ -TCP E 85% DE AÇO 316L

As fotomicrografias da composição 15% de  $\beta$ -TCP preparada nos tempos de 2 horas (Figura 44), 5 horas (Figura 45) e 10 horas (Figura 46) serão apresentadas abaixo.

Pode-se observar na Figura 44 que as partículas de  $\beta$ -TCP (2) se aglomeraram (1) o  $\beta$ -TCP recobriu algumas partículas da matriz (4). As partículas do aço 316L apresentaram dimensões que variam de 1  $\mu$ m a 20 $\mu$ m e revelaram formatos esféricos (3).

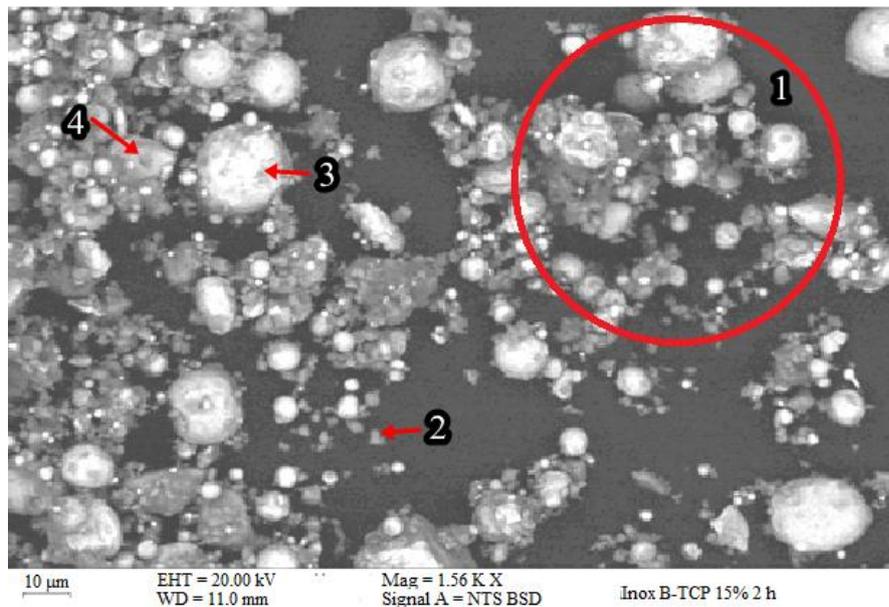


Figura 44: Fotomicrografia da composição 15% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 2 horas. Ampliação 1560x

A Figura 45 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 44 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). Podo-se perceber que o  $\beta$ -TCP se aglomerou em algumas regiões (c).

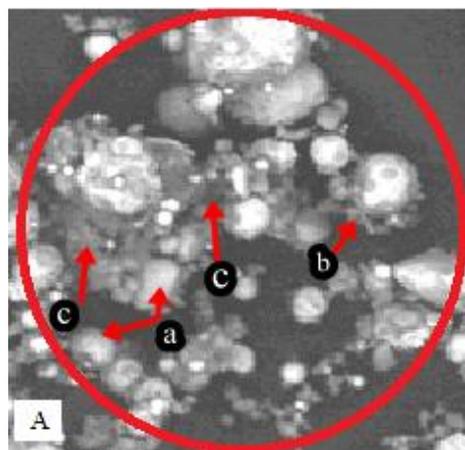


Figura 45: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 44. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Verifica-se na Figura 46 que a quantidade de aglomerados de  $\beta$ -TCP (2) aumentou e passou a recobrir as partículas da matriz (4). As partículas do aço 316L apresentaram dimensões que variam de 1  $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$ , com formatos esféricos (3) e lamelares (5).

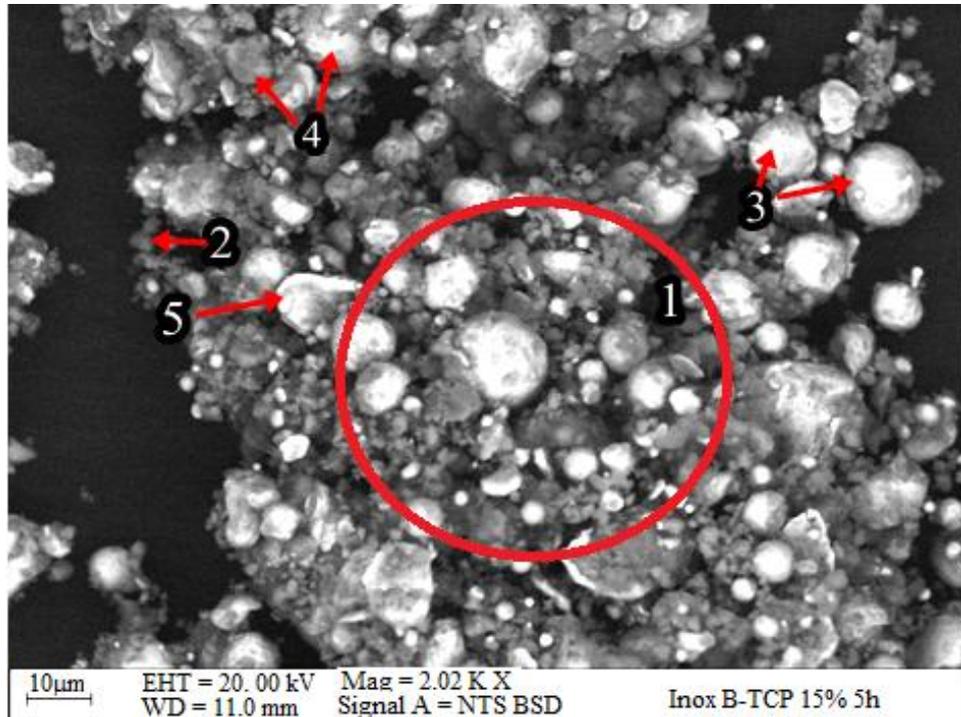


Figura 46: Fotomicrografia da composição 15% de pó de  $\beta$ -TCP. Tempo de moagem de 5 horas. Obtida por MEV Modo ERE. Ampliação 2000x.

A Figura 47 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 46 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). Podo-se perceber que o  $\beta$ -TCP se aglomerou em algumas regiões (c).

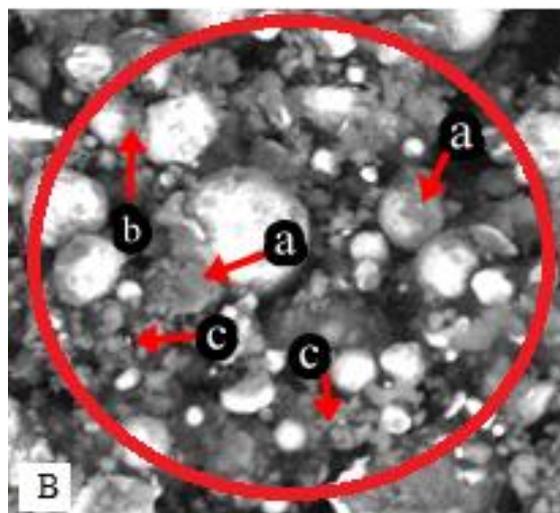


Figura 47: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 46. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Pode-se observar na Figura 48 que o  $\beta$ -TCP (2) está recobrindo a matriz (4), estando mais distribuído na matriz. As partículas do aço 316L apresentam dimensões que variam de 0,5  $\mu\text{m}$  a 10 $\mu\text{m}$ , com formatos esféricos (3) e lamelares (5).

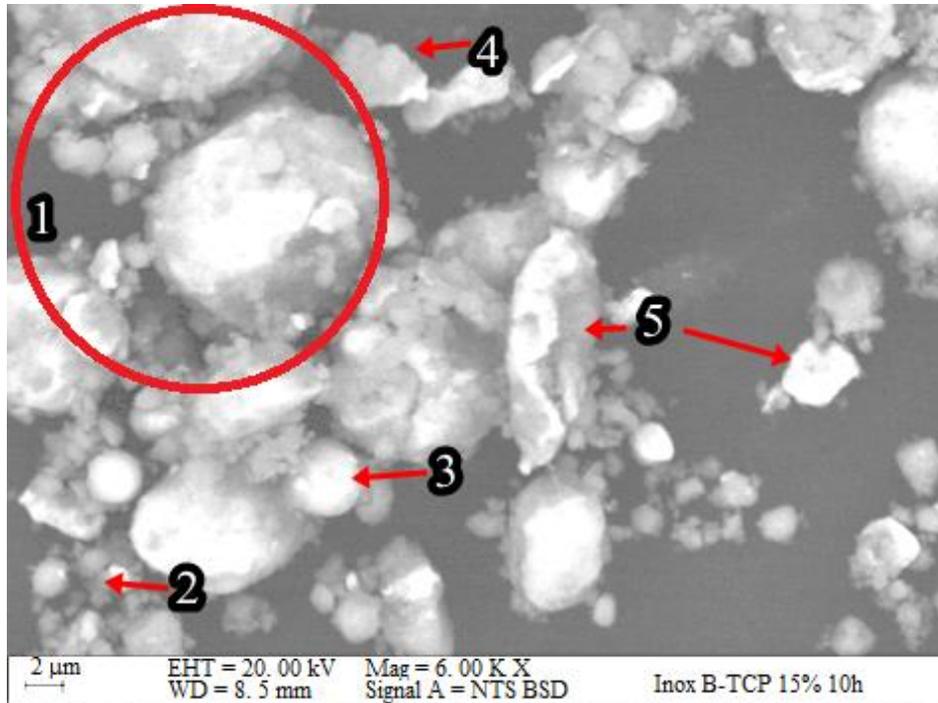


Figura 48: Fotomicrografia da composição 15% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 10 horas. Ampliação **6000x**

A Figura 49 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 47 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). Pode-se perceber que o  $\beta$ -TCP se aglomerou em algumas regiões (c).

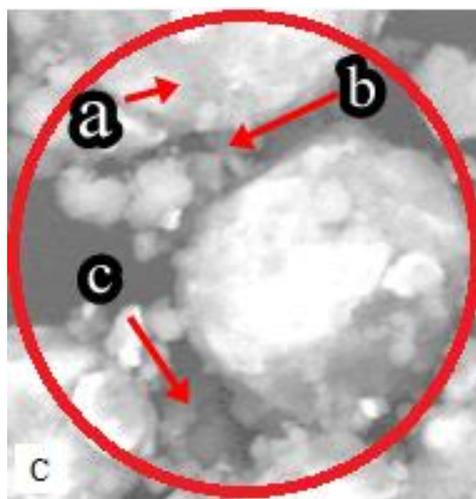


Figura 49: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 47. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 50 verifica-se a evolução da morfologia da composição 15% de pó de  $\beta$ -TCP com o aumento do tempo de moagem. Observa-se que com 2 horas (Figura 50.a) de moagem as partículas de  $\beta$ -TCP formam aglomerados e encontram-se em torno das partículas do aço. Com 5 horas (Figura 50.b) de moagem há um aumento da quantidade de aglomerados que passam a agrupar as partículas da matriz. Com o aumento do tempo de moagem para 10 horas (Figura 50.c) os aglomerados diminuem e o  $\beta$ -TCP passa a recobrir a maior parte da matriz.

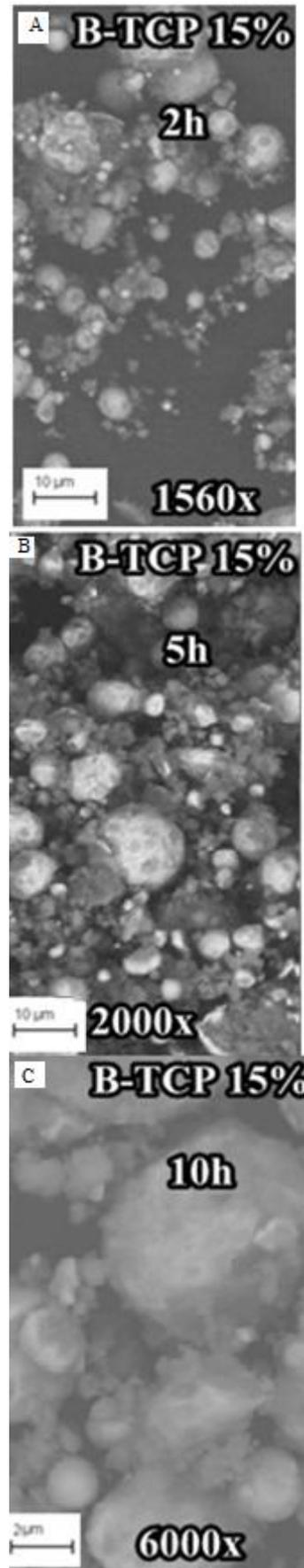


Figura 50: Fotomicrografia da comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 15% de pó de  $\beta$ -TCP. MEV Modo ERE.

#### 4.1.3.4. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DA COMPOSIÇÃO COMPOSTA POR 20% DE $\beta$ -TCP E 80% DE AÇO 316L

As fotomicrografias da composição 20% de  $\beta$ -TCP preparada nos tempos de 2 horas (Figura 51), 5 horas (Figura 53) e 10 horas (Figura 55) serão representadas abaixo.

Verifica-se que na Figura 51 as partículas de  $\beta$ -TCP (2) se aglomeraram (3) e também envolveu uma maior parte da matriz. As partículas do aço inox 316L apresentam dimensões que variam de 1  $\mu$ m a 20 $\mu$ m, com formatos lamelares (5) e esféricos (4).

