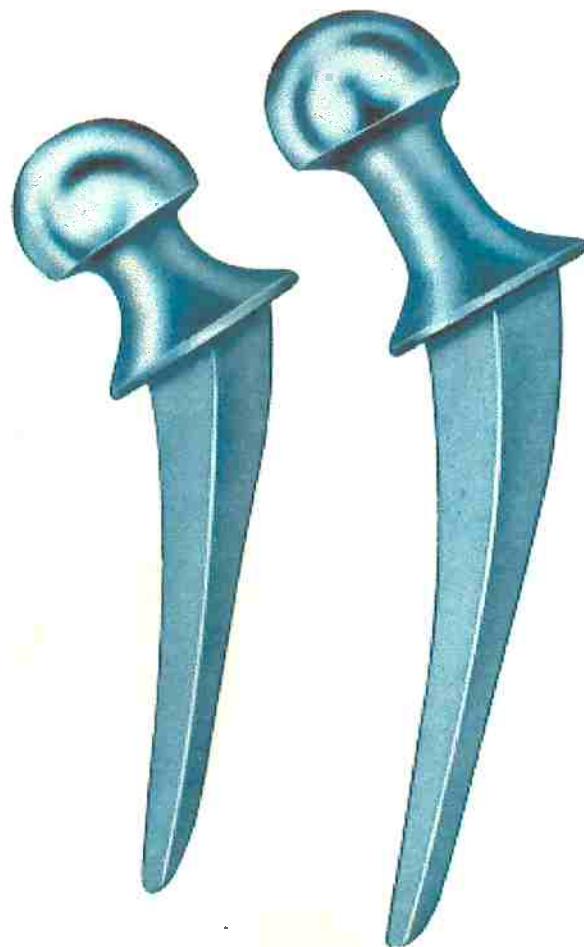


# Aços Inoxidáveis Austeníticos com Elevado Teor De N para Utilização em Implantes Cirúrgicos



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Trabalho realizado por Cícero Humberto Aidar  
Orientador: Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

Dezembro / 1996

“Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuiram para a realização deste trabalho. Técnicos, bibliotecárias, enfim qualquer pessoa sem a qual, hoje, isto não passaria de um calhamaço de folhas em branco.”

## **ÍNDICE**

<b>1. - Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2. - Biomateriais, Biofuncionalidade e Biocompatibilidade</b>	<b>4</b>
<b>2.1 - Biofuncionalidade</b>	<b>5</b>
<b>2.2 - Biocompatibilidade</b>	<b>6</b>
<b>2.3 - Bioinércia e Bioatividade</b>	<b>6</b>
<b>2.4 - Implantes de longa permanência</b>	<b>7</b>
<b>2.5 - Implantes de curta permanência</b>	<b>7</b>
<b>3. - Fatores que afetam a solubilidade do N nos aços</b>	<b>7</b>
<b>4. - A influência do N nas propriedades dos aços</b>	<b>8</b>
<b>4.1 - Endurecimento por solução sólida</b>	<b>9</b>
<b>4.2 - Efeitos de precipitação</b>	<b>9</b>
<b>4.3 - Controle de fase</b>	<b>9</b>
<b>4.4 - Propriedades de corrosão</b>	<b>10</b>
4.4.1 - Resistência à corrosão generalizada	10
4.4.2 - Corrosão por fresta e por pites	10
4.4.3 - Corrosão sob tensão	11
4.4.4 - Corrosão intergranular	11
4.4.5 - Corrosão galvânica	12
4.4.6 - Fadiga-corrosão	12
<b>4.5 - Propriedades mecânicas</b>	<b>12</b>
4.5.1 - Limites de escoamento e de resistência	12
4.5.2 - Dureza	15
4.5.3 - Resistência à fadiga	15
4.5.4 - Resistência ao desgaste	16
<b>5. - Fabricação e design do material</b>	<b>16</b>
<b>5.1 - Fabricação</b>	<b>16</b>
<b>5.2 - Design</b>	<b>16</b>
<b>6. - Tipos de testes de biocompatibilidade</b>	<b>17</b>
<b>7. - Materiais e Métodos</b>	<b>19</b>
<b>7.1 - Escolha da composição</b>	<b>19</b>
<b>7.2 - Elaboração do material</b>	<b>20</b>
7.2.1 - Testes de corrosão	23
7.2.2 - Testes mecânicos	24
7.2.3 - Teste de biocompatibilidade	27
7.2.4 - Elaboração de novas ligas	28
<b>8. - Resultados e Discussão</b>	<b>29</b>
<b>8.1 - micrografias</b>	<b>29</b>
<b>8.2 - Curvas de polarização</b>	<b>31</b>
<b>8.3 - Resistência à corrosão intergranular</b>	<b>33</b>

<b>8.4 - Ensaio de tração</b>	<b>34</b>
<b>8.5 - Difratogramas</b>	<b>37</b>
<b>8.6 - Testes de biocompatibilidade</b>	<b>38</b>
<b>8.7 - Resultados das novas ligas</b>	<b>38</b>
<b>9. - Conclusões</b>	<b>41</b>
<b>10. - Referências bibliográficas</b>	<b>42</b>

## **1. - Introdução**

A utilização do nitrogênio como elemento de liga começou em meados dos anos 40, onde o nitrogênio entrava na composição de diversas ligas como substituto de elementos mais caros. Porém, a necessidade de barateamento de custos levou a um grande passo científico. Estudos começaram a ser realizados sobre os novos materiais e descobriu-se uma série de vantagens proporcionadas pelo nitrogênio<sup>1</sup>. Entre as principais mudanças causadas nas propriedades, estão as melhorias das propriedades tanto mecânicas quanto químicas (mais especificamente de corrosão).

Levando em conta as excelentes propriedades das ligas contendo nitrogênio, surgem a cada dia, no mundo científico, inúmeros trabalhos que visam entender melhor os benefícios causados pelo elemento em questão, e também trabalhos que procuram encontrar novos empregos para estes materiais.

O presente trabalho, que foi desenvolvido em conjunto com a Escola Politécnica da USP e o Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), procura estudar a viabilidade de utilização de uma liga, ou melhor, um aço inoxidável austenítico ao manganês com elevado teor de nitrogênio, como material para implante cirúrgico.

A idéia surgiu baseada em vários trabalhos feitos sobre o efeito do nitrogênio nos aços. Speidel e Uggowitz<sup>2</sup>, afirmam que aços inoxidáveis austeníticos com nitrogênio exibem uma grande variedade de propriedades excepcionais.

Outros trabalhos, como o realizado por Bensmann<sup>4</sup>, tomam um enfoque um pouco diferente com relação aos citados acima. Nestes são descritas as exigências que um material deve cumprir, para ser considerado como apto para implante em seres humanos. Relacionado a estes trabalhos, vem sendo criado um termo muito recente mas não menos importante: BIOMATERIAIS<sup>5</sup>.

A medicina atual é capaz de diagnosticar vários tipos de problemas no corpo humano. Entretanto não é suficiente diagnosticar, é preciso que se tome uma ação corretiva que permita a recuperação da função afetada pelo problema. Muitas vezes o elemento responsável pela perda da função não pode ser

recuperado, restando apenas substituí-lo, e neste caso é que são usados os implantes.

Os implantes são colocados em contato direto com o interior do corpo humano, visando cumprir determinadas funções. Resta agora, a escolha do material do implante. Esse material deve ser funcional e deve ser aceito pelo meio ao qual será exposto, enfim, deve ser um BIOMATERIAL.

## **2. - Biomateriais, Biofuncionalidade e Biocompatibilidade**

Biomateriais são aqueles que de modo contínuo ou intermitente entram em contato com fluidos corpóreos, mesmo fora do corpo. Existem materiais que ao mesmo tempo que resistem ao meio fisiológico, devem desempenhar a função a que se destinam. Um exemplo típico, é o de implantes de quadril, onde tanto a cabeça do fêmur, como o acetáculo podem ser substituídos. Neste caso o material tem que desempenhar, ao mesmo tempo, uma função estrutural e entrar em contato com o meio fisiológico. Os biomateriais têm, basicamente, duas origens. Existem os de origem biológica e os de origem sintética.

Os implantes de material sintético devem preencher os seguintes requisitos:

- 1- Ser compatível com o meio no qual será implantado;
- 2- Permitir a recuperação da função.



Aspecto de uma placa para reconstrução de parte do osso - tipo de implante

Do cumprimento de cada um desses requisitos é que vem os conceitos de biocompatibilidade e biofuncionalidade. Um material somente pode ser considerado um biomaterial quando esses dois requisitos são cumpridos. Na maioria das aplicações dos biomateriais é muito difícil separar a biofuncionalidade da biocompatibilidade, mas por uma questão de simplicidade podemos abordar esses dois aspectos separadamente.

## **2.1 - Biofuncionalidade**

A biofuncionalidade é um dos critérios utilizados na seleção dos materiais com os quais serão confeccionados os implantes. Outro aspecto importante da biofuncionalidade, é a degradação dos materiais. Embora o meio fisiológico possa parecer não agressivo, para longos períodos de tempo, ele consegue degradar significativamente os materiais de elevada inércia química. A degradação não se limita apenas a deterioração da biofuncionalidade dos implantes, deve-se considerar também os efeitos causados pelos detritos produzidos por essa deterioração.

## **2.2 - Biocompatibilidade**

Biocompatibilidade é a compatibilidade entre um material e o meio biológico no qual ele deve permanecer. Porém, o número de variáveis que afetam esta característica é enorme, o que dificulta sua definição e medida. Como a biocompatibilidade depende das interações entre o implante e os tecidos adjacentes, e essas interações podem variar de indivíduo para indivíduo, não se pode afirmar que um determinado material é biocompatível.

Pesquisadores sugerem que a biocompatibilidade de um material para implante seja considerada ótima, quando ele promove a formação de tecido normal na sua superfície e quando essa superfície é contígua e capaz de suportar as cargas normais ao longo do implante. Desde então, nasceram os conceitos de bioinércia e bioatividade.

## **2.3 - Bioinércia e Bioatividade**

Bioinertes são aqueles que não sofrem rejeição, enquanto que os bioativos são aqueles que interagem com os tecidos adjacentes. Sendo assim, fica claro que os materiais ideais para a fabricação de implantes são os biocompatíveis, biofuncionais e bioativos, tudo isso simultaneamente. Porém, hoje em dia, essa combinação de propriedades AINDA não foi alcançada, em conjunto com uma boa relação custo-benefício.

Voltando ao presente trabalho, decidiu-se tentar a elaboração de um aço que tenha todas as características necessárias acima citadas e que não tivesse níquel em sua composição. A ausência de níquel se faz necessária pois já foram constatados casos de pessoas que têm problemas de alergia a este elemento<sup>6</sup>. Porém, sem contar com o níquel, para se garantir uma completa estrutura austenítica, é que foi escolhida a composição que será posteriormente detalhada.

Além disso, é importante citar que apesar de nova, a indústria de implantes cirúrgicos está bastante avançada. A produção de implantes se divide em dois grandes grupos<sup>4</sup>:

## **2.4 - Implantes de longa permanência**

- materiais para implantes de longa permanência: Geralmente ligas de titânio ou uma liga CoCrMo. São materiais que devem ser projetados desde o início para permanecer no corpo durante toda a vida do indivíduo. Estes materiais são caros, o que impossibilita a sua utilização em larga escala.

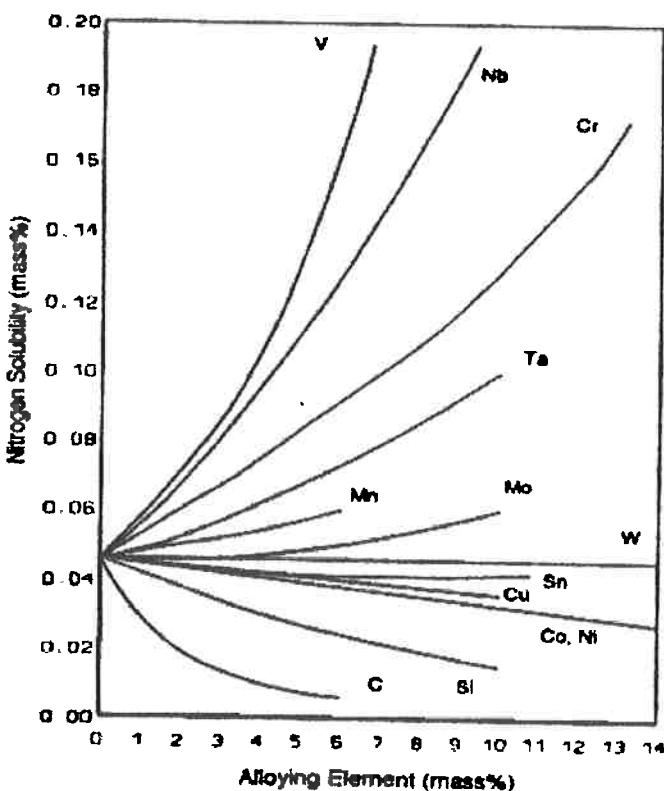
## **2.5 - Implantes de curta permanência**

- materiais para implantes de curta permanência: Geralmente aços da série AISI 316L. São materiais de elaboração mais simples, com elementos de liga mais baratos, o que passa a impressão de que são mais acessíveis. Porém, pelo fato que eles são materiais de curta permanência, na realidade não são tão acessíveis assim, isso porque depois do período máximo de permanência no corpo, este material deve ser retirado e trocado. É óbvio que todas essas intervenções cirúrgicas são caras, o que mais uma vez inviabiliza o material economicamente, tornando este tipo de recurso da medicina (implantes ortopédicos com materiais sintéticos) uma exclusividade de poucos.

Mais um motivo para o desenvolvimento de um material barato e eficiente, isto é, com uma relação custo-benefício melhor do que os já existentes.