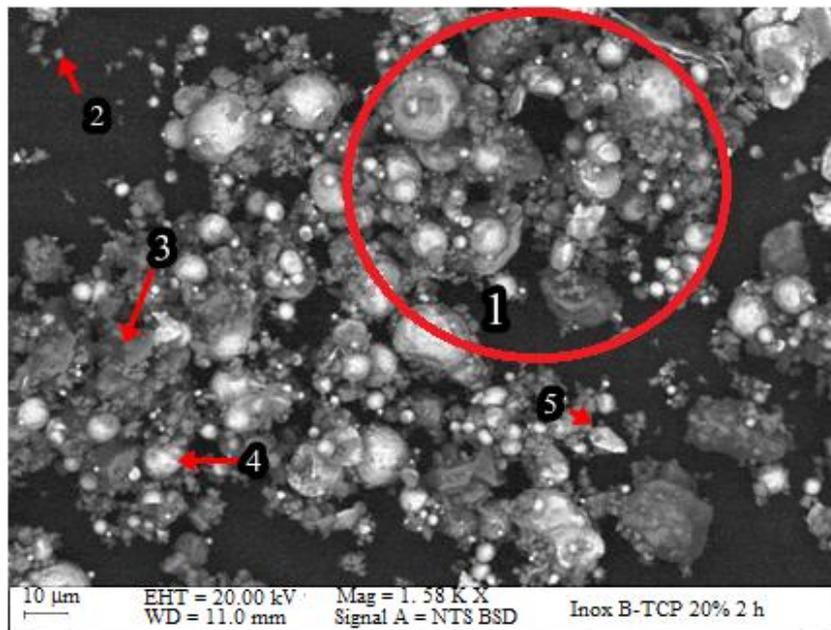


Figura 51: Fotomicrografia da composição 20% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 2 horas. Ampliação 1580x

A Figura 52 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 51 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). Pode-se perceber que o  $\beta$ -TCP aglomerou em algumas regiões (c).

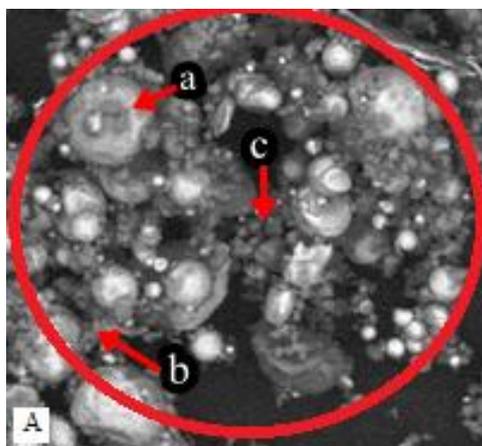


Figura 52: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 51. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Observa-se na Figura 53 que as partículas de  $\beta$ -TCP (2) estão bem distribuídas envolvendo as partículas da matriz (1). O  $\beta$ -TCP formou aglomerados (3). As partículas do aço 316L apresentam dimensões que variam de 1  $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$ , com formatos lamelares (5) e esféricos (4).

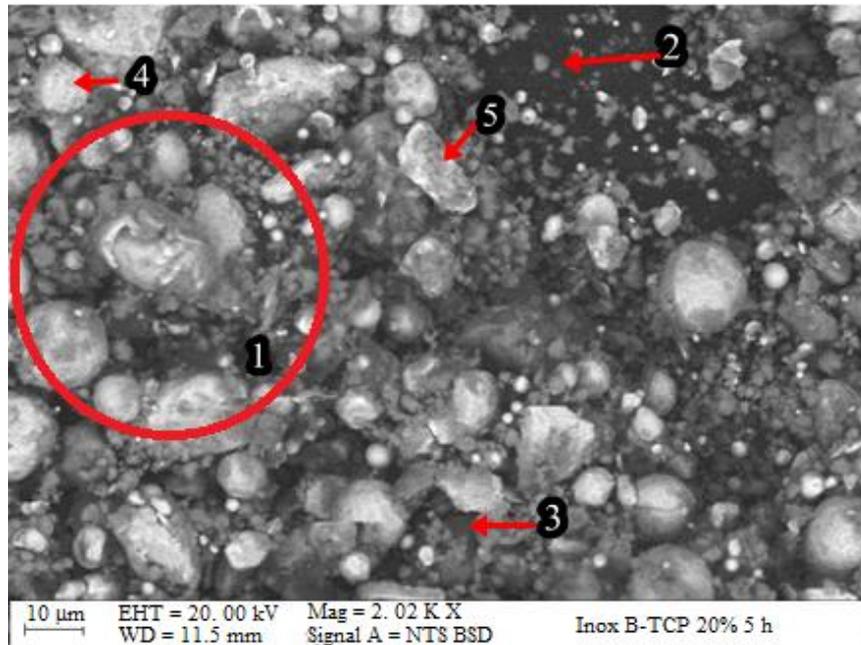


Figura 53: Fotomicrografia da composição 20% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 5 horas. Ampliação 2000x

A Figura 54 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 53 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). E novamente pode-se notar que o  $\beta$ -TCP aglomerou em algumas regiões (c).

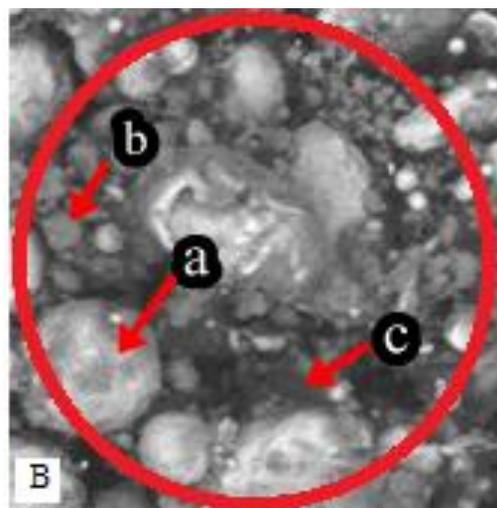


Figura 54: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 53. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Verifica-se na Figura 55 que as partículas de  $\beta$ -TCP (2) estão muito bem distribuídas na matriz, apresentando uma menor quantidade de aglomerados, tendo envolvido a maioria de suas partículas. As partículas do aço 316L apresentaram dimensões que variam de 1  $\mu\text{m}$  a 20 $\mu\text{m}$ , com formatos lamelares (5) e esféricos (4). Observa-se poucos aglomerados (3).

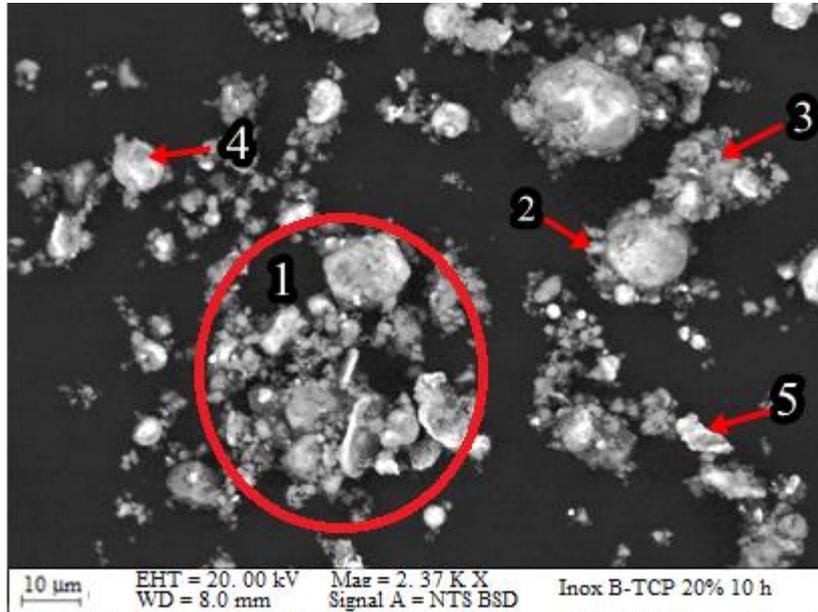


Figura 55: Fotomicrografia da composição 20% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE Tempo de moagem de 10 horas. Ampliação 2000x

A Figura 56 é uma ampliação da região demarcada (1) da Figura 55 para uma melhor visualização das partículas de  $\beta$ -TCP. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (b) está entre as partículas da matriz. Algumas partículas da matriz foram recobertas pelo o  $\beta$ -TCP (a). Podo-se perceber que o  $\beta$ -TCP se aglomerou em algumas regiões (c).

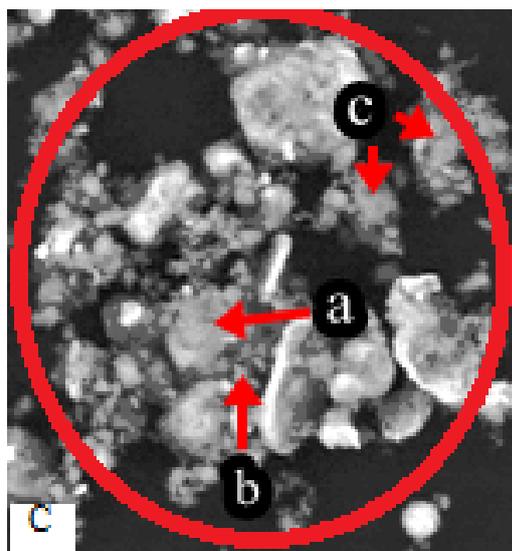


Figura 56: Ampliação gráfica da região 1 da Figura 55. Visualização do recobrimento de  $\beta$ -TCP na matriz.

Na Figura 57 verifica-se a evolução da morfologia da composição 20% de pó de  $\beta$ -TCP com o aumento do tempo de moagem. Percebe-se que com 2 horas (Figura 57.a) de moagem as partículas de  $\beta$ -TCP formam aglomerados em torno das partículas do aço. Com 5 horas (Figura 57.b) de moagem há uma diminuição da quantidade de aglomerados e uma maior quantidade de  $\beta$ -TCP passa a recobrir as partículas do aço. Com o aumento do tempo de moagem para 10 horas (Figura 57.c) o  $\beta$ -TCP ficou bem distribuído na matriz do aço e recobre uma região maior da matriz.

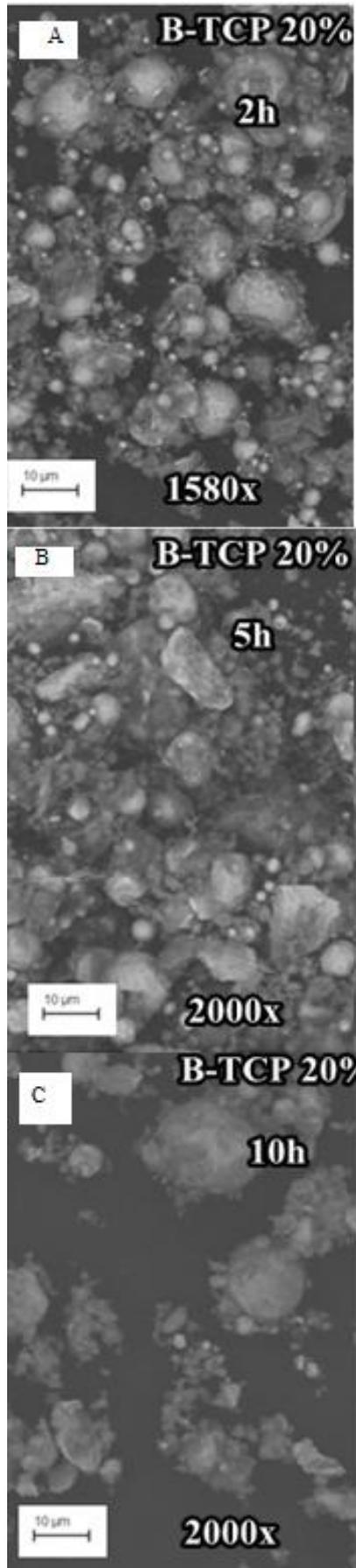


Figura 57: Fotomicrografia da comparação da influência do tempo de moagem na morfologia da composição 20% de pó de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE.

#### **4.1.3.5.COMPARAÇÃO DAS MUDANÇAS MICROESTRUTURAIS EM TODAS AS COMPOSIÇÕES E AUMENTO DO TEMPO DE MOAGEM**

A Figura 58 é composta por 12 micrografias as quais foram tiradas em várias ampliações diferentes para que se possa observar os detalhes de cada condição de moagem. Analisando a Figura 58 verifica-se:

- Na composição 5% de pó de  $\beta$ -TCP e 95% de aço inox 316Lo aumento do tempo de moagem promove a formação de partículas lamelares e também um maior recobrimento das partículas de aço 316L pelo  $\beta$ -TCP (Figuras 57..a, 57.b, 57.c).

- Nas composições de 10%, 15% e 20% de pó de  $\beta$ -TCP houve a formação de aglomerados e com o aumento do tempo de moagem ocorre o aumento destes aglomerados que passam a agregar matriz (Figuras 57.d, 57.e, 57.f, 57.g, 57.h, 57.i, 57.j,57.l, 57.m).

- Nas composições de 10%, 15% e 20% de pó de  $\beta$ -TCP os aglomerados foram desfeitos com 10 horas de moagem, tempo no qual a partícula do aço ficou mais recoberta. (Figuras 57.d, 57.e, 57.f, 57.g, 57.h, 57.i, 57.j,57.l, 57.m).

- A composição de 20% de  $\beta$ -TCP moída por 10 horas (Figura 57.m) apresentou a melhor distribuição do  $\beta$ -TCP na matriz, assim como o recobrimento desta matriz foi mais completo.

- Com o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP houve uma diminuição da quantidade e das dimensões das lamelas da matriz.