## **3. - Fatores que afetam a solubilidade do N nos aços**

A figura na página seguinte mostra o comportamento da solubilidade de N nos aços com a adição de elementos químicos.



Elementos de liga afetando a solubilidade de N no aço a 1600°C e 1 atm de N

Nela podemos perceber que vários elementos podem ser adicionados ao aço para aumentar a solubilidade do nitrogênio, como por exemplo: V, Nb, Cr, Ta e Mn. O V e o Nb formam nitretos estáveis promovendo a retirada de N de solução sólida. O Ni, apesar de ser um elemento gamagênico, e da solubilidade do nitrogênio na austenita ser muito maior que nas outras fases (martensita e ferrita), reduz a solubilidade do nitrogênio nos aços<sup>7</sup>. Já o Mn possui uma característica muito interessante, além de ser gamagênico e de baixo custo, ainda aumenta a solubilidade do N nos aços. Estes fatores levaram a uma maior credibilidade ainda na composição escolhida para o material que foi estudado.

#### 4. - A influência do N nas propriedades dos aços

O N tem quatro grandes áreas de influência nas propriedades de um aço:

#### **4.1 - Endurecimento por solução sólida**

O N é um dos melhores endurecedores por solução sólida<sup>7</sup>. Sua adição nos aços tem maior influência no limite de resistência do que no limite de escoamento. Isto ocorre provavelmente porque o N diminui a energia de defeito de empilhamento nos aços austeníticos. O melhor de tudo é que a dutilidade praticamente não se altera, sendo que o alongamento pode até aumentar. Sendo assim os aços com elevado teor de nitrogênio fazem parte dos materiais que têm melhor combinação resistência mecânica - tenacidade.

#### **4.2 - Efeitos de precipitação**

Só aparecem quando o teor de N é próximo ao teor de saturação da matriz. Esses efeitos são: a queda da resistência à corrosão devido à precipitação de partículas ricas em Cr, maior susceptibilidade à corrosão intergranular e queda de resistência mecânica, pois o N sai do estado de solução sólida. Para se evitar esses efeitos (com exceção do último) pode-se fazer a adição de elementos como o Ti, Nb, Zr e Ta; que formam nitretos mais estáveis que o Cr. Esses nitretos também podem ser formados na superfície do material para aumentar a resistência ao desgaste.

#### **4.3 - Controle de fase**

O N é um elemento gamagênico e seu potencial gamagênico pode ser expresso através da fórmula de Ni equivalente (NE) proposta por DeLong<sup>7</sup>.

$$NE = \%Ni + 30\%C + 30\%N + 0,5\%Mn$$

#### **4.4 - Propriedades de corrosão**

Os efeitos benéficos do N em relação à corrosão só podem ser considerados caso a solubilidade não seja excedida, pois a precipitação de Cr<sub>2</sub>N pode causar empobrecimento de Cr da matriz, mesmo assim, Streicher<sup>7</sup> chegou a conclusão que 0,08%C é muito mais prejudicial que 0,2% de N, devido a própria estequiometria dos precipitados (Cr<sub>23</sub>C<sub>7</sub> e Cr<sub>2</sub>N).

##### **4.4.1 - Resistência à corrosão generalizada**

Alguns pesquisadores acreditam que o N ajuda na estabilização da camada passiva, porém, por ser um elemento intersticial, ele precipita preferencialmente em contornos de grão, o que pode favorecer a corrosão através do empobrecimento em Cr nas regiões adjacentes ao precipitado.

##### **4.4.2 - Corrosão por fresta e por pites**

Como o próprio nome já diz, a corrosão por frestas ocorre dentro de frestas, entre parafusos e placas, por exemplo. A maior causa disso é a falta de troca de oxigênio nesses locais, que dificulta a repassivação do material em casos onde a película passiva foi destruída.

A corrosão por pites é a destruição localizada da película passiva, causada na maioria das vezes por uma solução de cloretos. Este tipo de corrosão só ocorre para uma determinada faixa de potencial e pode ser fortemente influenciada pelo pH do meio. Contornos de grão, irregularidades na superfície, e defeitos de rede podem também ser locais de nucleação de pites<sup>4</sup>. É de consenso geral que o N melhora a resistência a corrosão por pites, desde que não se exceda o limite de solubilidade no material. A resistência à formação de pites pode ser dada pela equação<sup>7</sup>:

$$PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + X\%N$$

onde X varia de 10 a 30

#### **4.4.3 - Corrosão sob tensão**

Este tipo de corrosão ocorre freqüentemente em aços inoxidáveis austeníticos e é observada onde existe uma certa concentração de tensões e também soluções alcalinas muito fortes<sup>4</sup>. As trincas acontecem preferencialmente na direção perpendicular à da tensão e se propaga não em contornos de grão, mas através dos mesmos. Tensões residuais como as que ocorrem em regiões de solda e em partes deformadas a frio, são suficientes para iniciar este tipo de corrosão. O N, assim como o C, aumenta a susceptibilidade à corrosão sob tensão, isto devido aos efeitos de endurecimento por solução sólida e sua influência nas tensões residuais. Entretanto, em um aço duplex com 22%Cr, comprovou-se que o N aumentou a vida útil do material sujeito à corrosão sob tensão<sup>7</sup>. Uma possível explicação é que no tratamento térmico, o N deve ter reduzido sua precipitação, o que reduz o número de locais (sítios) de nucleação de trincas. Logo a influência do N sobre a CST depende muito do tratamento térmico ao qual o material foi submetido.

#### **4.4.4 - Corrosão intergranular**

Tipo de corrosão que se manifesta nas adjacências dos contornos de grão, as quais passam a sofrer ataque preferencial<sup>14</sup>. É causada pelo empobrecimento do teor de cromo (inferior a 12%) nestas regiões, decorrente da precipitação de carbonetos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) nos contornos de grão. Quando o aço inoxidável austenítico permanece exposto a temperaturas na faixa de 540 a 840°C; os principais fatores intervenientes neste processo são:

- o teor de carbono,

- o processo de resfriamento do aço; e
- a composição química.

#### **4.4.5 - Corrosão galvânica**

Também conhecida como corrosão bimetálica, refere-se à aceleração do processo corrosivo de um metal com maior tendência à corrosão quando colocado em contato com outro metal de menor tendência à corrosão<sup>14</sup>. É possível a sua ocorrência, por exemplo, quando fios de sutura de aço menos nobre entram em contato com implantes de aço inoxidável mais nobres, observando-se a corrosão preferencial do fio.

#### **4.4.6 - Fadiga-corrosão**

Caracteriza-se pela formação de trincas de fadiga em material passivável sujeito à solicitação cíclica em meio corrosivo; no caso de aços inoxidáveis os principais fatores influentes são o acabamento final da superfície, a presença de metalhes e a microestrutura (o tamanho de grão - quanto menor, melhor; a presença indesejável de heterogeneidades, como as inclusões)<sup>14</sup>.

### **4.5 - Propriedades mecânicas**

#### **4.5.1 - Limites de escoamento e de resistência**

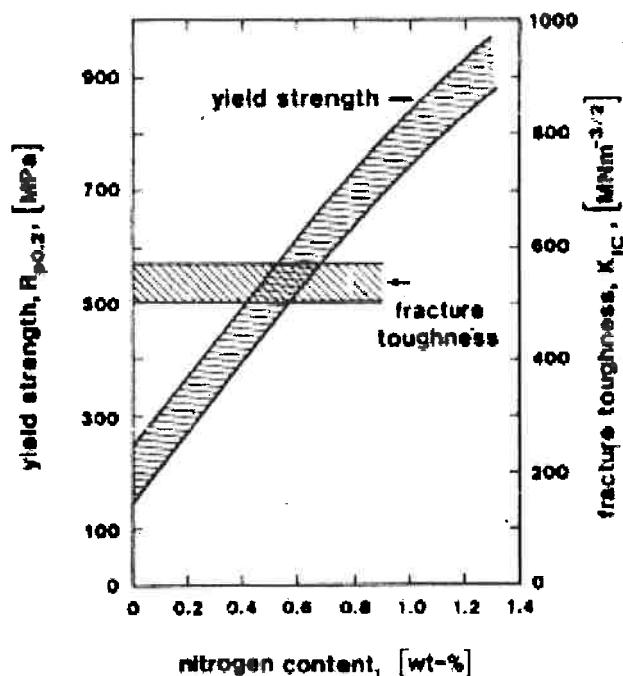
O limite de escoamento é muito importante, pois se o limite de escoamento for transcendido, o material sofrerá deformações permanentes. Se caso o material ainda for tracionado sofrerá deformações plásticas que levam a um endurecimento por deformação. Este endurecimento é máximo no limite de resistência do material. No entanto, o limite de resistência só é importante na concepção dos materiais, pois ele jamais pode ser atingido em condições

normais de uso. O efeito do N no limite de escoamento deve ser separado em dois componentes<sup>3</sup>:

- solução sólida (principal) e
- endurecimento por contorno de grão.

O endurecimento por solução sólida é o mais eficiente, pois o N age como uma barreira para movimentação de discordâncias dez vezes mais fortes do que outros elementos. Além disso, aços com alto teor de N apresentam boa trabalhabilidade a frio, bem como aumento da taxa de encruamento<sup>2</sup>.

O gráfico a seguir mostra que o N aumenta o limite de escoamento do material sem diminuir sua tenacidade.



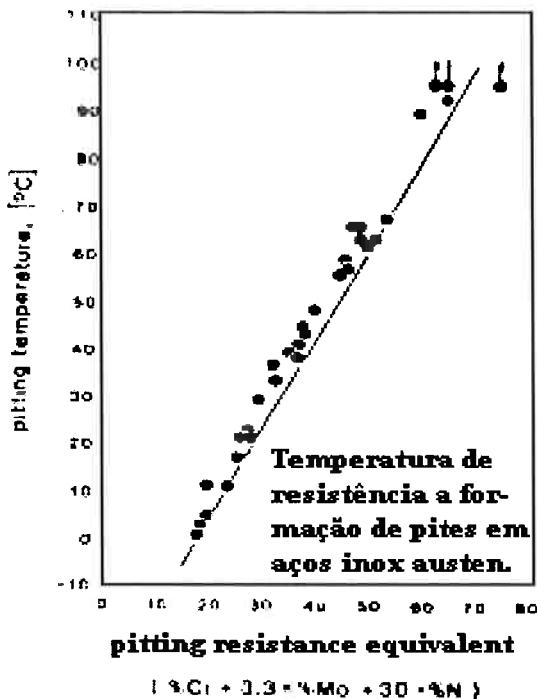
Efeito do N em solução sólida no limite de escoamento e na tenacidade

Mais uma vez fica comprovado que os aços de alto teor de N tem a melhor relação entre limite de escoamento e tenacidade. O limite de escoamento aumenta bastante devido, provavelmente, à baixa energia de defeito de empilhamento resultante de materiais com alto teor de N<sup>8</sup>. Este alto limite de

escoamento combinado com a ausência de ferromagnetismo e de martensita proveniente de deformação (lembre que o N estabiliza a austenita), faz com que este tipo de material seja escolhido para várias aplicações especiais como:

- equipamentos para exploração de petróleo;
- grampos, molas e aros;
- articulações resistentes ao desgaste;
- rodas especiais para veículos ferroviários;
- e muitos outros, e até, quem sabe, materiais para implantes cirúrgicos.

O gráfico que segue mostra ainda que os aços com alto teor de N, além de mais resistentes mecanicamente, apresentam boa resistência à corrosão por pites. Note que dentro de determinados teores, uma certa porcentagem de N é tão eficiente quanto trinta vezes a mesma porcentagem de Cr (como mostra a fórmula de DeLong, já citada) contra a formação de pites, aumentando a temperatura crítica na qual o pite começa a ocorrer.



Para certos limites, a mesma % de N tem o mesmo efeito que 30X a % de Cr

#### 4.5.2 - Dureza

A dureza não é uma propriedade fundamental para os aços que serão utilizados como materiais para implantes cirúrgicos<sup>4</sup>.

#### 4.5.3 - Resistência à fadiga

Os implantes são submetidos constantemente a tensões alternadas. Somente em casos raros a fratura de um implante ocorre por outras causas, sendo muito freqüentes as trincas por fadiga<sup>4</sup>. Vale lembrar que as trincas nucleiam por fadiga e terminam através de outros mecanismos de fratura, como fratura frágil por exemplo. Sabe-se que um material agüenta um número infinito de ciclos caso ele esteja sendo solicitado com uma tensão menor que seu limite de fadiga. Inúmeros fatores podem causar uma fratura por fadiga:

- defeitos como poros, inclusões e trincas;
- entalhes devido a falhas de fabricação; e

- defeitos microestruturais inesperados causados por falhas que podem ocorrer durante tratamentos térmicos.

#### **4.5.4 - Resistência ao desgaste**

Não pode ser quantificada, ao contrário de outras propriedades mecânicas como por exemplo, limite de escoamento. A resistência ao desgaste é a habilidade do material de não sofrer desgastes expressivos quando em contato com outros materiais, e tampouco promover desgaste no material com o qual está em contato.

### **5. - Fabricação e design do material**

#### **5.1 - Fabricação**

Aços são considerados de alto N quando seu teor supera 0,08% em matriz ferrítica, ou 0,4% em matriz austenítica. Estes aços não são fabricados tão facilmente quanto os demais. Para se adicionar bastante N, deve-se modificar tanto a composição química quanto o processo, para que a solubilidade de N aumente o suficiente. A ferrita deve ser evitada devido à baixa solubilidade de N nesta fase<sup>8</sup>.

#### **5.2 - Design**

O objetivo de todo implante permanente é tornar novamente possível um função do corpo humano que foi lesada por um trauma ou uma doença.

Assim que o material é desenvolvido, é necessário que seja feito um estudo da forma (design) que ele deve ter segundo sua função no corpo, por

exemplo, um implante para substituição de cabeça de fêmur. Além disso a forma ou design, freqüentemente influencia as regras de fabricação dos implantes.

## **6. - Tipos de testes de biocompatibilidade**

Existem hoje em dia diversos tipos de testes de biocompatibilidade, não sendo possível a padronização ou normalização deste tipo de teste devido a grande peculiaridade referente a cada indivíduo.

Dentre estes testes, três deles serão descritos a seguir para servir apenas como uma ilustração e comparação com o teste escolhido e realizado neste trabalho.

Um dos testes consiste em obter produtos de corrosão de um aço 316L (material já utilizado como implante), através de dissolução eletroquímica do aço. Esta solução (contendo 283 µg de Fe, 69,3 µg de Cr e 57 µg de Ni) deve ser injetada (0,5 ml) subcutaneamente em ratos a cada 72 horas, por um período de 10 a 14 dias. Após este tratamento os animais são analisados quanto:

- peso do fígado;
- quantidades de Fe, Cr e Ni no organismo, e
- alterações estruturais e histológicas.

Um teste deste tipo foi realizado por um grupo de pesquisadores portugueses<sup>10</sup> e os resultados obtidos revelam basicamente que houve degeneração hepática, absorção de Cr pelo fígado (não houve uma absorção significativa de Fe nem de Ni) e aumento da massa do fígado em relação ao resto do organismo, provavelmente devido à retenção de Cr. Estes resultados não foram nada animadores, uma vez que a vida dos animais estaria comprometida mesmo se o teste tivesse continuidade (pois ao final dos 10 ou 14 dias os animais foram sacrificados por deslocamento de coluna cervical).

Outro tipo de teste também foi realizado por um grupo de cientistas portugueses<sup>11</sup>. Neste teste foi preparada uma solução contendo 490 µg/ml de Fe, 224 µg/ml de Cr e 150 µg/ml de Ni (proveniente da dissolução eletroquímica do aço em uma solução salina). A solução obtida foi injetada subcutaneamente em ratos. Desta vez foram analisados os efeitos da solução sobre o baço. O tempo da experiência variou entre 4, 10 e 14 dias. Após estes períodos, o baço do animal foi removido e analisado quanto:

- conteúdo de Fe, Cr e Ni;
- alterações histológicas;
- enumeração das populações de células.

Os resultados mostraram que os produtos da corrosão do aço inoxidável acumulados no baço, causaram alterações histológicas e provocaram mudanças nas populações de células. Quando comparado ao Cr e ao Ni, o Fe foi o metal que se acumulou preferencialmente no baço. Este estudo mostrou também que os produtos da corrosão dos aços inoxidáveis podem se espalhar no organismo e se acumular no baço, induzindo mudanças que têm consequências graves do ponto de vista imunológico.

Repare que ambos os testes são muito parecidos, mudando apenas o enfoque final (o primeiro enfocou o fígado e o segundo o baço), e mudando este enfoque mudou também o elemento que mais prejudicava os animais (no primeiro o Cr e no segundo o Fe).

Um terceiro tipo de teste foi realizado no Instituto de Ciências Biomédicas da USP, a pedido do Doutor Simonetti (em ocasião de sua tese de livre docência<sup>12</sup>), no sentido de verificar a biocompatibilidade de um material que seria utilizado em situações odontológicas. Este teste ocorreu da seguinte forma: dezesseis corpos de prova foram implantados no tecido conjuntivo, adjacente à derme, da região dorsal de oito ratos machos, adultos, a uma pequena distância das incisões realizadas. Os implantes permaneceram por 45 dias, após os quais os animais foram sacrificados, promovendo-se a retirada dos corpos de prova

juntamente com os tecidos circunvizinhos. Ambos foram analisados de maneira pertinente, porém os resultados não são apresentados na respectiva referência.

Tomando por base os testes acima, entrou-se em contato com o ICB da USP para que nos fosse sugerido um teste para o material em estudo. O teste realizado, bem como seus resultados serão descritos e comentados nas seções correspondentes deste trabalho.

## **7. - Materiais e Métodos**

### **7.1 - Escolha da composição**

A idéia do trabalho surgiu baseada nos princípios teóricos acima descritos e, levando-se em consideração a utilidade do desenvolvimento de um novo material para implantes é que partimos em sua busca.

O primeiro passo foi escolher a composição teórica para a liga a ser estudada. Essa composição partiu do princípio que o aço a ser elaborado teria que ter as características necessárias para ser utilizado em implantes cirúrgicos. Sendo assim, o material visado teria:

%C	%Cr	%Mn	%N
0,10	18,00	15,00	0,45

O elevado teor de Cr é para garantir a inoxidabilidade do material, o alto teor de Mn é para garantir a estrutura austenítica, substituição do Ni e elevar a solubilidade do N, a porcentagem inicial do C foi esta, porém, com os resultados que obtivemos, concluiremos mais a frente que o ideal seria um teor de C da ordem de 0,04%. O N, por fim, é o grande alvo de estudo. É com ele em solução sólida na liga, que tentamos desenvolver este novo material, uma vez que ele proporciona uma série de vantagens como as descritas anteriormente. Para chegar ao nível de N utilizado, foram feitos cálculos de natureza termodinâmica que nos levaram a certeza de que a quantidade de N escolhida não excederia o limite de solubilidade da liga, caso contrário a adição de N perderia seu sentido. Os cálculos feitos estão descritos a seguir:

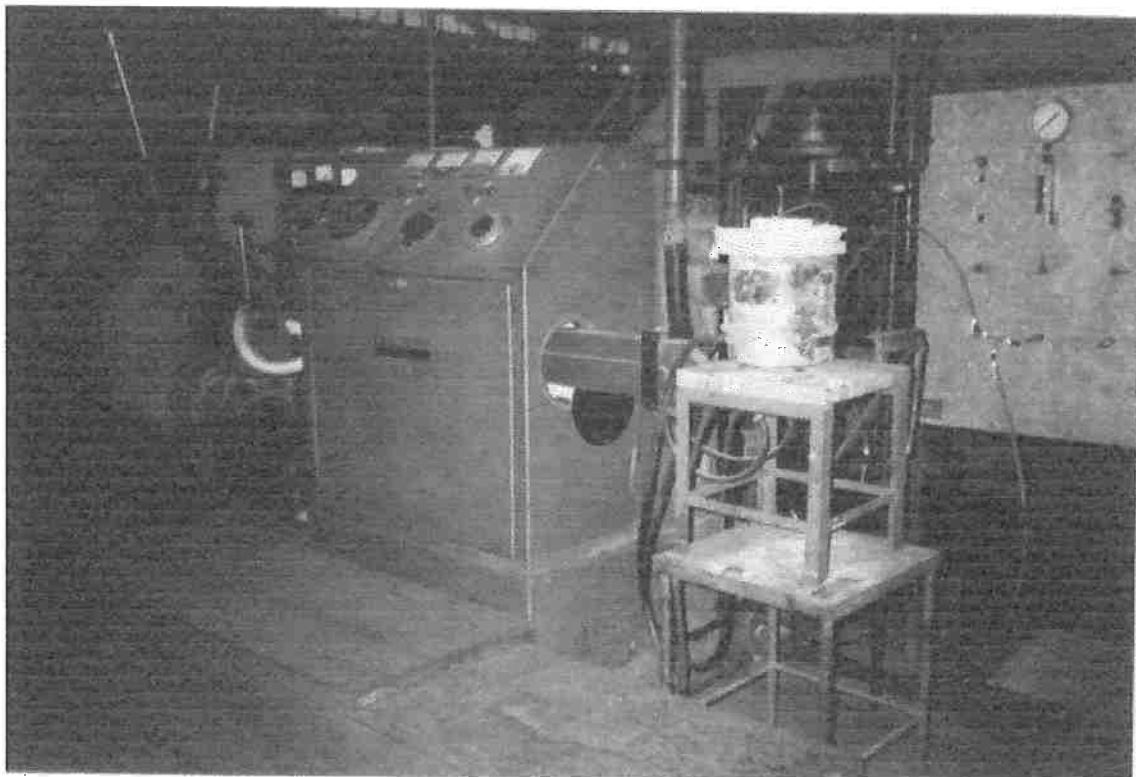
$$\%N_{eq} = \exp(-\Delta G / RT) / f_n$$

$$\log f_n = e_N^N \cdot \%N + e_N^{Cr} \cdot \%Cr + e_N^C \cdot \%C + e_N^{Mn} \cdot \%Mn$$

O teor de N em equilíbrio com esta liga, é de 0,6%, o que comprova que o teor escolhido não excede o limite de solubilidade, e logo, não proporciona o problema de o N não estar em solução sólida. Vale citar que por não exceder o equilíbrio, não são necessárias técnicas especiais de fabricação.

## **7.2 - Elaboração do material**

Com a composição definida, foram elaboradas duas ligas em forno de indução, sendo que algumas corridas com atmosfera protetora de Ar e outras ao ar (veja a figura da próxima página), que tinham como única diferença o tipo de matéria-prima.



Forno de indução utilizado para a produção das ligas estudadas  
(Laboratório de Processamento Pirometalúrgico - IPT)

Uma liga, chamada de CCI, utilizou matéria-prima eletrolítica (Cr e Mn), aço extra-doce (%C<0,03%) e uma ferro-liga contendo 6,5%N, 50%Cr e 0,1%C. Outra liga, chamada de CCII, foi elaborada a partir de Fe-Mn baixo C (85%Mn) e Fe-Cr baixo C (55%Cr). Vale citar que uma terceira liga foi elaborada, porém como esta liga não passou em testes que foram feitos (a liga apresentou presença de ferrita  $\delta$ ), ficou decidido que não seria necessário incluí-la nas discussões do trabalho.

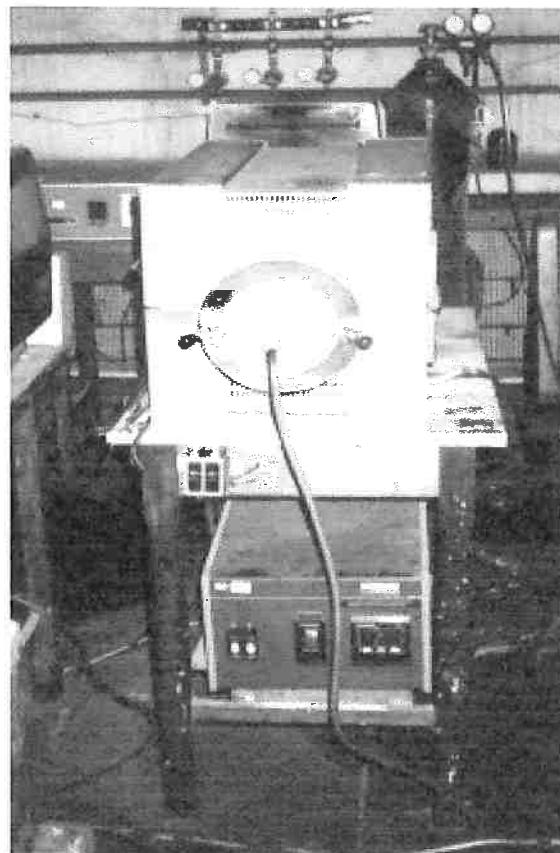
Com as ligas já elaboradas, foram feitas micrografias do material no estado bruto de fusão apenas para efeito de ilustração. Estas micrografias apresentaram estrutura dendrítica com grande segregação, apresentaram também, em observações feitas sem ataque, um grande quantidade de inclusões.

Após esse estudo metalográfico inicial, foram feitas análises químicas com o intuito de determinar a real composição das ligas. Estas análises foram realizadas no Departamento de Química do IPT. Os resultados obtidos são dados na tabela a seguir:

Liga	%C	%Cr	%Mn	%N	%Al	%S	%O	%Si
CCI	0,04	17,50	13,20	0,38	0,02	0,006	-	0,44
CCII	0,16	18,3	15,1	0,42	0,04	0,007	0,0021	0,28

Como as composições das ligas estão próximas da desejada, foi feito um forjamento dos lingotes a 1150°C que foram resfriados ao ar. Os produtos deste forjamento foram duas barras de uma polegada de diâmetro (aproximadamente 25 mm). Com essas barras foram feitas novas análises metalográficas.

Essas análises mostraram que a estrutura do material era completamente austenítica. Mas apesar da estrutura aparentar ser austenítica, exames de ferromagnetismo (aproximação de imãs muito fortes mostraram que o material tem magnetismo, mesmo que muito pouco), ambas as ligas se apresentaram magnéticas. Este fato pede ser uma decorrência da presença de ferrita nos contornos de grão do material. Com o objetivo de minimizar este problema, foi feito um tratamento de solubilização em um forno de retorta sem atmosfera protetora, como o da figura abaixo.



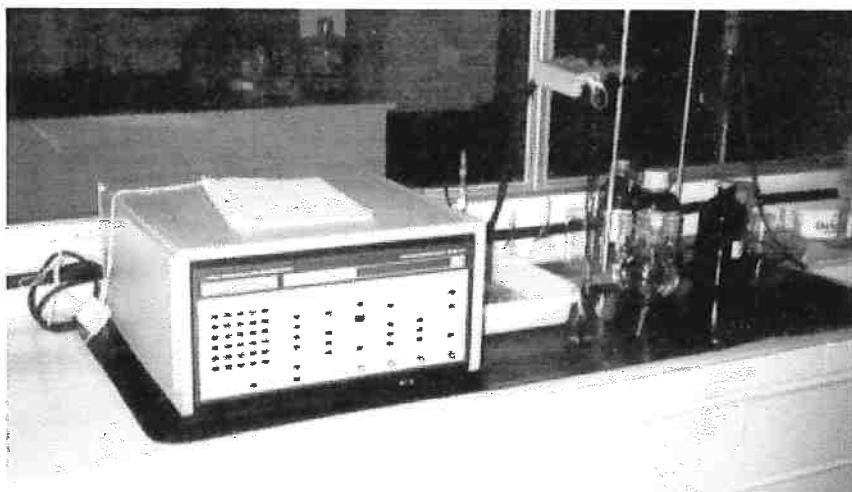
Forno de retorta que foi usado para os tratamentos térmicos das ligas estudadas

(Hall Tecnológico do PMT, POLI - USP)

Este tratamento consistiu em manter o material a uma temperatura de 1150°C por um período de três horas, e depois, fazer um resfriamento em água, para evitar possíveis fenômenos que pudessem prejudicar o desempenho futuro do material. Após esse tratamento de solubilização, novas análises metalográficas foram feitas e detectaram que as estruturas continuavam austeníticas e que o magnetismo havia diminuído consideravelmente (com exceção da terceira liga que falhou neste ponto).