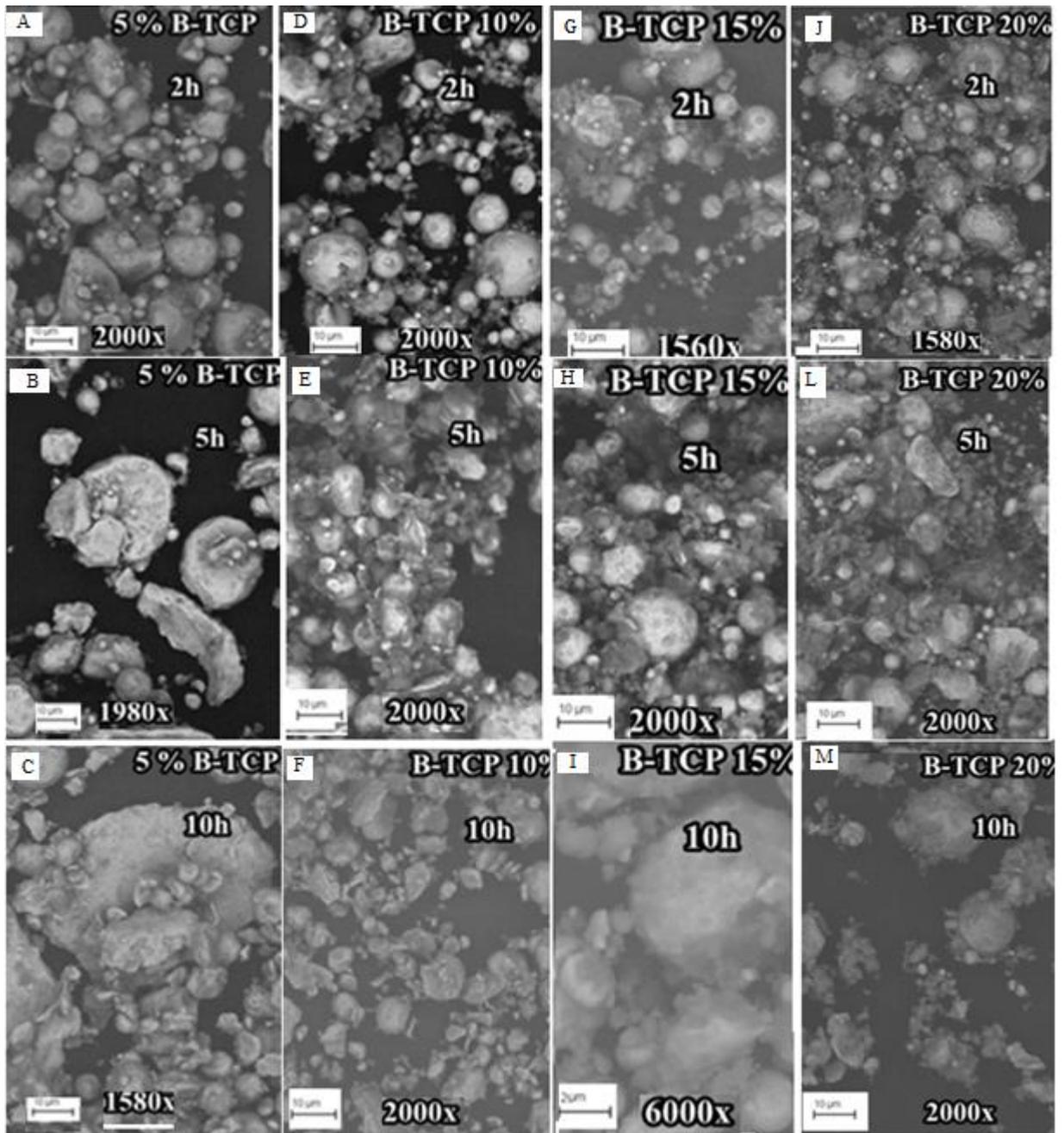


Figura 58: Fotomicrografia da comparação da evolução da morfologia das composições de 5%, 10%, 15% e 20% de pó de  $\beta$ -TCP em matriz com a variação do tempo de moagem de 2 horas, 5 horas e 10 horas.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL COMPACTADO

Após a análise da influência do tempo de moagem, iniciaram-se as análises das composições moídas por 10 horas, uma vez que esse tempo de moagem permitiu uma maior homogeneidade da amostra.

O material após ter sido compactado sua densidade a verde foi calculada a fim de se verificar se haverá alterações significativas no seu valor após a sinterização.

### 4.2.1. DENSIDADE A VERDE

Para o cálculo da densidade a verde foi utilizada a equação (3) e os resultados estão listados na tabela 5.

$$\rho = \frac{4 m}{l \pi d^2} \quad (3)$$

Tabela 5: Densidade a verde das composições

| % $\beta$ -TCP | $m$<br>(g) | $l$<br>(cm) | $d$<br>(cm) | $\rho$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|----------------|------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| 5%             | 4,8945     | 0,78        | 1,21        | 5,50                           |
| 10%            | 4,6289     | 0,77        | 1,20        | 5,27                           |
| 15%            | 4,8833     | 0,86        | 1,19        | 4,99                           |
| 20%            | 4,9080     | 0,92        | 1,20        | 4,72                           |

Na Figura 59: Verifica-se que a densidade diminuiu com o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP. Uma vez que a densidade do  $\beta$ -TCP é menor do que a densidade do aço inox 316L, o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP diminuiu a densidade do biocompósito.

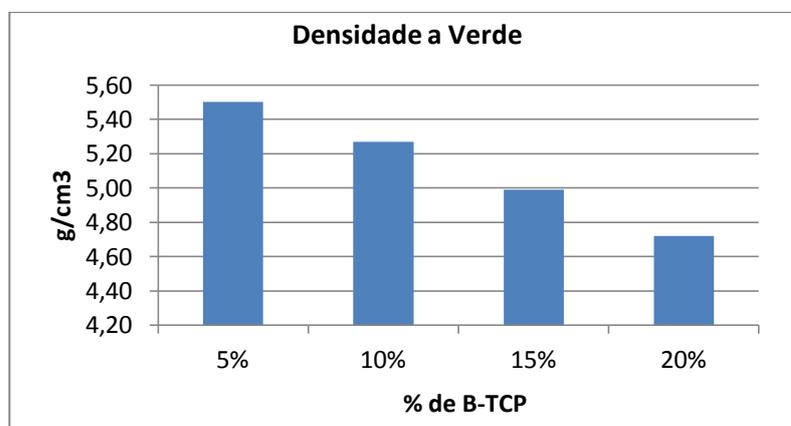


Figura 59: Variação da densidade com a variação da composição. Valores de densidade em (g/cm<sup>3</sup>).

### **4.3. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SINTERIZADO**

O material sinterizado foi caracterizado por meio da análise de cada composição de 5%, 10%, 15% e 20%  $\beta$ -TCP preparada por 10 horas, uma vez que neste tempo foi observado o maior recobrimento da matriz. A temperatura de sinterização foi de 1100°C por 1 hora. Foram feitos ensaios análise das características microestruturais por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura nos modos SE (morfologia) e EDS (identificação da composição atômica), avaliação da porosidade e ensaio de densidade aparente. O termo matriz será utilizado para se referir à fase do aço inox 316L.

#### **4.3.1. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES DE IMAGENS**

##### **4.3.1.1. MICROSCOPIA ÓPTICA**

A seguir serão apresentados os resultados de cada composição obtidos utilizando o microscópio óptico marca ZEISS, Modelo Jenavert.

Todas as composições foram sinterizadas à 1100°C por 1 hora. Tendo sido polidas com alumina.

A mesma amostra foi utilizada para produzir as fotomicrografias com e sem análise de fases para cada composição.

Para a identificação das fases foi utilizado o Software analysSiSdocu da Imaging System Co. As colorações utilizadas na análise de fases foram escolhidas pelo programa. A cor azul representa o  $\beta$ -TCP, a cor amarela representa a matriz e a cor verde representa os poros.

#### 4.3.1.1.1. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 5% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Observa-se na Figura 60 que as partículas apresentaram formas irregulares cujas dimensões variaram de 5  $\mu\text{m}$  até 65  $\mu\text{m}$ . Percebe-se uma distribuição de partículas de coloração mais escuras (2) entre partículas maiores mais claras (1). Isso sugere que o  $\beta$ -TCP se dispersou entre as partículas da matriz e também se depositou na superfície de pequenas áreas da matriz.

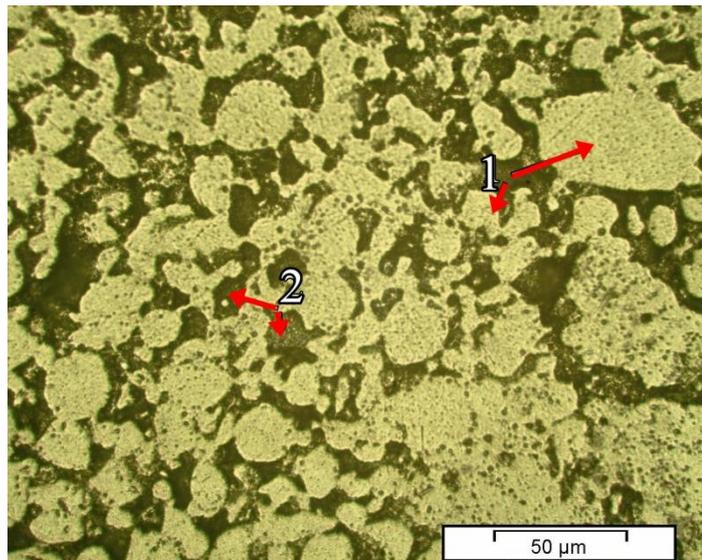


Figura 60: Fotomicrografia da composição  $\beta$ -TCP 5%. Obtida por MO. Ampliação 500x

A Figura 61 mostra uma região azul (2) que representa o  $\beta$ -TCP, o qual está bem distribuído na região amarela (1) que representa a matriz do aço 316L. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP também está depositado sobre a matriz (1). É possível identificar algumas regiões (verde) que sugerem a presença de poros (3).

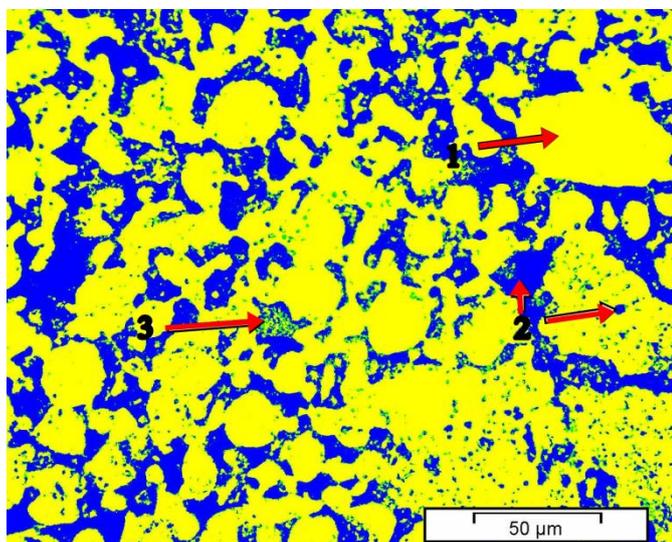


Figura 61: Fotomicrografia com separação de fases da composição  $\beta$ -TCP 5%. Obtida por MO. Ampliação 500x

#### 4.3.1.1.2. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 10% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Verifica-se na Figura 62 que as partículas apresentaram dimensões menores, com tamanhos variando de 1  $\mu\text{m}$  até 20  $\mu\text{m}$  e formas irregulares - lamelares (3) e esféricas (1). Percebe-se uma maior quantidade de  $\beta$ -TCP (2) depositada na superfície de diversas áreas da matriz.

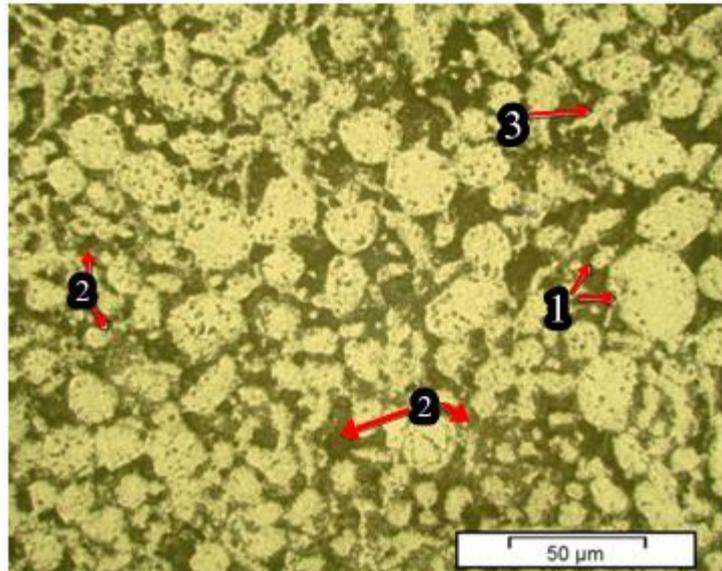


Figura 62: Fotomicrografia da composição  $\beta$ -TCP 10%. Obtida por MO. Ampliação 500x

A Figura 63 mostra que o  $\beta$ -TCP (2) está distribuído na matriz (1) e também está depositado sobre e no interior da matriz. É possível identificar algumas regiões (3) que sugerem a presença de poros.