### **7.2.1 - Testes de corrosão**

O próximo passo foi verificar se o material tinha realmente características de um material inoxidável. Para isto foram feitos ensaios de polarização potenciodinâmica (num potenciómetro como o da figura abaixo) em amostras do material forjado e solubilizado.



Esquema do potenciómetro usado para ensaios de polarização potenciodinâmica  
(Laboratório de Corrosão do PMT, POLI - USP)

Os resultados deste ensaio (que serão mostrados posteriormente), foram comparados com uma curva de polarização já existente de um aço AISI 316L (material que a partir deste ponto se tornou a barreira a ser vencida). Comprovada a inoxidabilidade do material, passamos para a fase de testes de resistência a corrosão intergranular.

Estes testes foram desenvolvidos seguindo a norma ASTM A-262 prática A. Para a realização dos testes foram preparados três corpos de prova (um da liga CCI, um da liga CCII e um de um aço AISI 316L), que passaram pelo mesmo tratamento, com exceção do aço AISI 316 L no qual, por não conhecermos a sua procedência, foi feito um tratamento de solubilização a 1050°C por 40 minutos (segundo indicado no handbook). Com as amostras já solubilizadas, foi feito um tratamento de sensitização mantendo os materiais a uma temperatura de 680°C por uma hora. Sendo assim, os corpos de prova já estavam prontos para o teste, que consistiu em manter o material em uma solução de ácido oxálico e fazer passar por ele uma corrente de 1 A/cm<sup>2</sup>, por um tempo de 1,5 minutos. Após a realização deste ensaio, novas análises metalográficas foram feitas. Constatou-se que a liga CCI apresentou melhor desempenho pois, ao contrário da liga CCII, não houve ataque em contornos de grão. Esses resultados levam a crer que a liga CCII (0,16% C) tem um teor de C muito elevado, o que torna sua utilização como implantes mais difícil. Quando existem carbonetos, são observadas significativas valas nos contornos de grão, quando se examina a amostra submetida a esta prática, em microscópio ótico.

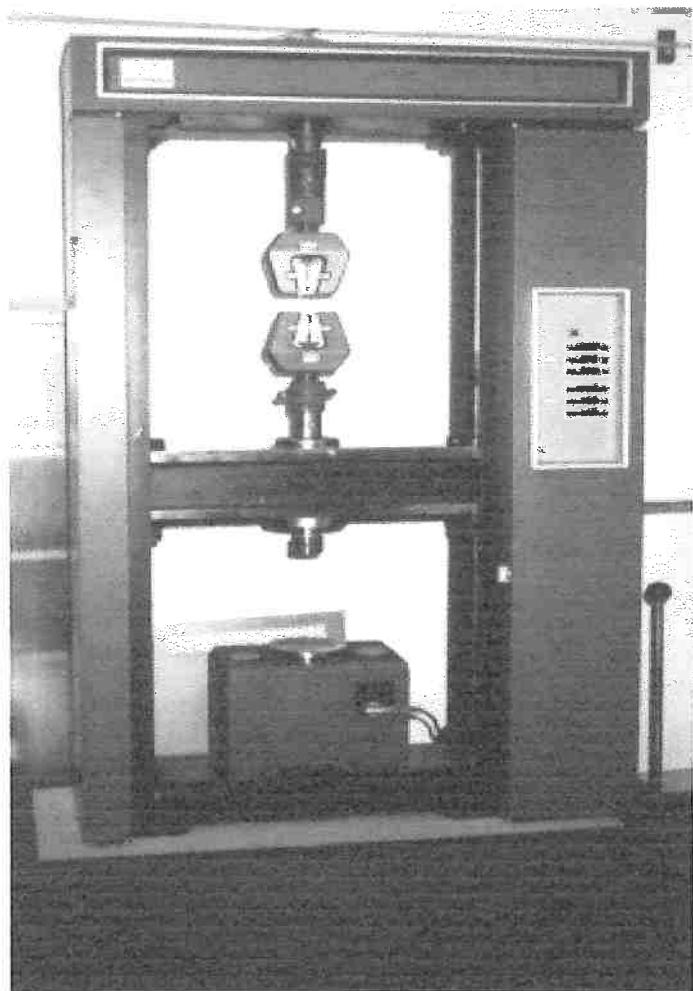
### **7.2.2 - Testes mecânicos**

Foram feitos testes de tração em corpos de prova retirados longitudinalmente das barras forjadas e solubilizadas. Os corpos de prova foram usinados em dimensões sempre iguais e seguiram o desenho que segue em anexo.

Para a realização dos testes foi utilizada uma máquina “dura” - Instron TTDM, com célula de carga de 10 ton. e velocidade de ensaio de 0,2 cm/min (como mostram as figuras nas páginas seguintes).



Parte responsável pelo controle da máquina de tração (ajustes em geral)

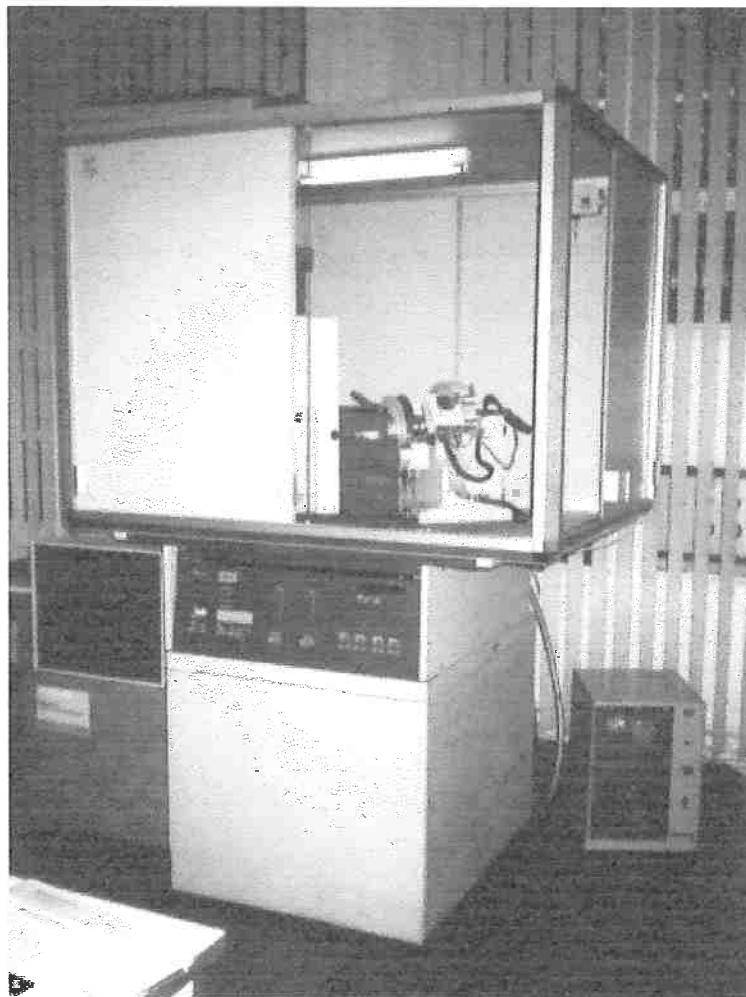


Parte mecânica da máquina de tração, local onde é colocado o corpo de prova  
(máquina de tração utilizada para os ensaios mecânicos das ligas estudadas PMT - POLI - USP)

Nesta máquina foram obtidas duas curvas Tensão X Deformação que serão apresentadas e comentadas no decorrer do trabalho. Pode-se adiantar que uma das ligas (CCI) apresentou um problema de trinca interna ao corpo de prova, decorrente de falhas no processo de forjamento dos lingotes. Mesmo assim, o material apresentou um desempenho mecânico razoável.

Com os corpos de prova já ensaiados, foram feitas análises metalográficas com a finalidade de verificar se o material teria sofrido transformação de fase por deformação. As micrografias apresentaram uma grande diferença entre material deformado e não-deformado. Decidiu-se então, fazer uma análise do difratograma dos materiais deformados e não-deformados. Esses difratogramas foram obtidos no Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP e analisados através do método de comparação com cartões<sup>15</sup>, no qual contamos com a fundamental colaboração do doutor Ângelo Fernando Padilha (professor titular do

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP). Esses resultados serão comentados posteriormente.



Difratômetro de raio X utilizado para análises nas ligas estudadas  
(Departamento de Engenharia de Minas - POLI -USP)

### 7.2.3 - Teste de biocompatibilidade

O teste de biocompatibilidade feito neste trabalho se baseou em testes já realizados (descritos anteriormente). Ele consiste em preparar pequenos corpos de prova (aproximadamente esferas com diâmetro de 1 a 2 mm) extraídos das barras forjadas e solubilizadas, e submetê-los ao implante em camundongos machos e adultos. Antes de implantados os corpos de prova foram tratados superficialmente com o objetivo de isentá-los de qualquer tipo de impureza, a fim de não correr o risco de obtenção de resultados errados. Esse tratamento nada

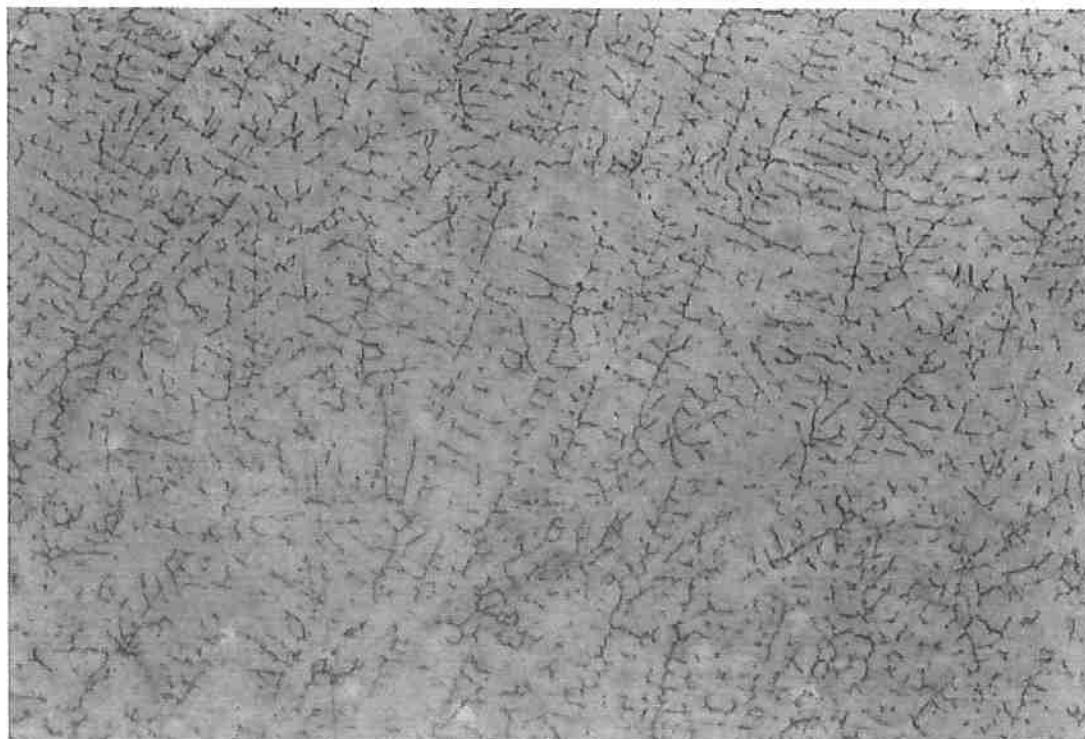
mais foi do que uma decapagem através de uma solução de ácidos fluorídrico e nítrico (segundo normas de decapagem), para se eliminar a possibilidade da presença de partículas do material da lima, instrumento utilizado para conformação dos corpos de prova, na amostra final. Uma vez decapadas, as amostras foram levadas para o Instituto de Ciências Biomédicas da USP, onde foram implantadas subcutaneamente em animais como os descritos acima. Após 30 ou 40 dias o material foi retirado e analisado. Foram feitas também análises nos tecidos adjacentes ao local que ficaram as amostras. Foram implantadas amostras do aço AISI 316L e da liga CCI, a liga CCII não foi implantada devido a sua relativa sensibilidade aos testes de sensitização. Maiores detalhes sobre os procedimentos do ensaio podem ser encontrados no laudo recebido do ICB - USP (anexo).

#### **7.2.4 - Elaboração de novas ligas**

Foram elaboradas três novas ligas pelos mesmos processos que as três primeiras com exceção do objetivo final. A composição visada tinha um teor de C menor que 0,04% e um dos objetivos maiores era o de diminuir a quantidade de inclusões. Para tal, foram feitas pequenas mudanças nas cargas do forno de indução e após a fusão da liga, foram usados filtros cerâmicos de inclusões no lingotamento do material. Tomou-se o cuidado de fazer o lingotamento de uma das ligas sem o filtro de inclusões para facilitar uma comparação com as demais que usaram o filtro. Com os lingotes prontos foram feitos forjamentos seguindo as mesmas diretrizes dos primeiros. Foram retiradas amostras das barras forjadas para análises químicas. Fez-se também, a solubilização destes novos materiais para análise metalográfica. O principal objetivo da produção destas novas ligas é o de verificar a possibilidade de se fabricar o material com níveis de C muito baixos e com uma quantidade de inclusões bem pequena, para que seu desempenho final seja ainda melhor do que os obtidos pelas duas primeiras ligas.