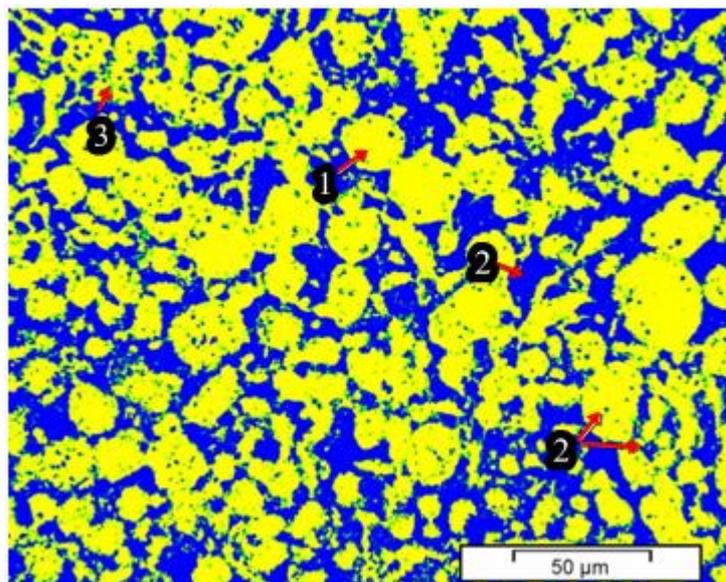


Figura 63: Fotomicrografia com separação de fases da composição  $\beta$ -TCP 10%. Obtida por MO. Ampliação 500x

#### 4.3.1.1.3. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 15% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

A Figura 64 indica que as partículas apresentaram dimensões menores, com tamanhos variando de 1  $\mu\text{m}$  até 30  $\mu\text{m}$  e formas irregulares-lamelares (1) e esféricas(4). Percebe-se uma maior quantidade de  $\beta$ -TCP depositada no contorno da matriz (2). Assim como pontos de cor cinza escuro de aglomerados de  $\beta$ -TCP entre as partículas da matriz (3).

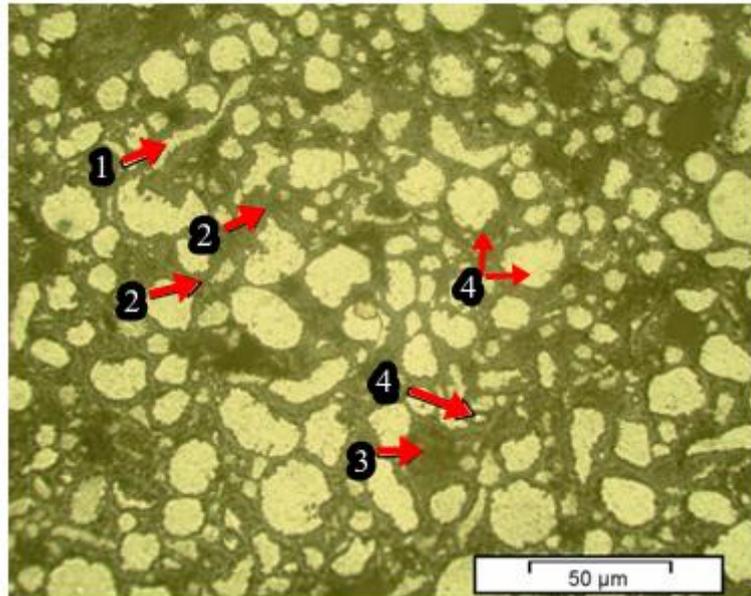


Figura 64: Fotomicrografia da composição  $\beta$ -TCP 15%. Obtida por MO. Ampliação 500x

Na Figura 65 observa-se que o  $\beta$ -TCP (2) teve uma maior distribuição na matriz (1), cujas partículas estão menores. É possível identificar um aumento nas regiões (3) que sugerem a presença de poros.

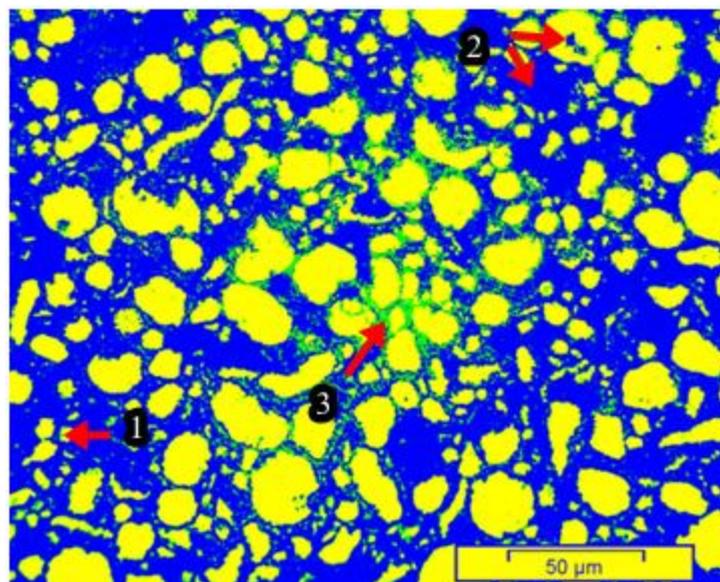


Figura 65: Fotomicrografia com separação de fases da composição  $\beta$ -TCP 15%. Obtida por MO. Ampliação 500x

#### 4.3.1.1.4. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 20% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Na Figura 66 observa-se que as partículas da matriz apresentam dimensões menores (1), com tamanhos variando de 1  $\mu\text{m}$  até 35  $\mu\text{m}$  e formas irregulares - lamelares e esféricas. Percebe-se uma maior quantidade de  $\beta$ -TCP (2) depositada na superfície de diversas áreas da matriz e entre as partículas da matriz a ponto de formar aglomerados de  $\beta$ -TCP (3).

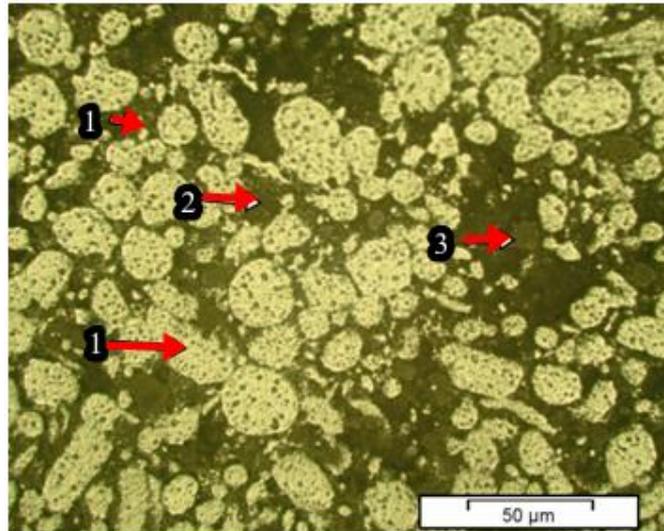


Figura 66: Fotomicrografia da composição  $\beta$ -TCP 20%. Obtida por MO. Ampliação 500x

Verifica-se na Figura 67 que o  $\beta$ -TCP (2) teve uma maior distribuição na matriz (1), podendo-se notar sua presença em diversas regiões, inclusive na superfície das partículas da matriz, o que pode ser relativo ao aumento do depósito de  $\beta$ -TCP sobre a matriz. É possível identificar o aumento da quantidade e da distribuição de regiões que sugerem a presença de poros (3).

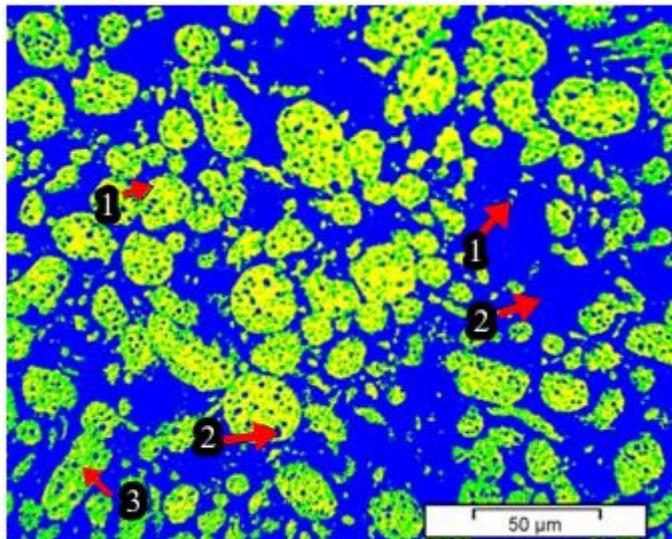


Figura 67: Fotomicrografia com separação de fases da composição  $\beta$ -TCP 20%. Obtida por MO. Ampliação 500x

#### 4.3.1.1.5. COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES COM O AUMENTO DA QUANTIDADE DE $\beta$ -TCP

Analisando a Figura 68, verifica-se que:

- Nas composições de 15% e 20% de  $\beta$ -TCP houve a formação de aglomerados.
- Na composição de 15% o  $\beta$ -TCP se posiciona no entorno da matriz. Na composição de 20% a formação de aglomerado levou a um maior afastamento das partículas da matriz que pode ser percebido pelo aumento da cor azul entre as partículas de cor amarela.
- Percebe-se que com o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP houve uma melhor distribuição na matriz. Houve o aumento da formação de poros e isso pode estar relacionado à quantidade de  $\beta$ -TCP, uma vez que a área verde aumenta proporcionalmente ao aumento de  $\beta$ -TCP.

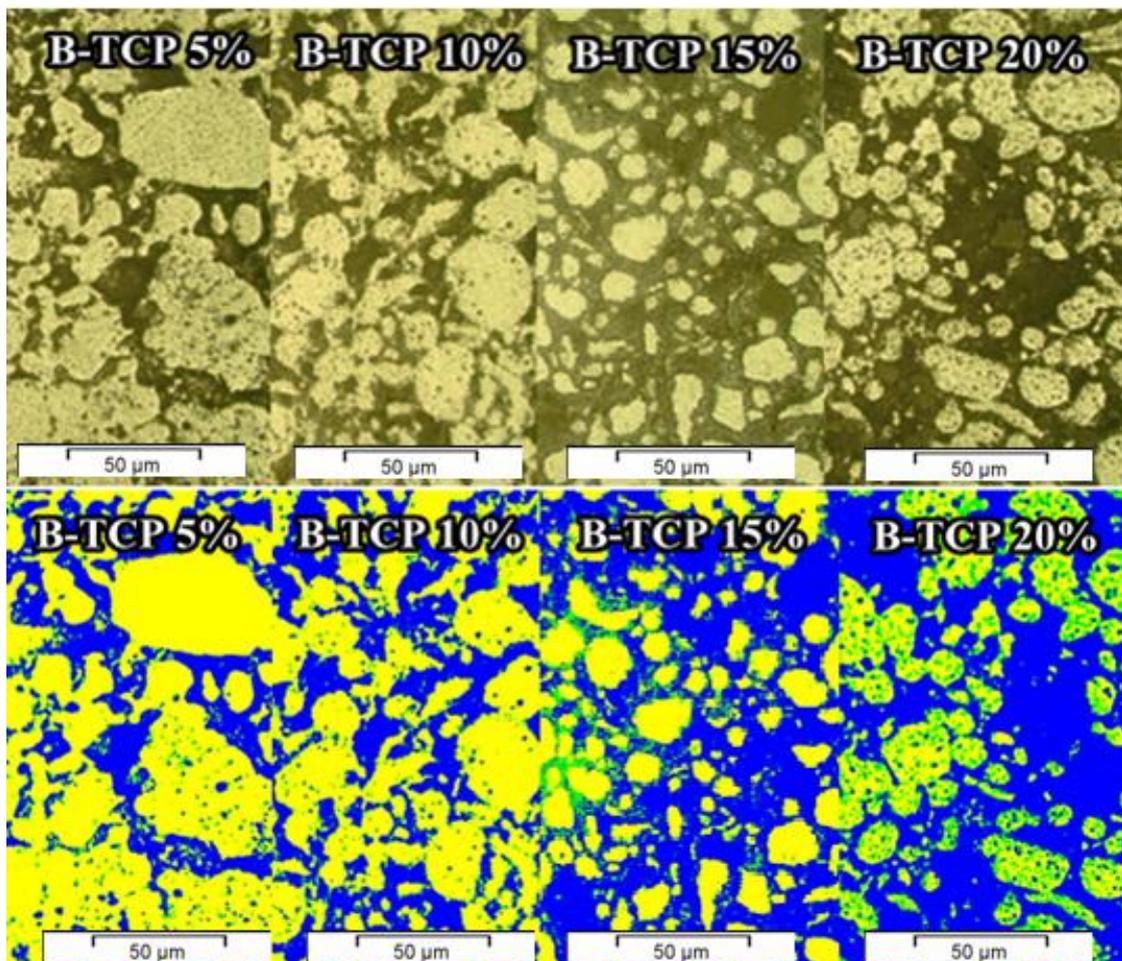


Figura 68: Comparação da evolução da morfologia e da separação de fases das composições de 5%, 10%, 15% e 20% de  $\beta$ -TCP. Aumento de todas as imagens: 500x

### 4.3.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MODO SE E ERE DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

A seguir serão apresentados os resultados de cada composição nos modos operacionais SE e ERE. Ao final de cada composição será apresentado um quadro comparativo com todas as composições e uma avaliação da difusão entre as fases no modo EDS da composição de %  $\beta$ -TCP e 95% de aço inox 316L. Todas as composições foram sinterizadas à 1100°C por 1 hora.

#### 4.3.1.2.1. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 5% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Verifica-se na Figura 69 que o  $\beta$ -TCP (2) está distribuído na matriz (1). Pontos mais escuros sugerem a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3). As partículas possuem dimensões de 2  $\mu$ m a 20  $\mu$ m. Apresentando várias formas, como esféricas, lamelares e irregulares.

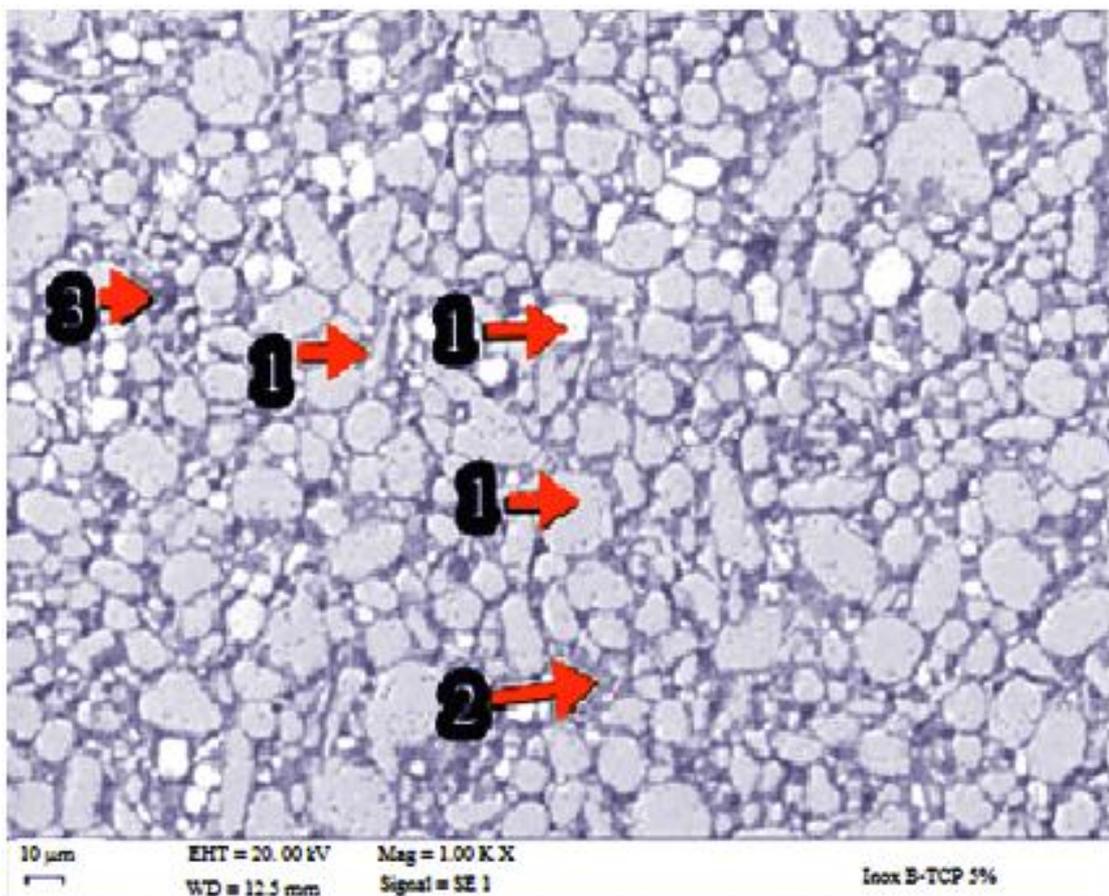


Figura 69: Fotomicrografia da composição de 5% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo SE. Ampliação 1000x Modo SE

Com uma maior ampliação, pode-se observar o  $\beta$ -TCP (2) entre as partículas da matriz (1) e em sua superfície (Figura 70).

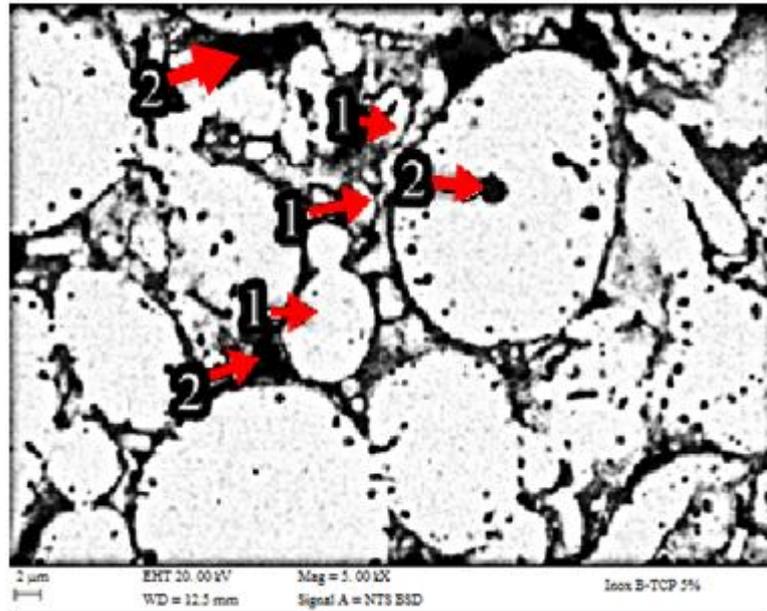


Figura 70: Fotomicrografia da composição de 5% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE. Ampliação 5000x

#### 4.3.1.2.2. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 10% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

A Figura 71 mostra que o  $\beta$ -TCP (2) está distribuído na matriz (1). Pontos mais escuros sugerem a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3). As partículas apresentam dimensões de 1  $\mu$ m a 25  $\mu$ m, nas formas esféricas, lamelares e irregulares.

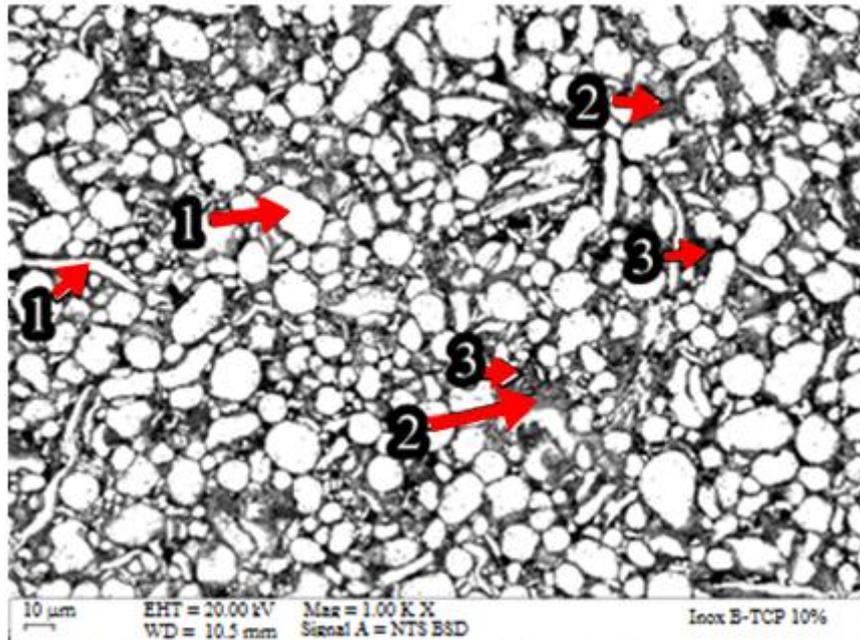


Figura 71: Fotomicrografia da composição de 10% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE. Ampliação 1000x

A Figura 72 é uma ampliação via MEV da imagem vista na Figura 71. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (2) está entre todas as partículas da matriz (1). No ponto 4 vemos uma partícula da matriz coberta pelo  $\beta$ -TCP. Pontos escuros maiores sugerem a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3).

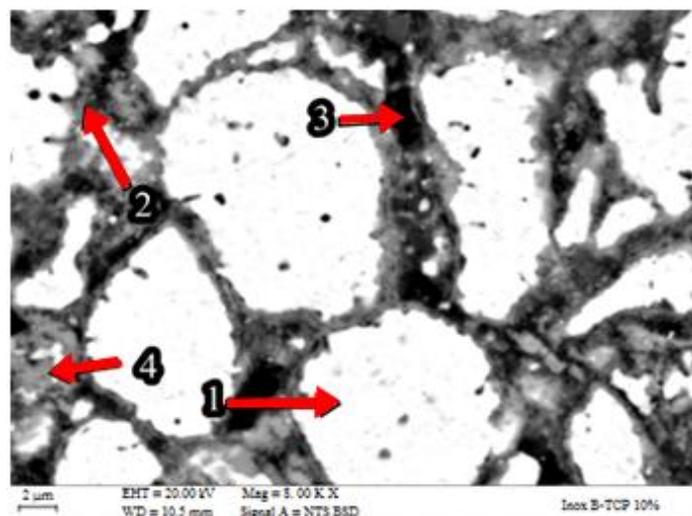


Figura 72: Fotomicrografia da composição de 10% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no modo ERE. Ampliação 8000x

#### 4.3.1.2.3. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 15% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Na Figura 73 percebe-se que existem mais áreas onde o  $\beta$ -TCP (2) está muito bem distribuído entre as partículas da matriz (1). No ponto 5 vemos uma partícula da matriz coberta pelo  $\beta$ -TCP. Pontos escuros maiores sugerem a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (4). As partículas apresentam dimensões de 1  $\mu$ m a 60  $\mu$ m nas formas lamelares (3) e esféricas (1).

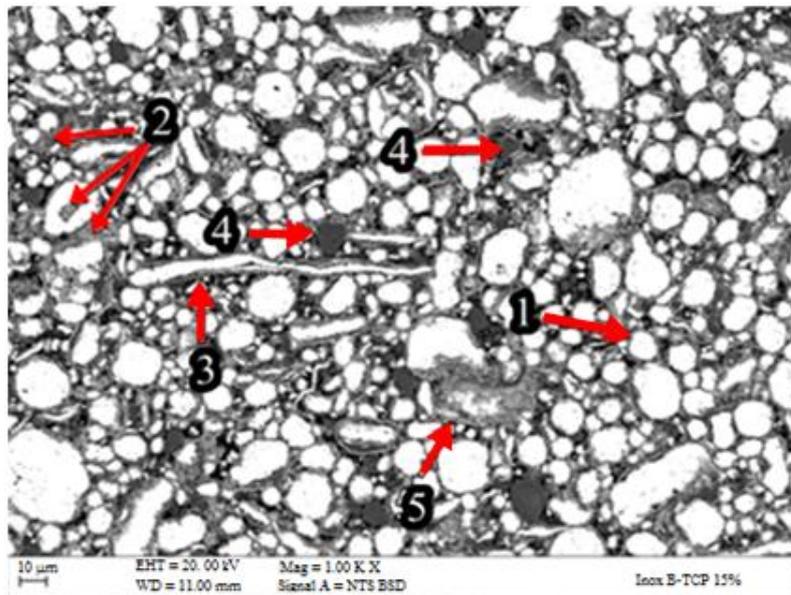


Figura 73: Fotomicrografia da composição de 15% de  $\beta$ -TCP Obtida por MEV no modo ERE. Ampliação 1000x

A Figura 74 é uma ampliação via MEV da imagem vista na Figura 73. Percebe-se que o  $\beta$ -TCP (2) está no contorno de todas as partículas da matriz (1). Pontos escuros maiores sugerem a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3).

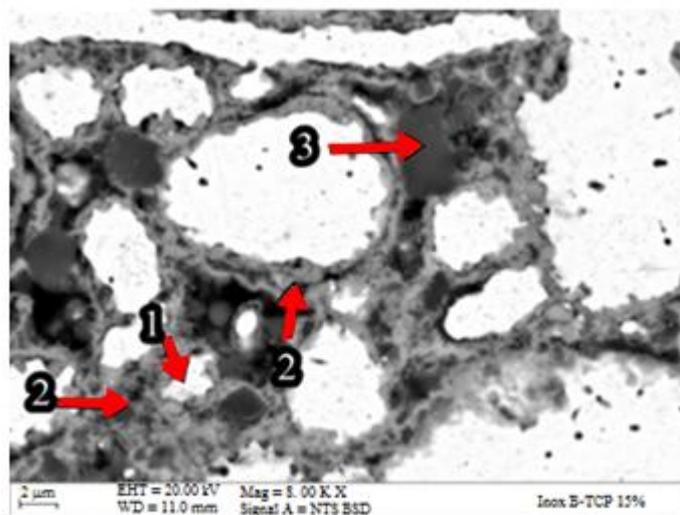


Figura 74: Fotomicrografia da composição de 15% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo ERE Ampliação 8000x

#### 4.3.1.2.4. ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DA COMPOSIÇÃO 20% DE $\beta$ -TCP SINTERIZADA

Na Figura 75 percebe-se que o  $\beta$ -TCP (2) está cobrindo uma grande parte das partículas da matriz (4). Verificou-se um aumento de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3). As partículas apresentam dimensões de 1  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$  nas formas lamelares (1) e esféricas (4).

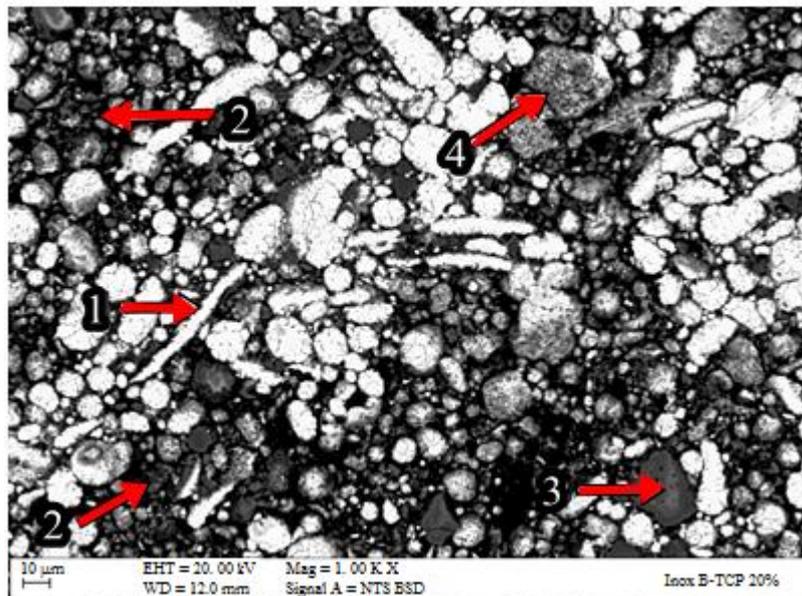


Figura 75: Fotomicrografia da composição de 20% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE. Ampliação 1000x

A Figura 76 é uma ampliação via MEV da imagem vista na Figura 75. Visualizamos partículas do  $\beta$ -TCP (2) entre as partículas da matriz (1). Percebe-se um maior recobrimento da matriz pelo  $\beta$ -TCP (4) e a presença de aglomerados de  $\beta$ -TCP (3).