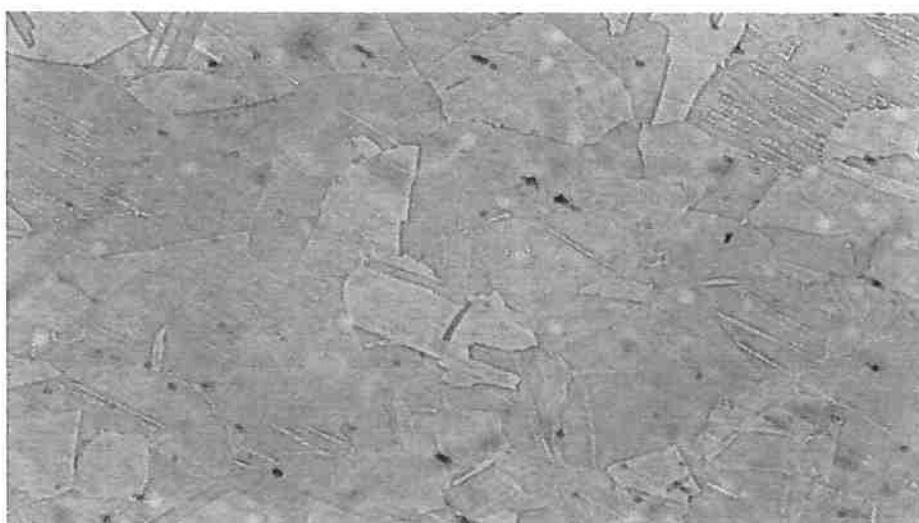
## **8. - Resultados e Discussão**

### **8.1 - micrografias**



Aço CCI, bruto de fusão, ataque: Villela, aumento:100 X

Na figura acima podemos perceber uma estrutura dendrítica com segregação. Essa característica é comum para ambas as ligas produzidas.



Aço CCI, forjado a 1150°C, resfriados ao ar, polimento eletrolítico, aumento: 500X. Grãos de austenita.

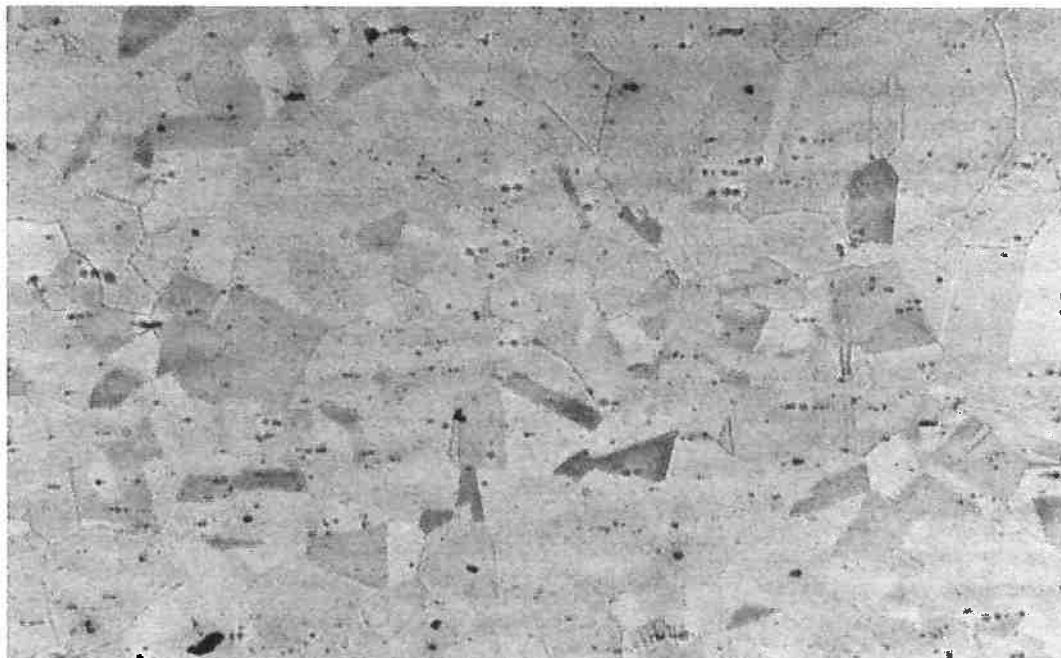
As ligas forjadas apresentaram grande dificuldade de preparação metalográfica. Devido a isso, é que se decidiu fazer o polimento eletrolítico.

Tal polimento foi feito num aparelho chamado Polectrol, com um eletrólito do tipo A2 de composição :

- 700 ml de etanol;
- 120 ml de água destilada;
- 100 ml de butil-glicol; e
- 80 ml de ácido perclórico.

Foram usadas várias combinações de voltagem e tempo de ensaio. Entre elas a que apresentou um melhor resultado foi a de 10 V por um tempo de 20 segundos.

A microestrutura apresentou-se predominantemente austenítica. Porém, como ainda apresentava magnetismo, fez-se a solubilização.

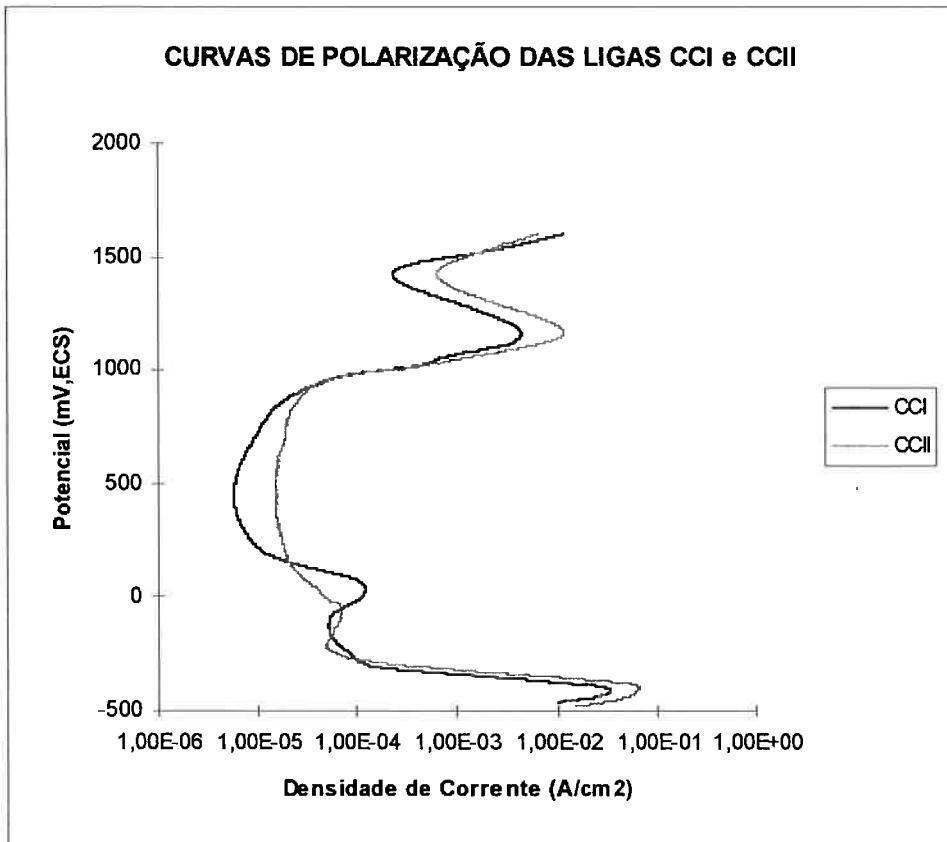


Aço CCI, solubilizado a 1150°C e temperado em água. Grãos de austenita com maclas de recozimento. Aumento: 300 X. Ataque: Villela.

Apesar da microestrutura não ter mudado significativamente, o magnetismo diminuiu bastante.

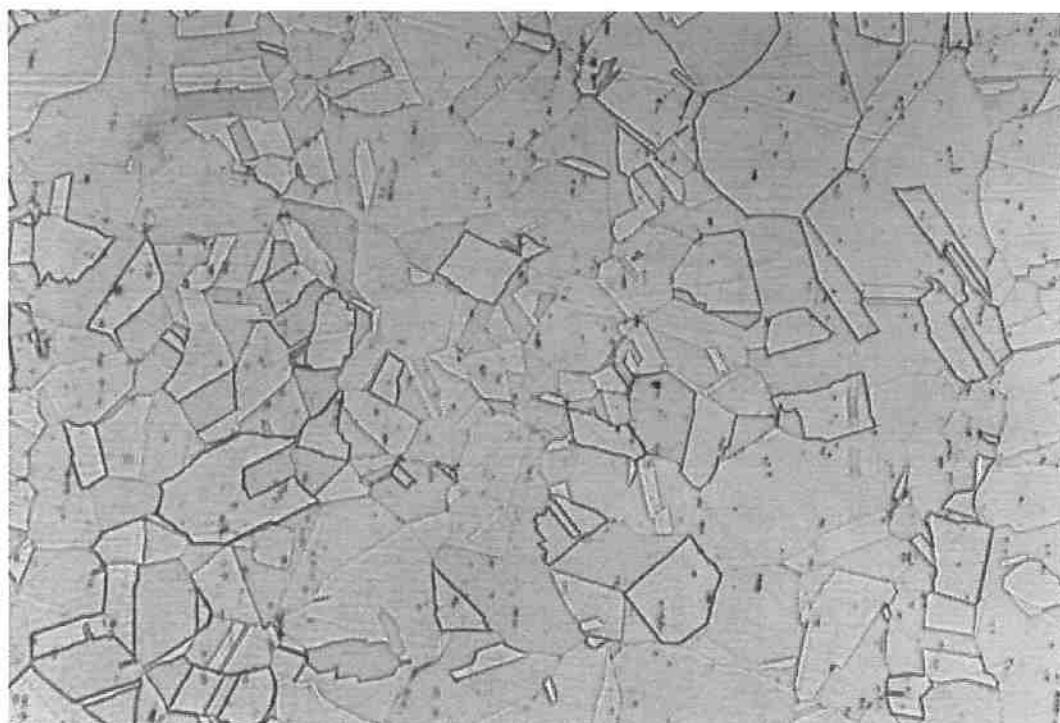
## **8.2 - Curvas de polarização**

As curvas de polarização na próxima página mostram que, primeiramente, os dois materiais apresentam curvas de polarização anódica de aspecto típico de curvas anódicas de aços inoxidáveis, isto é, após um trecho de corrosão ativa ou generalizada ( por sinal pequeno), os materiais apresentam um potencial de densidade de corrente crítica, a partir do qual, a densidade de corrente diminui drasticamente, apresentando um intervalo de potencial onde o comportamento é de passividade e, por fim, a partir de potenciais elevados ( $1000 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ), a densidade de corrente volta a aumentar, característica esta da presença de uma região transpassiva. Portanto, um primeiro ponto positivo destes materiais é que, de fato, eles são aços inoxidáveis.

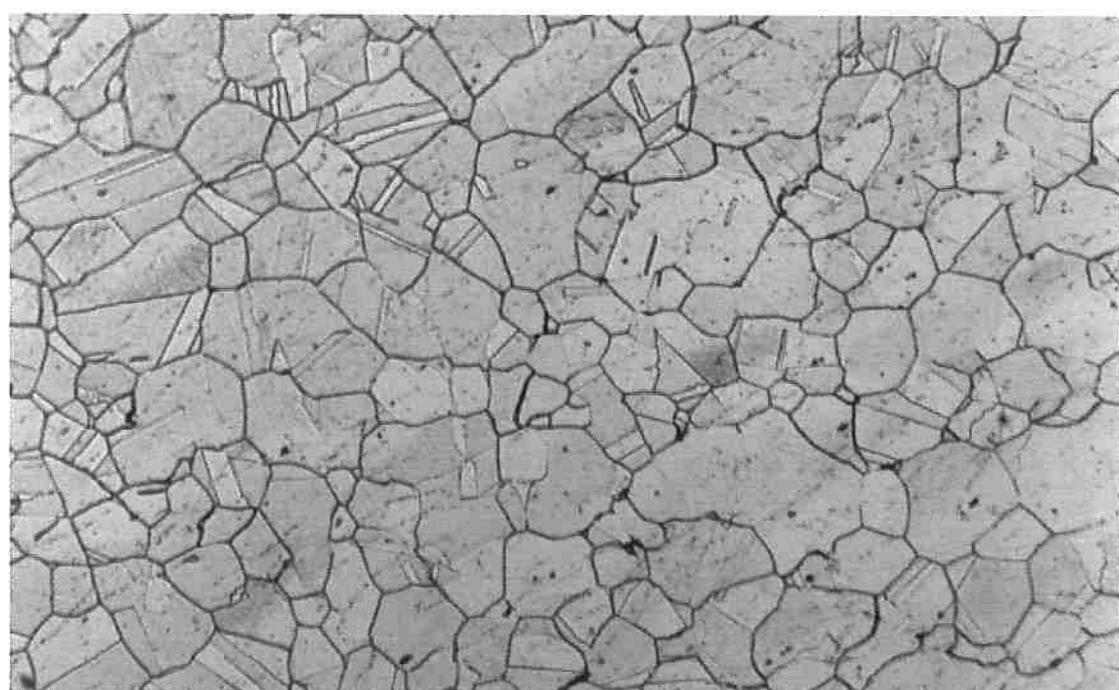


A densidade de corrente passiva mínima obtida para o material CCI é comparável àquela obtida para o aço AISI 316L. O material CCI apresentou um valor de  $5,8 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> e valores entre  $10^{-6}$  e  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> são encontrados na literatura para o aço AISI 316L nas mesmas condições de ensaio<sup>13</sup>.