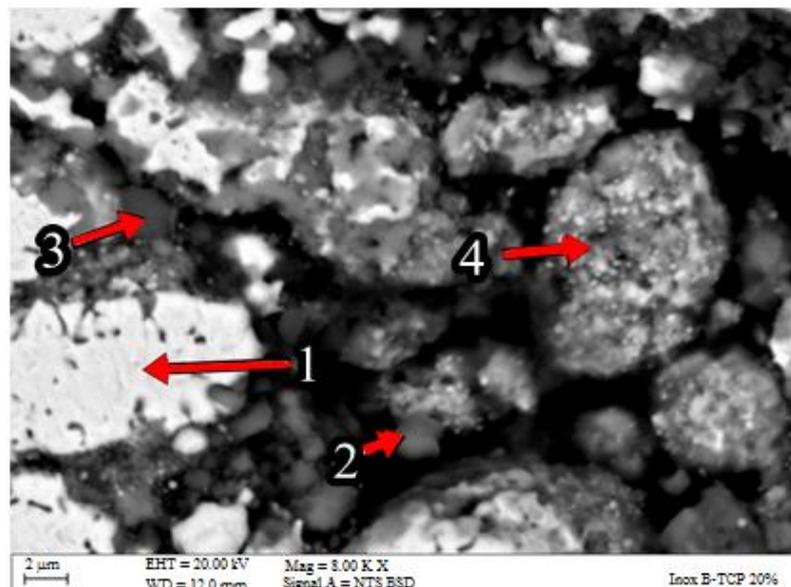


Figura 76: Fotomicrografia da composição de 20% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV Modo ERE. Ampliação 8000x

#### 4.3.1.2.5. COMPARAÇÃO DA VARIAÇÃO DA MICROESTRUTURA DAS COMPOSIÇÕES COM O AUMENTO DA QUANTIDADE DE $\beta$ -TCP

Analisando a Figura 77, verifica-se:

- A composição de 5% o  $\beta$ -TCP se deposita pontualmente e se encontra em pequena quantidade no contorno das partículas da matriz
- Com o aumento da concentração de  $\beta$ -TCP, ele se deposita preferencialmente nos contornos das partículas da matriz e aumentando da quantidade de aglomerados.
- Na composição de 20% parece haver uma saturação dos contornos das partículas da matriz e o  $\beta$ -TCP passa a recobri-la e a formar aglomerados.

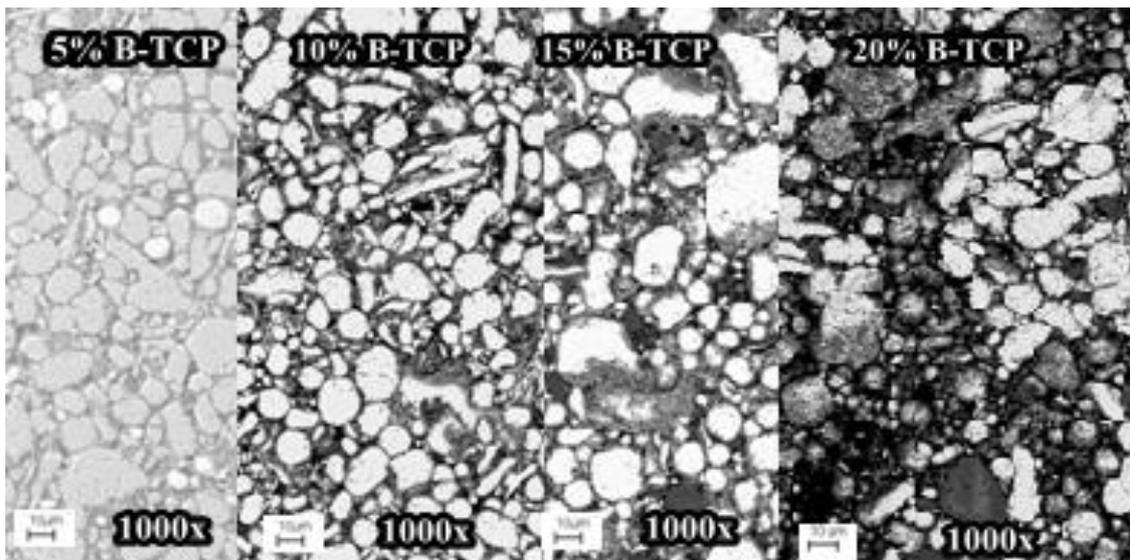


Figura 77: Comparação da evolução da morfologia e da separação de fases das composições de 5%, 10%, 15% e 20% de  $\beta$ -TCP.

### 4.3.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA MODO EDS

#### 4.3.1.3.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ATÔMICA DA LIGA 5% DE $\beta$ -TCP

Devido ao fato de que o efeito da difusão ocorrer igualmente em todas as composições, esta análise foi realizada apenas com uma composição. A seguir serão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV-EDS para observação da composição e distribuição atômica dos componentes da composição 5% da amostra sinterizada.

Na Figura 78 vemos a região focal da análise da composição 5%.

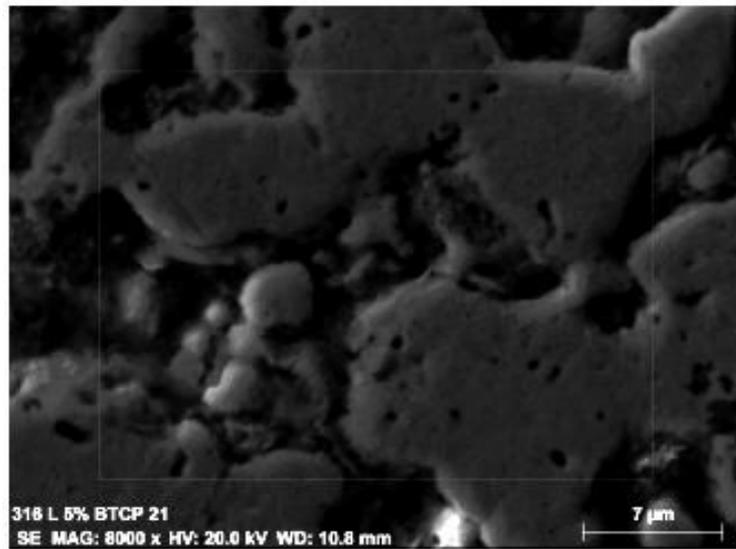


Figura 78: Fotomicrografia da região analisada da composição de 5% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV modo SE. Ampliação 8000x.

Na Figura 79 temos uma visão geral da composição atômica na análise da liga 5% de  $\beta$ -TCP.

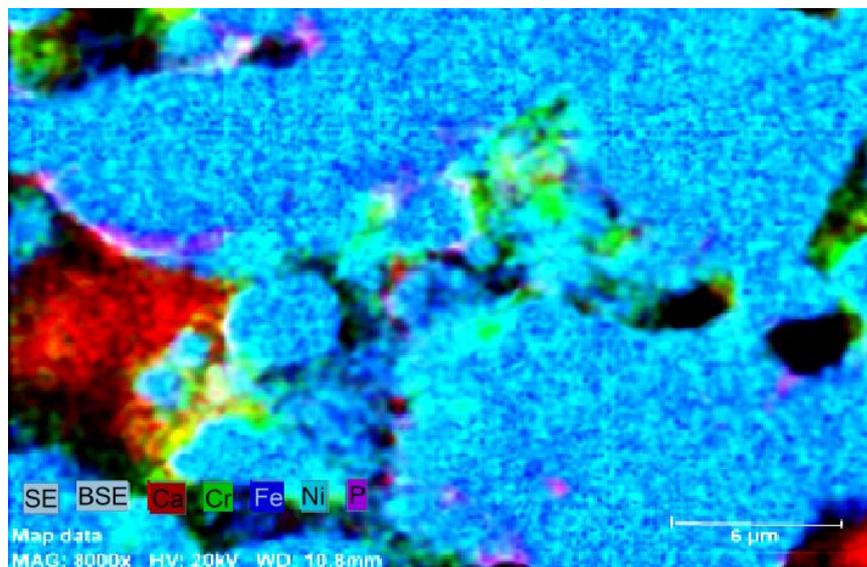


Figura 79: Fotomicrografia da visão geral da composição atômica da liga 5% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo EDS. Ampliação 8000x.

Os átomos de cálcio e fósforo fazem parte da composição do  $\beta$ -TCP e os átomos de ferro, cromo e níquel fazem parte da composição do aço 316L. Percebe-se tanto o ferro, quanto o cromo e o níquel ocupam a maior região analisada. Comparando-se com a imagem da região de análise da composição 5%, podemos identificar que se trata da região de localização da matriz. Os átomos de cálcio e fósforo ocupam regiões do contorno das partículas da matriz e podem ser vistos em regiões que sugerem seu posicionamento na superfície da matriz. Pode-se observar que há uma quantidade maior de átomos de cálcio do que de fósforo. Isso ocorre devido à fórmula molecular do  $\beta$ -TCP, onde há três átomos de cálcio para cada átomo de fósforo (Figura 80).

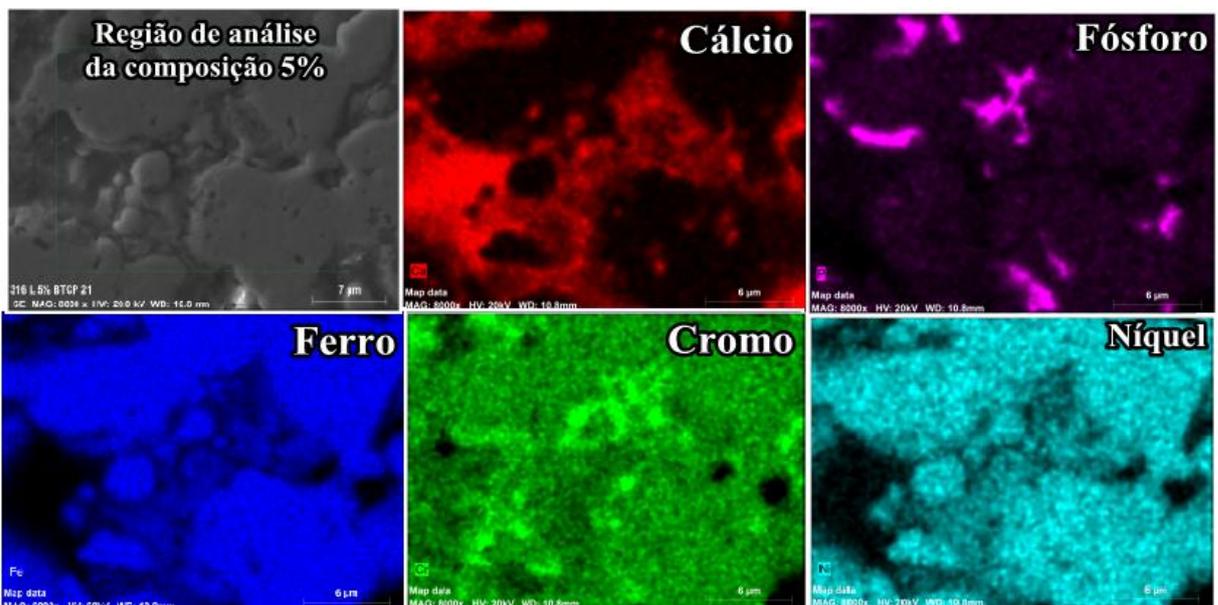


Figura 80: Fotomicrografia da composição atômica da liga 5% de  $\beta$ -TCP. Obtida por MEV no Modo EDS. Ampliação 8000x.

Na tabela 6 podemos ver os resultados obtidos da quantificação do percentual atômico pelo ensaio MEV-EDS.

Tabela 6: Quantificação do percentual atômico na composição 5%  $\beta$ -TCP

| El     | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (1 Sigma) [wt.%] |
|--------|----|----------|---------------|----------------|----------------|------------------------|
| P      | 15 | K-series | 0.99          | 1.25           | 2.18           | 0.07                   |
| Ni     | 28 | K-series | 9.27          | 11.70          | 10.73          | 0.30                   |
| Fe     | 26 | K-series | 50.21         | 63.33          | 61.09          | 1.37                   |
| Cr     | 24 | K-series | 15.13         | 19.09          | 19.78          | 0.44                   |
| Ca     | 20 | K-series | 3.67          | 4.63           | 6.23           | 0.14                   |
| Total: |    |          | 79.28         | 100.00         | 100.00         |                        |

As linhas espectrais identificadas no ensaio MEV-EDS estão representadas abaixo na Figura 81.

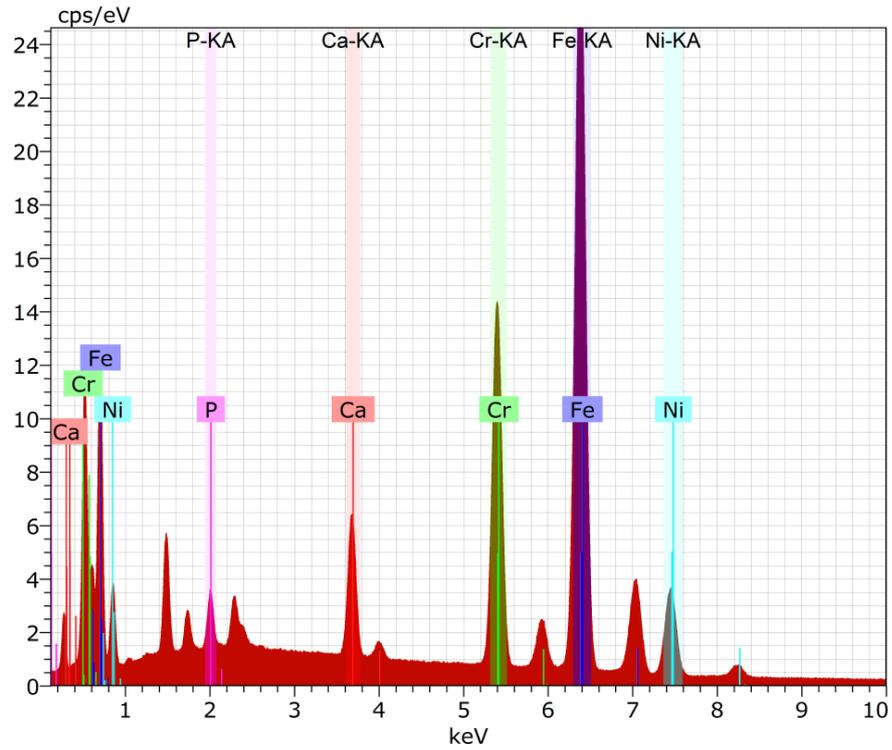


Figura 81: Espectro de EDS da amostra com 5% de  $\beta$ -TCP, mostrando os picos de Fe, Cr, Ni, Ca e P.

#### 4.3.1.3.2. COMPARAÇÃO DA ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ATÔMICA DAS COMPOSIÇÕES DE $\beta$ -TCP

Na Figura 82 temos uma visão geral da composição atômica para as diversas composições de  $\beta$ -TCP.

Os dados foram obtidos a partir da análise de uma região ampla de cada composição a fim de obter uma composição geral e evitar regiões de aglomerados.

Pode-se perceber que com o aumento da quantidade de  $\beta$ -TCP o percentual de cálcio (Ca) e fósforo (P) também aumenta proporcionalmente. De outra forma, verifica-se que o aumento na quantidade de  $\beta$ -TCP levou à diminuição proporcionalmente das quantidades dos átomos que representam a matriz – ferro (Fe), cromo (Cr) e níquel (Ni) que pode ter sido causada pelo fato de que o  $\beta$ -TCP passou a ocupar o espaço que antes era ocupado pela matriz. Observa-se a presença de outros elementos como o alumínio (Al) e o oxigênio (O) que podem indicar uma contaminação da amostra na etapa de polimento pela alumina.

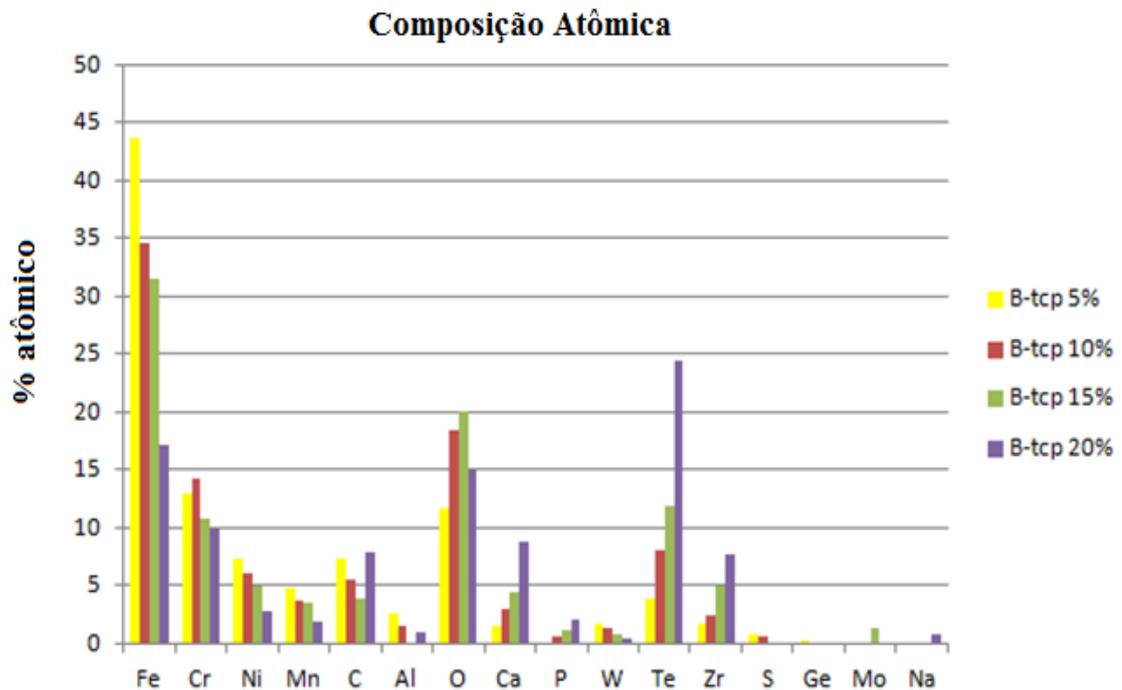


Figura 82: Comparação da composição atômica de cada composição de  $\beta$ -TCP.

## 4.3.2. CARACTERIZAÇÃO POR ANÁLISES FÍSICAS

### 4.3.2.1. POROSIDADE

Os resultados a seguir foram obtidos por meio da técnica de microscopia óptica utilizando o Software analysiSdocu da Imaging System Co e ampliação de 500x.

A Figura 83 mostra que a área percentual ocupada por poros aumenta com a adição de  $\beta$ -TCP. A área percentual do  $\beta$ -TCP também aumenta com o aumento da quantidade do  $\beta$ -TCP no compósito. Consequentemente a área percentual de aço inox 316L diminui.

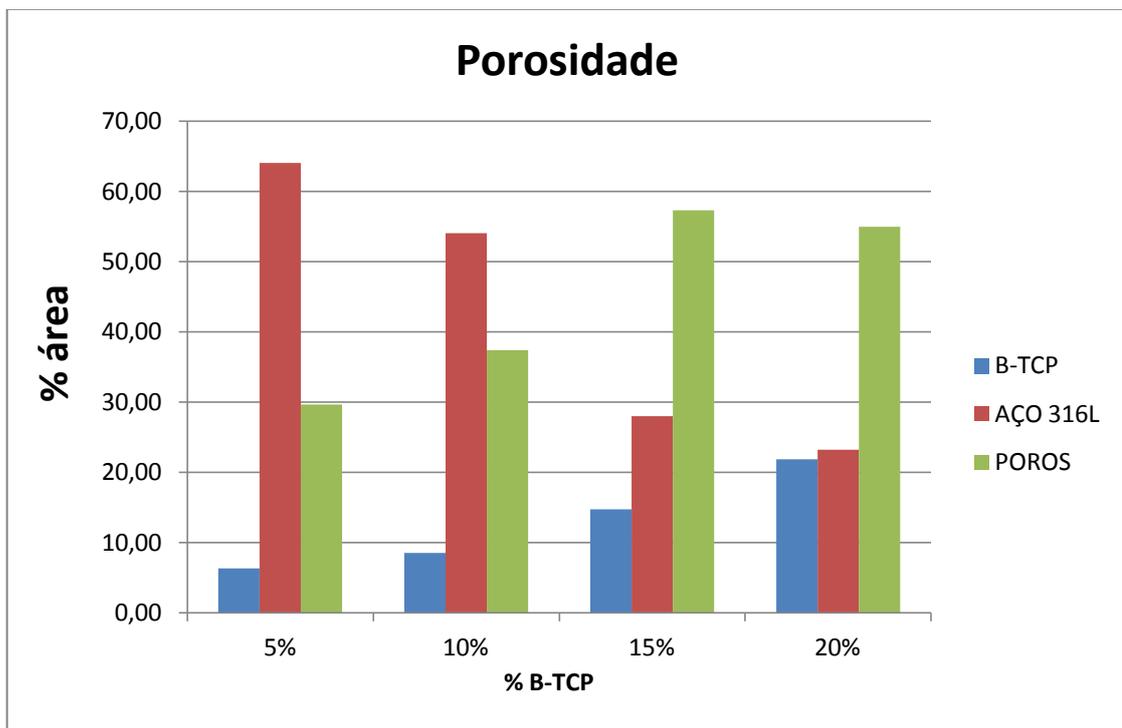


Figura 83: Gráfico de Porosidade percentual x %  $\beta$ -TCP

### 4.3.2.2.DENSIDADE APARENTE

Os resultados da medida da densidade aparente do corpo de prova sinterizado foram calculados automaticamente pelo software da balança Shimadzu AUY 220 o qual utiliza seguinte formula.

$$\rho \text{ amostra} = \left( \frac{m \text{ seca}}{m \text{ úmida} - m \text{ imersa}} \right) \rho \text{ água} \quad (4)$$

onde:

$\rho_a$  é densidade aparente do material ( $\text{g/cm}^3$ );

$m$  seca é a massa do corpo de prova seco (g);

$m$  úmida é a massa do corpo de prova umedecido por 24 horas;

$m$  imersa é massa do corpo de prova imerso no sistema da balança.

Tabela 7: Densidade das composições após a sinterização

| $\% \beta\text{-TCP}$ | $\rho$<br>( $\text{g/cm}^3$ ) |
|-----------------------|-------------------------------|
| 5%                    | 6,39                          |
| 10%                   | 6,06                          |
| 15%                   | 5,36                          |
| 20%                   | 5,08                          |

Na Figura 84 vemos o resultado da densidade do corpo de prova após a sinterização. Percebe-se que a densidade diminui com o aumento da quantidade de  $\beta\text{-TCP}$  uma vez que este tem menor densidade que o aço inox 316L.

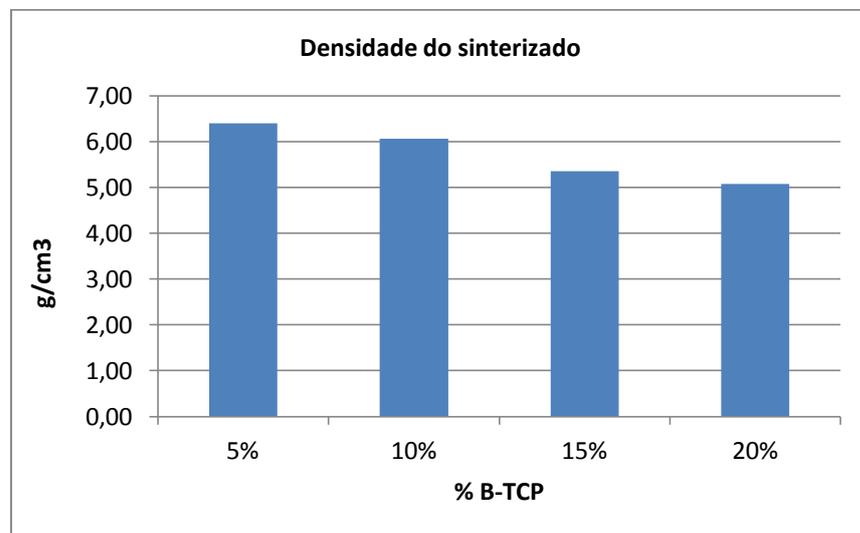


Figura 84: Gráfico da densidade após a sinterização

Na Figura 85 vemos uma comparação entre os valores da densidade a verde e do sinterizado. Podemos perceber que a densidade aumenta após a sinterização. E que o aumento da proporção de  $\beta$ -TCP leva à diminuição da densidade.

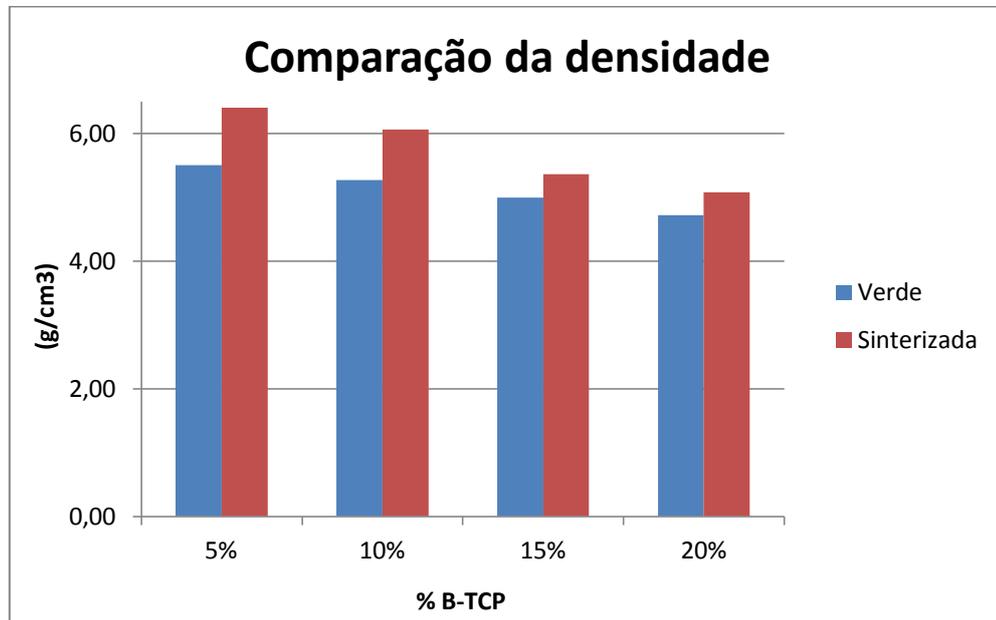


Figura 85: Gráfico de comparação da densidade á verde e após a sinterização.