### **8.3 - Resistência à corrosão intergranular**



Liga CCI após imersão em ácido oxálico. Grãos austeníticos recristalizados com formação de degraus nos contornos de grão. Aumento: 300X.



Liga CCII após imersão em ácido oxálico. Grãos austeníticos recristalizados. Ataque contínuo nos contornos de grão. Aumento: 300X.

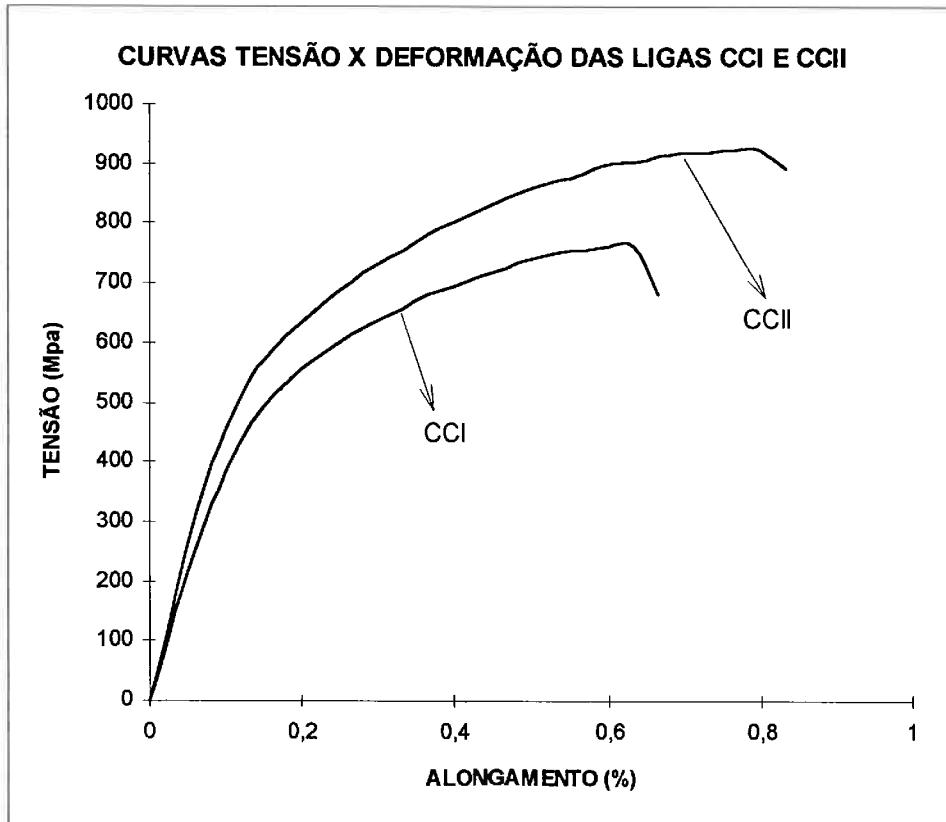
Os materiais CCI e CCII foram submetidos à Prática A após tratamento térmico de solubilização a 1150°C, por 3 horas, seguido de tratamento a 680°C por uma hora. O tratamento térmico a esta temperatura teve por objetivo colocar o material numa condição mais susceptível a sofrer corrosão intergranular. Este tratamento é conhecido como tratamento de sensitização e é recomendado pela norma ASTM A 262 para o caso do aço AISI 316L.

Para o material CCI, a Prática A revelou uma microestrutura de grãos austeníticos recristalizados, com a presença de degraus na região dos contornos de grãos e de maclas, como mostra a figura (página anterior). Este resultado indica que o material é imune à corrosão intergranular causado pela presença de carbonetos de cromo.

Por sua vez, o material CCII apresentou após a Prática A, uma microestrutura de grãos austeníticos recristalizados. Os contornos de grãos neste caso, revelaram-se bem delineados, sugerindo a presença de um ataque contínuo nos contornos de grãos, como mostra a figura correspondente. No entanto, convém observar que o ataque não foi tão intenso como aqueles que são obtidos, por exemplo, para aços AISI 304 sensitizados, onde as valas são largas e profundas. No caso do material CCII, o aspecto geral era de uma vala rasa. Considerando que este material apresenta 0,16% C, seria de se esperar que o ataque intergranular se desse com muito mais intensidade.

#### **8.4 - Ensaio de tração**

Os resultados dos ensaios de tração foram satisfatórios, a medida que as propriedades mecânicas do material produzido são superiores às do aço AISI 316L, sendo que as curvas obtidas e convertidas para o formato de planilha eletrônica (uma vez que o sistema de aquisição de dados da máquina de tração ainda não é informatizado), são dadas a seguir:



Pode-se observar nas curvas acima, que as duas ligas estudadas apresentam propriedades superiores às mínimas especificadas na norma para os aços AISI 316L. Vale lembrar que a liga CCI apresentou trincas (antes do ensaio de tração), sendo esperadas propriedades mais elevadas (melhores) em corpos de prova isento de defeitos.

Na tabela a seguir são descritos numericamente os resultados obtidos.

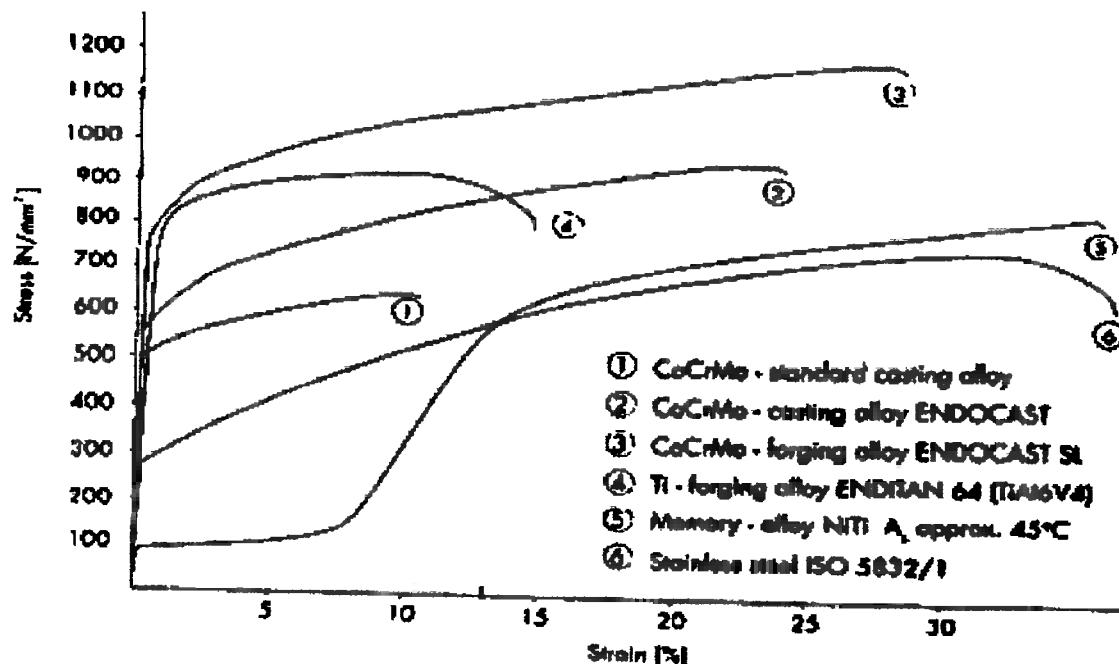
Tabela - Dados obtidos dos ensaios de tração.

Liga	LE (MPa)	LR (MPa)	Alongamento (%)
CCI	370 a 420	760	45
CCII	430 a 480	940	72
316L (norma)	285	600 a 800	40

Na tabela podemos perceber que, embora o limite de escoamento não seja muito alto, o limite de resistência e o alongamento são elevados quando comparados com as propriedades obtidas em aços AISI 316L. Estes valores estão relacionados à alta taxa de encruamento observada (da ordem de 3000 MPa, conferida pela adição de N) e à baixa energia de defeito de empilhamento.

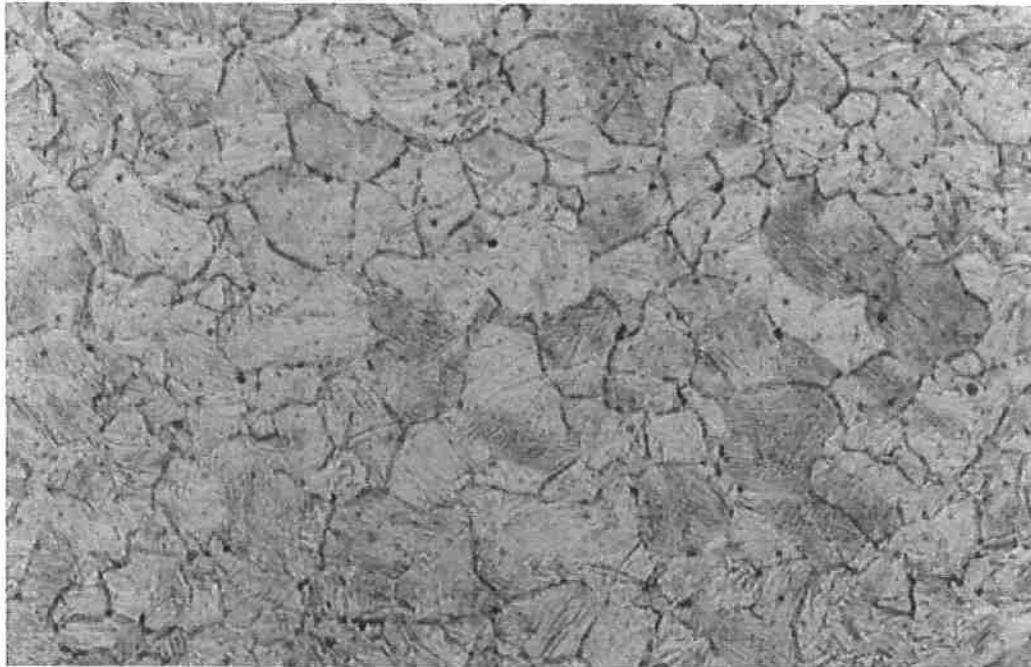
Os valores do aço AISI 316L foram tirados da norma ISO 5832 - 1, norma para materiais para implantes cirúrgicos.

Para facilitar uma melhor comparação é apresentado a seguir um gráfico Tensão X Deformação de vários materiais atualmente utilizados como implantes cirúrgicos.



Neste gráfico podemos observar o desempenho de vários materiais em um ensaio de tração. Note que, como já mostrado na tabela, o aço AISI 316L (número 6 na figura acima) apresenta propriedades mecânicas inferiores às das ligas estudadas.

Com esse resultados, o próximo passo foi fazer micrografias do material deformado com a finalidade de verificar se o material estudado havia sofrido transformação de fase por deformação.



Aço CCII, solubilizado, deformado a frio (tracionado), ataque: Vilela, aumento: 200X

Podemos observar que houve uma grande modificação na microestrutura após a deformação, quando comparada ao material sem deformação. Devido a este fato é que se decidiu fazer o levantamento dos difratogramas das ligas em ambos os estados, deformado e não-deformado.

### **8.5 - Difratogramas**

As análises do difratograma estão anexas a este trabalho.

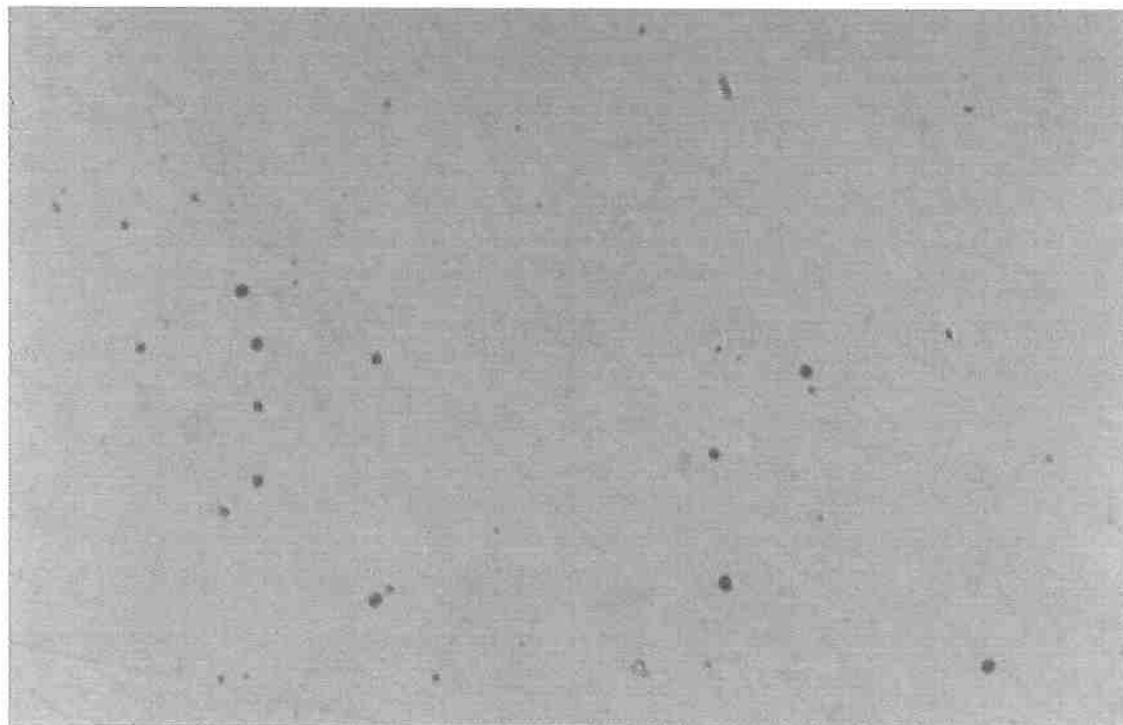
Estes difratogramas foram analisados através de comparação com cartões JCPDS, Joint Committe on Powder Diffraction Standards. As comparações feitas indicam que a estrutura do material é realmente austenítica, havendo apenas pequenas distorções, como picos que não representam picos de austenita. Isto pode ser explicado pelo fato de poder existir várias imperfeições no aparelho como por exemplo, emissão de mais de um comprimento de onda, falhas no receptor, problemas com o software, entre outros. Para se eliminar essas imprecisões pode-se fazer ensaios repetidos com o mesmo material, e verificar as diferenças entre os difratogramas. Porém, como não é esse o principal enfoque do trabalho, decidiu-se considerar como satisfatórios os resultados já apresentados.

### **8.6 - Testes de biocompatibilidade**

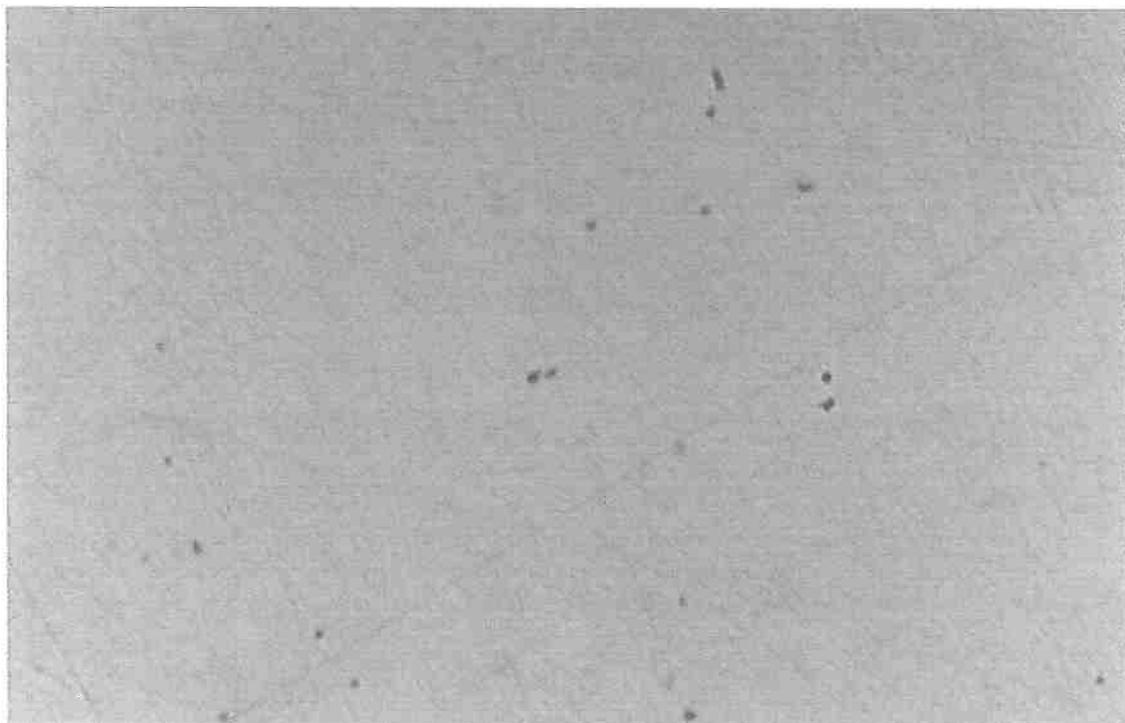
O resultado do teste de biocompatibilidade, bem como seus materiais e métodos são dados em anexo. Uma primeira análise destes resultados permite dizer que o material apresentou uma certa diferença de comportamento em relação ao aço AISI 316L, mas essa diferença não foi suficiente para determinar a falha do material. Segundo a Doutora Estela Bevilacqua, responsável pela condução dos testes, seria necessária a realização de mais testes com uma população maior de animais e por períodos mais longos.

O que aparentemente faz com que continuemos acreditando no material desenvolvido é que, como cita o relatório do ICB: "... os animais não sofreram qualquer reação macroscópica inflamatória. As regiões cirúrgicas cicatrizaram em tempo normal,..., e sem comprometimentos patológicos. Não houve formação de secreções, nem os animais se mostraram incomodados com o implante".

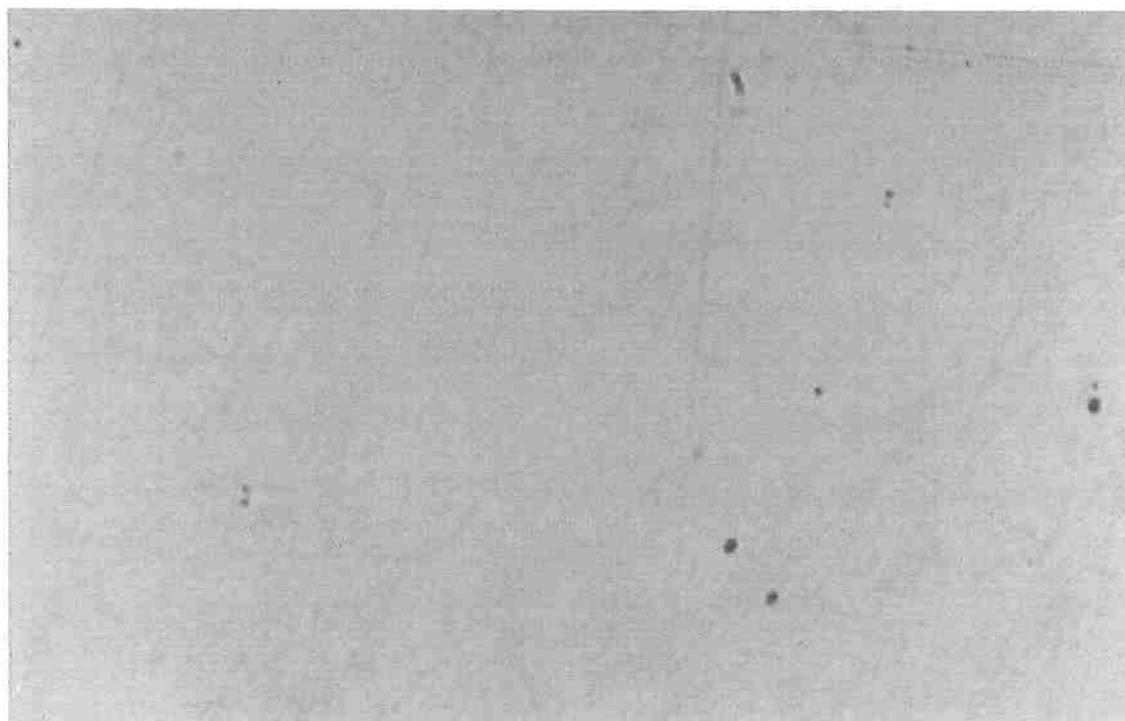
### **8.7 - Resultados das novas ligas**



Aço CCI, forjado e solubilizado, aumento: 100X, sem ataque



Aço CCII, forjado e solubilizado, aumento: 100X, sem ataque



Aço CCIV, forjado e solubilizado, aumento: 100X, sem ataque



Aço CCVI, forjado e solubilizado, aumento: 100X, sem ataque

Podemos perceber que a quantia de inclusões é diferente para as primeiras ligas, onde não foi usado o filtro de inclusões no momento do vazamento, assim como para a liga CCVI. Note que a liga CCIV (na qual utilizou-se filtro de inclusões), apresenta uma quantidade menor de inclusões.

É reconhecido que o teor de inclusões não metálicas (como MnS por exemplo) exercem uma influência negativa sobre a inoxidabilidade dos aços<sup>14</sup> frente a corrosão em meios neutros aerados e salinos, como o existente no corpo humano. Tendo em vista este problema é que foi feita a tentativa de se reduzir a quantidade de inclusões, objetivo que foi atingido com um certo sucesso.

Infelizmente, os resultados das análises químicas não ficaram prontos a tempo de serem incluídos no trabalho.

## **9. - Conclusões**

- a- Os aços CCI e CCII de alto teor de N , puderam ser elaborados por práticas convencionais de fusão em forno de indução e com adição de ferro-liga nitrogenada. Após solubilização a 1150°C por 3 horas e têmpera em água, as ligas apresentaram estrutura totalmente austenítica.
- b- As propriedades mecânicas medidas em ensaio de tração simples foram sempre superiores às obtidas em aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 316L. O aço CCII (sem a presença da trinca interna) apresentou LE = 430 MPa, LR = 930 MPa e alongamento de 65%, propriedades superiores às especificadas na norma ISO 5832 - 1 e na norma ABNT anexa, para aços inoxidáveis austeníticos utilizados em implantes cirúrgicos.
- c- Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram comportamento passivo típico de aços inoxidáveis. O aço CCI, de menor teor de carbono, apresentou densidade de corrente passiva da ordem de  $5,8 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, semelhante à do aço AISI 316L.
- d- O aço CCI (menor teor de C) não apresentou sinais de precipitação intergranular e sensitização após tratamento térmico a 680°C por 1 hora. O aço CCII apresentou, nas mesmas condições de ensaio, ataque em contornos de grão com intensidade inferior ao ataque observado em aços AISI 316L.
- e- O teste de biocompatibilidade realizado mostrou que o material tem a possibilidade de ser utilizado como implante cirúrgico. Isto porque o material implantado não provocou reações adversas instantâneas no corpo do animal. Porém, é necessário que seja dada continuidade ao trabalho, através de outros testes mais completos e confiáveis, como refazer os testes para populações maiores de animais e por períodos de tempo mais longos.
- f- A quantidade de inclusões, que parecia representar um grande problema para este material, mostrou-se menor apenas com a utilização de filtros durante o lingotamento do material. Sendo assim, podemos concluir que através de técnicas mais avançadas de diminuição da quantidade de inclusões, pode-se chegar a produção de materiais que estejam dentro da norma no que diz respeito às inclusões.

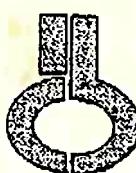
## **10. - Referências bibliográficas**

- 1-Anthamatenn B.R.; Uggowitzer P. J.; Solenthler C.; Speidel M. O. - "High Nitrogen 9-12% Cr Steels for High Temperature Applications" - Proceedings of the High Nitrogen Steels HNS - 90; The Institute of Metals; Londres; pag 436.
- 2- Speidel M. O.; Uggowitzer P. J.; - "Ultra-High Strength Austenitic Steels" - Proceedings of the HNS - 88; pag 156.
- 3- Uggowitzer P. J.; Harzenmoser M.; - "Strengthening of Austenitic Stainless Steel by Nitrogen" - Proceedings of the HNS - 85; pag 174.
- 4-Bensmann G.; - "Technische Mitteilungen Krupp" - n.1; pag 45; 1992.
- 5- Boschi A. O.; - "O Que É Necessário Para Que Um Material Possa Ser Considerado Um Biomaterial ?" - Proceedings of the 50º Congresso Anual da ABM 1995; Vol. 5; pag 43.
- 6- Menzel J.; Stein G.; Kirschner W.; - "High Nitrogen Ni-Free Austenitic Steels for Medical Applications" - Proceddings of the 4<sup>th</sup> International Conference on HNS - Kyoto, Japan, 1995; pag 25.
- 7- Levey, P. R.; Bennekon, A. - "A Mechanistic Study of the Effects of Nitrogen on the Corrosion Properties of Stainless Steels" - Corrosion - vol., 51 n.12, pag. 28 - 1995.
- 8- Speidel M. O. - "Properties and Aplications of High Nitrogen Steels" - Proceedings of HNS 88 - pag. 92.
- 9- Gumpel P.; Ladwein T.; - "Effect of Nitrogen on Mechanical-Technological and Corrosion Properties of Stainless Steels" - Proceedings of HNS 88 - pag. 272.
- 10- Pereira M. L.; Abreu A. M.; Sousa J. P.; Carvalho G. S.; - "Chromium Accumulation and Ultrastructural Changes in the Mouse Liver Caused by Stainless Steel Products" - Journal of Materials Science: Materials in Medicine - vol. 6, n. 9, pag 523.
- 11- Tracana R. B.; Pereira M. L.; Abreu A. M.; Sousa J. P.; Carvalho G. S.; - "Stainless Steel Corrosion Products Cause Alterations on Mouse Spleen Cellular Populations" - Journal of Materials Science: Materials in Medicine - vol. 6, n. 1, pag 56.
- 12- Simonetti E. L.; - "Dentística Restauradora: Ligas do Sistema Cu-Al" - Tese de Livre Docência da Faculdade de Odontologia da USP, pag.78.
- 13- Kobayashi, D. Y.; - Dissertação de Mestrado, EPUSP, 1985, pag 111.

14- Cavalcanti E.; Coelho S.; - "A Corrosão de Implantes Ortopédicos Temporários de Aços Inoxidáveis e Aspectos a Considerar para Minimizá-la" - Proceedings of INOX'96 - V Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável - Novembro - 1996, São Paulo SP, pag 180 - 186.

15- Padilha, A. F.; Ambrósio, F. F<sup>º</sup>; - "Técnicas de Análise Microestrutural" - Cap. 2, pag 45 - 84.

# **ANEXOS**



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS BIOMÉDICAS  
Departamento de Histologia e Embriologia  
Prof. Dra. Estela Bevilacqua Telefax ++55-11- 818-7307 E-mail: bevilacq@usp.br

## TESTE DE HISTOCOMPATIBILIDADE COM LIGAS METÁLICAS

### MATERIAL E MÉTODOS

**Animal utilizado:** Camundongo *Mus musculus*, variedade Suiço albino  
**Ligas:** 316 e CC1, sob a forma de fragmentos esféricos de  
aproximadamente 2 mm de diâmetro.

#### Procedimento:

Após tratamento para minimizar o máximo possível a presença de arestas,  
as ligas 316 e CC1 foram esterilizadas por autoclavagem.