## Capítulo 5

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

### 5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram pesquisados a microestrutura do compósito metal cerâmico de  $\beta$ -TCP e aço inox 316L por meio de ensaios de densidade, porosidade e análise por imagens de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

A partir dos resultados destes ensaios foram obtidas as seguintes conclusões:

Os dados obtidos por meio dos ensaios de imagens permitem concluir que:

- (a) O aumento do tempo de moagem dos pós precursores leva:
  - primeiramente à soldagem do componente dúctil – o aço inox 316L com a formação de partículas lamelares, processo que se reverte com o um aumento ainda maior do tempo de moagem;

- À esferoidização das partículas do aço inox 316L, que inicialmente apresentavam um formato irregular.
- À diminuição do tamanho da maior parte das partículas (exceto das lamelas) com o tempo de duas horas, com consequente aumento no tempo de cinco horas e posterior diminuição no tempo de dez horas.

(b) Os componentes atômicos do  $\beta$ -TCP se distribuem nos contornos das partículas da matriz e sobre a sua superfície;

(c) O aumento da proporção de  $\beta$ -TCP na composição leva:

- Ao seu posicionamento preferencialmente entre as partículas da matriz;
- Ao encobrimento das partículas da matriz;
- Ao aumento da formação de aglomerados;
- Ao afastamento das partículas da matriz;
- À diminuição do tamanho das partículas;
- Ao aumento da porosidade
- E a diminuição da densidade.

(d) A densidade a verde e a densidade após a sinterização diminuem com o aumento das quantidades de  $\beta$ -TCP. Isto era esperado uma vez que a densidade do  $\beta$ -TCP é menor que a densidade do aço inox 316L. E a densidade após a sinterização aumentou em relação à densidade a verde, devido ao aumento do volume do corpo de prova após a sinterização e pela presença de aglomerados.

## 5.2. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Para próximos trabalhos sugerimos:

- Avaliar experimentalmente o comportamento mecânico das composições por meio de ensaios de compressão e tração;
- Avaliar o efeito do aumento do tempo de sinterização na microestrutura do compósito;
- Avaliar a biocompatibilidade do compósito por meio de ensaios “*in vitro*” e ensaios “*in vivo*”.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, T.L., COUTO, A.A. Estudo do aço inoxidável aplicado como implante ortopédico. **Revista On\_Line**, São Paulo, 2004
- ASM, H.C. ASM HANDBOOK COMMITTEE. Powder Metal Technologies and Applications. In: ASM Handbook, Volume 7, 1998.
- ASSIS, S.L. Investigação da resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr por meio de técnicas eletroquímicas e de análise de superfície. Tese (Doutorado), IPEN/USP, São Paulo, 2006.
- BILLOTTE; W.G. **Ceramic biomaterials**. In: PARK, J.B.; BRONZINO, J.D (Eds.) Biomaterials: principles and applications. Boca Raton: CRC Press, p. 21-45, 2003.
- BRACCO, O.L. Custo hospitalar para tratamento da fratura aguda do fêmur por osteoporose em dois hospitais-escola conveniados ao SUS. **J Bras Econ Saúde** 2009(1); 1:3-10
- BRITO, F.I.G. MEDEIROS, K.F., LOURENÇO, J.M., Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó, **Holos**, Ano 23, Vol. 3, 2007.
- BORETOS, J.W.; EDEN, M. Contemporary biomaterials, materials and host response, clinical applications, new technology and legal aspects. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, p. 232-233, 1984.
- BORNER, I., ECKERT, J. Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders. **Mat. Sci. and Eng.** Vol.A226-228, pp. 541-545, 1997.
- CALLISTER, W.D., RETHWISCH, D. CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS: Uma Introdução, 8ª. Edição, LTC, Rio de Janeiro, 844p., 2012.
- CARDOSO et al. Curso de Ciência dos Materiais. In: LMDM - Laboratório de Materiais Didáticos Multimídia, 2007, <<http://www.cienciadosmateriais.org>> Acesso em 17 abr 2012
- CASTILHO, G.A.A., MARTINS, M.D., MACEDO, W.A.A. Surface characterization of titanium based dental implants, **Braz. J. Phys.**, set. 2006, vol.36, no3b, p.1004-1008. ISSN 0103-9733.
- CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó – Técnica e Produtos**, 4ª Edição, ABM, São Paulo, p. 326, 2001.
- CARNEIRO, A.C.S. **Obtenção de cerâmicas à base de tricálcio fosfatos utilizando óxido de magnésio como aditivo**. Dissertação (Mestrado), UFRN, 2000.
- CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, 2010. **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Disponível em: <[http://www.lnnano.org.br/wpcontent/uploads/2012/01/Livro\\_Materiais\\_Avancados\\_2010\\_CGEE.pdf](http://www.lnnano.org.br/wpcontent/uploads/2012/01/Livro_Materiais_Avancados_2010_CGEE.pdf)> Acesso em: 23 jun. 2012.
- CHOI, D., KUMTA, P. N. Mechano-chemical synthesis and characterization of nanostructured  $\beta$ -TCP powder. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 377 – 381, 2007.

DUEK,E.A.R. Polímeros bioabsorvíveis: propriedades e aplicações, Tópicos em biomateriais, **Inf. Ciência e Engenharia dos Biomateriais**. Ano 1, No. 2, 2<sup>a</sup>. Quinzena de setembro de 2006.

ELLIOT, J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, **Elsevier**: Amsterdam, 1994

FAN, X.; CHEN, J.; ZOU, J. P. Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, p. 347-352, 2009.

FARIA, M. H. A.;SILVA, G. **Avanços na tecnologia do uso de biocerâmicas em implantes**. In: XI Encontro de Iniciação Científica e VII Mostra de Pós-Graduação - 2012, 2012, Lorena. Encontro de Iniciação Científica, 9, Mostra de Pós-Graduação/FATEA, 2012. v. 1. p. 299-299

FARIA, M.H.A., SILVA,G., LAMAS,W.Q. **Estudo da necessidade de desenvolvimeto de materiais para implantes ósseos de baixo custo econômico**. In:The 4th International Congress University Industry Cooperation, 2012. Disponível em: <<http://www.unitau.br/unindu/artigos/pdf535.pdf>> Acesso em 12 set 2013

GEMELI, E. et al. Microstructural study of a titanium-based biocomposite produced by the powder metallurgy process with TiH<sub>2</sub> and nanometric  $\beta$ -TCP powders. **Materials Science and Engineering C**, fev, 2012

GERMAN, R. M. 1984. **Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton**, New Jersey, 279 pages.

GOETZEL, G. C. Treatise on Powder Metallurgy, **Interscience**, New York, v.1, 1949

GOMES, L.S.M., Biomateriais em artroplastia de quadril: Propriedades, estrutura e composição: In Sérgio Marcelino Gomes ET al. Eds. **O quadril**. São Paulo: Atheneu, 2010: 121-143.

GRANDI,G. et al. Comparative Histomorphometric Analysis Between ( $\beta$ -TCP Cement and ( $\beta$ -TCP/HA granules in the bone repair of rat calvarie. **Materials Research**, 2011, 14(6):11-16

GSMP- Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, **A metalurgia do pó – alternativa econômica com menor impacto ambiental**, Ed. Metallum Eventos Técnicos e Científicos, São Paulo, 2009.

GUASTALDI,A.C., APARECIDA,A.H. Fosfato de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimento. **Química Nova**, Vol 33, No. 6, 1352-1358, 2010.

HENCH, L.L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74 (7), p. 1487-1510, 1991

HENCH,L.L., WILSON,J., **Introduction to bioceramics**. Singapore: Word Scientific Publishig Co. Pte. Ltda., 1993, p 1-15.

HENCH, L.L.; Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81 (7), p. 1705–

1728, 1998.

KALITA, S.J.; BHARDWAJ, A.; BHATT, H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 441-449, 2007.

KAWACHI, E.Y.; BERTRAN, C.A.; REIS, R.R.; ALVES, O.L. Biocerâmicas: tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. **Química Nova**, v. 23 (4), p. 518-522, 2000

LACERDA, K.A. **Obtenção de matrizes bioabsorvíveis á base de hidroxiapatita para aplicação em braquiterapia**. Dissertação (metrado), CNEN, Rio de Janeiro, 2005.

LENG,Y, et al. TEM study of calcium phosphate precipitation on HA/TCP ceramics. **Biomaterials**, 24 (2003) 2125–2131

LERVOLINO, F. Metalurgia do pó – A metalurgia presente em nossos automóveis. **Industrial Heating**. Abr, 2013. Disponível em: <<http://www.revistaih.com.br/coluna/metalurgia-do-po-a-metalurgia-do-po-presente-em-nossos-automoveis/>> Acesso em 02 nov 2013

LERVOLINO, F. A Metalurgia do pó. **Industrial Heating**. Jan, 2011Disponível em: <[http://www.metalurgiadopo.com.br/Downloads/2011-01-Revista\\_IH-Metalurgia\\_do\\_Po.pdf](http://www.metalurgiadopo.com.br/Downloads/2011-01-Revista_IH-Metalurgia_do_Po.pdf)> Acesso em 03 nov 2013

LIMA, P. M. **Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários**. Tese (Doutorado) FEM/UNICAMP/Campinas, SP, 2004.

LONG, M., RACK, H.J. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. **Materials Science and Engineering C**Volume 249, Issues 1-2, Abr 2001, p.157-167.

MIAO, X. Observation of microcracks formed in HA-316L composites. **Materials Letters**, n. 57, p. 1848- 1853, 2003

MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Perfil do Titânio. **Relatório Técnico 36**, 2010

NING, C.Q.; ZHOU, Y. On the microstruture of biocomposites sintered from Ti, HA and bioactive glass. **Biomaterials**, v. 25, p. 3379-3387, 2004.

OLIVEIRA, N.T.C., ALEIXO, G., CARAM, R., GUASTALDI, A.C. Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization; **Materials Science and Engineering C**,Volume 27, Issue 4, 16 May 2007, Pages 908-913.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais: fundamentos e aplicações**. Cultura Médica: Rio de Janeiro, 2006.

PAIVA, J. **Estudo da Corrosão Eletroquímica da Liga Ti-13Nb-13Zr Submetida a Diferentes Condições de Deformação a Quente**, 89p. Dissertação (Mestrado), UNIFEI. Itajubá, 2012

PAPINI,C.J.; NETO, R.M.L. **Análise granulométrica de pós metálicos por difração de**

**laser via seca**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

PARK, J., LAKER, R.S. Biomaterials. An introduction. Third Edition. Ed. Spring, 2007. 61p.

PENGSHA, P.; WEI, L.J; YING, L. Effect of ball milling process on the microstructure of titanium-nanohydroxyapatite composite powder. **Rare Metals**, v. 26 (2), p. 118-123, 2007.

SILVA, M.H.Prado da. **Apostila de Biomateriais**, CERAMED 2007

RIGO,E.C.S. et al. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita, **Rev. Bras. Eng. Biom.**, v. 15, n. 1-2, 2010

ROCHA, M.N. **Estudo de Revestimento de Fosfato de Cálcio em Substratos de Titânio Denso e Poroso**. Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, 2010, XXV, 144 p.

SADER,M.S. **Fosfato Tricálcico Substituído por Magnésio e Compósito Magnésio-Carbonato Apatita – Colágeno Aniônico como Potencial Substituto Ósseo**. Dissertação (mestrado), Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, XV, 102 p. 2010.

SALGADO, L. **Processamento da liga ferro-níquel-cobre-molibdênio por moagem de alta energia**, Tese (Doutorado), IPEN/USP, São Paulo, 2002.

SCHWARTSMANN, C.R. et al., Novas superfícies em artroplastia total do quadril, **Rev Bras Ortop.** 2012, 47(2):154-9.

SOARES, G.A., **Estudo Estratégico de Ciência, Tecnologia e Inovação**. Fórum de Biotecnologia e Biomateriais. UFRJ, 2005.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p 1-184, 2001.

TRINDADE, A. O. **Obtenção de titânio com porosidade controlada por metalurgia do pó – Pós metálicos – Metalurgia do pó-** Metal Mundi. Disponível em <<http://www.metalmundi.com/si/site/2026>> Acesso em 18 jun 2012

TROMMER,R.M., SANTOS,L.A., BERGMANN,C.P. **Obtenção e caracterização de revestimentos de hidroxiapatita sobre substratos de aço inoxidável austenítico 316L utilizando a técnica de deposição química de vapor**, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

WELLENKAMP, F.J. Moagens  **fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999. 56p. - Série Tecnologia Mineral, 75

ZANIN, M. S.; RIGO, E. C. S.; BOSCHI, A. O. Recobrimento biomimético de hidroxiapatita com pré-tratamento alcali-térmico sobre aços inoxidáveis austeníticos. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**, v. 23, n. 2, p. 117-122, 2007.

ZEPON,G., ANTONIALI, A.Í.S., BOLFARINI, C. **Estudo de viabilidade da utilização de ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade em próteses de quadril.** In: 7°. COLAOB - Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais. Ago, 2012

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