Inicialmente os animais foram anestesiados com Rompun-Ketalar (1:1,  
0,015 ml/g de peso corporal) e tricotomizados na região dorsal. Em seguida, a  
região dorsal foi cuidadosamente higienizada com álcool iodado e uma pequena  
incisão, de cerca de 2 mm foi realizada com a ajuda de tesouras oftalmológicas.

Com o auxílio de pinças e tomndo-se o máximo cuidado para evitar  
hemorragias e traumas severos, a derme foi divulsionada e recebeu o fragmento  
da liga a uma distância de pelo menos 1 cm da borda cirúrgica.

Após nova assepsia com álcool iodado, as bordas do corte foram  
aproximadas e suturadas.

Animais controle foram tratados de maneira semelhante, tendo suas dermies divulsionadas, porém não receberam o implante metálico. Cada tipo de liga foi experimentado em 2 animais.

Os animais foram acompanhados durante 30 dias, sendo semanalmente examinados macroscopicamente, após o que foram sacrificados para análise histológica dos tecidos em contato com o enxerto.

### **Análise Histológica**

Trinta dias após o implante metálico, os animais foram novamente anestesiados com doses letais de anestésico (0,1ml/g de peso corporal) e tiveram suas regiões dorsais removidas cirurgicamente.

Após remoção do fragmento metálico, foram cuidadosamente dissecados os tecidos musculares subjacentes ao implante, a pele sobrejacente e a cápsula fibrosa que envolvia o implante.

Os fragmentos foram então recortados e imediatamente fixados em paraformaldeído 4% em tampão fosfato-salina. Após 24 horas de fixação os materiais foram desidratados em série crescente de etanol, permeabilizados com xilogênio e embebidos em parafina, à quente, aonde foram finalmente incluídos.

Foram então realizados cortes de 5 µm de espessura, que foram corados pela técnica da Hematoxilina e Eosina.

### **RESULTADOS E COMENTÁRIOS**

Independentemente da liga utilizada como implante dérmico, os animais não sofreram qualquer reação macroscópica inflamatória. As regiões cirúrgicas cicatrizaram em tempo normal (aproximadamente 7 dias após a cirurgia) e de modo compatível com um processo sem comprometimentos patológicos.

Não houve formação de secreções, nem os animais se mostraram incomodados com o implante (coceiras ou tentativas de remoção dos implantes).

Quando da remoção dos tecidos para análise histológica, observou-se que a área em que os implantes estavam depositados estavam claras sem sinais de hiperemia ou edema. Ambos, entretanto, estavam envolvidos por uma cápsula fibrosa de cor esbranquiçada e resistente ao corte.

Ao microscópio de luz, os fragmentos de pele mostraram aspecto normal sem qualquer sinal de infiltrado de células inflamatórias, mesmo nas regiões mais próximas ao implante. O mesmo ocorreu em relação ao tecido muscular que se apresentou contíguo à liga. O tecido muscular esquelético apresentou características morfológicas normais sem qualquer comprometimento patológico.

Somente puderam ser encontradas alterações morfológicas no tecido que se formou imediatamente ao redor do implante.

Esta cápsula era formada por um tecido conjuntivo denso não modelado intensamente vascularizado e revestia tanto implantes com a liga CC1 como com a liga 316. No entanto, o tecido que revestia a liga 316 era mais delgado, e praticamente não apresentava células inflamatórias.

Ao contrário, o tecido conjuntivo que revestia a liga CC1 apresentava um infiltrado moderado de células inflamatórias como macrófagos e neutrófilos na face voltada para o implante, assim como uma zona imediatamente contigua à liga onde se observavam células em processo necrótico.

Aparentemente, este infiltrado não se apresenta em proporções alarmantes e muito possivelmente não deve estar comprometendo a fisiologia da região. Talvez, seja o resultado de reações transitórias que se sucedem para permitir o acomodamento do implante no tecido conjuntivo. No entanto, estes dados precisam ser reestudados com uma população maior de animais e por períodos de tempo mais longos.





**ABNT - Associação  
Brasileira de Normas  
Técnicas**

Sede:  
Rio de Janeiro  
Av. Treze de Maio, 1 /28º andar  
CEP 20003 - Caixa Postal 1680  
Rio de Janeiro - RJ  
Tel.: PABX (021) 210-3122  
telex: (021) 34333 ABNT-BR  
Endereço Telegráfico:  
NORMA TÉCNICA

Copyright © 1996  
ABNT - Associação Brasileira  
de Normas Técnicas  
Printed in Brazil /  
Impresso no Brasil  
Todos os direitos reservados

JUL/1996

PROJETO 01:908.01-009

## **Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Parte 9: Aço inoxidável conformado de alto nitrogênio**

**1º Projeto de Norma**

**Folha provisória - não será incluída na publicação como norma**

### **Apresentação**

#### **I) Este Projeto de norma:**

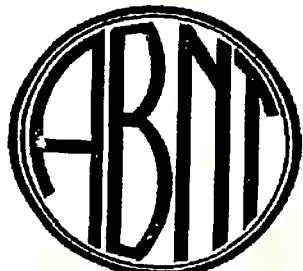
- 1) é tradução equivalente da ISO 5832-9:1992 e se, quando de sua homologação, não houver alteração técnica, receberá a numeração NBR ISO 5832-9.
- 2) foi elaborado pela CE 01:908.01 - Comissão de Estudo de Materiais de Uso Biomédico do CB 01 - Comitê Brasileiro de Mineração e Metalurgia;
- 3) recebe sugestões de forma e objeções de mérito, até a data estipulada no edital correspondente;
- 4) não tem valor normativo.

#### **II) Tomaram parte deste Projeto:**

BAUMER  
ELECTROCHEMISTRY  
ENGIMPLAN  
IMPOL  
INT

ORTOSÍTESE  
SYNTHES  
VILLARES METALS

- Almir Roberto Rossi
- Antonio Pereira Quintal
- Sérgio Roberto Martins Junior
- Wagner Eiji Oura
- Attílio Travalloni
- Heitor Luz Neto
- Alexander Galindo
- Anselmo Ariza Quinelato
- Gilberto Sanches Gonzales



**ABNT - Associação  
Brasileira de Normas  
Técnicas**

Sede:  
Rio de Janeiro  
Av. Treze de Maio, 13/28º andar  
CEP 20003 - Caixa Postal 1680  
Rio de Janeiro - RJ  
Tel.: PABX (021) 210-3122  
telex: (021) 34333 ABNT-BR  
Endereço Telegráfico:  
NORMA TÉCNICA

Copyright© 1996  
ABNT - Associação Brasileira  
de Normas Técnicas  
Printed in Brazil /  
Impresso no Brasil  
Todos os direitos reservados

JUL/1996

PROJETO 01:908.01-009

## **Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Parte 9: Aço inoxidável conformado de alto nitrogênio**

CB-01 Comitê Brasileiro de Mineração e Metalurgia  
SC-01:009 Sub-Comitê de Brasileiro de Corrosão  
CE -01:908.01 Comissão de Estudos de Materiais de Uso Biomédico  
01:908.01-009 Implants for surgery - Metallic materials - Part 9: Wrought  
high nitrogen stainless steel  
Descriptors: Medical equipment. Surgical implants. Wrought products.  
Stainless steel. Specifications. Mechanical properties. Chemical composition.  
Tests.

Esta Norma é tradução equivalente à ISO 5832-9: 1992

Palavras-chave : Equipamento médico. Implantes  
cirúrgicos. Produtos conformados. Aço inoxidável.  
Especificações. Propriedades mecânicas.  
Composição química. Ensaios.

5 páginas

### **Prefácio nacional**

A ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - é o Fórum Nacional de Normalização. As Normas Brasileiras, cujo conteúdo é de responsabilidade dos Comitês Brasileiros (CB) e dos Organismos de Normalização Setorial (ONS), são elaboradas por Comissões de Estudo (CE), formadas por representantes dos setores envolvidos, delas fazendo parte: produtores, consumidores e neutros (universidades, laboratórios e outros).

Os Projetos de Norma Brasileira, elaborados no âmbito dos CB e ONS, circulam para Votação Nacional entre os associados da ABNT e demais interessados.

A NBR ISO 5832 é constituída pelas seguintes partes, sob o título geral *Implantes Cirúrgicos - Materiais metálicos*:

- Parte 1: Aço inoxidável conformado
- Parte 2: Titânio puro
- Parte 3: Liga conformada de titânio 6-alumínio 4-vanádio
- Parte 4: Liga fundida de cobalto-cromo-molibdênio
- Parte 5: Liga conformada de cobalto-cromo-tungstênio-níquel
- Parte 6: Liga conformada de cobalto-níquel-cromo-molibdênio
- Parte 7: Liga forjada e conformada a frio de cobalto-cromo-níquel-molibdênio-tungstênio-ferro
- Parte 8: Liga conformada de cobalto-níquel-cromo-molibdênio-tungstênio-ferro
- Parte 9: Aço inoxidável de alto nitrogênio conformado
- Parte 10: Liga conformada de titânio 5-alumínio 2,5-ferro
- Parte 11: Liga conformada de titânio 6-alumínio 7-niôbio
- Parte 12: Liga conformada de cobalto-cromo-molibdênio

### **Introdução**

### **Licenças de patente**

A International Organization for Standardization (ISO) chama atenção para o fato de que é reivindicada que a composição do aço dada nesta Norma está sujeita a uma patente de propriedade da Special Melted Products

td. The International Organization for Standardization não tem posição com relação a validade desta patente. O proprietário da patente assegura à International Organization for Standardization que está predisposto a garantir licenças desta patente sob termos e condições não discriminatórias e razoáveis para os produtores interessados. Os entendimentos pertinentes a respeito desta concessão estão contidos num documento com a International Organization for Standardization e detalhes para licenciamento podem ser obtidos com a Special Melted Products Ltd., cujo endereço é

Special Melted Products Ltd  
Atlas House  
Altercliffe Road  
Sheffield S4 7UY  
United Kingdom

## Objetivo

sta parte dessa Norma especifica as características e os métodos de ensaio correspondentes para aços oxidáveis conformados contendo 0,25% e 0,5% de nitrogênio para uso na fabricação de implantes cirúrgicos os quais são requeridos altos níveis de resistência mecânica e de resistência à corrosão.

## OTAS

As propriedades mecânicas de uma amostra obtida de um produto acabado feito desta liga pode não, necessariamente, estar de acordo com aquelas especificadas nesta parte dessa Norma.

Requisitos para outros aços inoxidáveis para implantes para cirurgia podem ser encontrados na ISO 5832-1.

Com relação a fios recozidos, esta parte dessa Norma abrange as propriedades mecânicas apenas aqueles tamanhos para os quais os existem informações disponíveis no momento. Outros tamanhos que não figurem da tabela 4 podem ser pedidos pelo comprador, que também deve estabelecer o limite de resistência tração e os valores de elongação requeridos.

## Referências normativas

Normas relacionadas a seguir contêm disposições que, ao serem citadas neste texto, constituem prescrições desta parte dessa Norma. As edições indicadas estavam em vigor no momento desta publicação. Como toda norma está sujeita a revisão, recomenda-se àqueles que realizam acordos com base nesta parte dessa Norma que verifiquem a conveniência de se usarem as edições mais recentes das normas citadas a seguir. Os organismos membros da IEC e ISO possuem a informação das Normas Internacionais em vigor em cada momento.

ISO 377-1:1989, Selection and preparation of samples and test pieces of wrought stainless steels - Part 1: samples and test pieces for mechanical tests.

ISO 404:1992, Steel and steel products - General technical delivery requirements.

ISO 437:1982, Steel and cast iron - Determination of total carbon content - Combustion gravimetric method.

ISO 439:1982, Steel and cast iron - Determination of total silicon - Gravimetric method.

ISO 629:1982, Steel and cast iron - Determination of manganese content - Spectrophotometric method.

ISO 643:1983, Steels - Micrographic determination of the ferritic or austenitic grain size.

ISO 671:1982, Steel and cast iron - Determination of sulphur content - Combustion titrimetric method.

ISO 3651-2:1976, Austenitic stainless steels - Determination of resistance to intergranular corrosion - Part 2: Corrosion test in a sulphuric acid/copper sulphate medium in the presence of copper turnings (Monypenny rauss test).

ISO 4967:1979, Steel - Determination of content of non-metallic inclusions - Micrographic method using standard diagrams.

ISO 6892:1984, Metallic Materials - Tensile testing.

ISO 10714:1992, Steel and iron - Determination of phosphorus content - Phosphovanadomolybdate spectrophotometric method.

## Composição química

### Amostras de ensaio

Seleção de amostras para análise tem que estar de acordo com os requisitos estabelecidos na ISO 377-1.

### 3.2 Análise de panela

A análise de panela do aço, quando determinada conforme especificado na seção 6, tem que estar de acordo com a composição química pertinente especificada na tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química**

Elemento	Limites de composição - % (m/m)
Carbono	0,08 max.
Silício	0,75 max.
Manganês	2 a 4,25
Níquel	9 a 11
Cromo	19,5 a 22
Molibdênio	2 a 3
Nióbio	0,25 a 0,8
Enxôfre	0,01 max.
Fosforo	0,025 max.
Cobre	0,25 max.
Nitrogênio	0,25 a 0,5
Ferro	balanço
Resíduos cada total	0,1 max. 0,4 max.

### 4 Microestrutura em condição de recocimento pleno

#### 4.1 Tamanho de grão

O tamanho de grão da austenita, determinado conforme especificado na seção 7, não pode ser maior que o tamanho do grão nº 4.

#### 4.2 Ausência de ferrita delta

O aço tem que ter uma estrutura livre de ferrita delta, quando examinado como descrito na tabela 6.

#### 4.3 Teor de inclusões

O teor de inclusões não-metálicas do aço, determinado na forma de tarugo, a partir de um tarugo que não exceda 15 cm de espessura e especificado no ítem 7, não pode exceder os limites dados na tabela 2.

**NOTA 4** A fim de estar de acordo com estes requisitos de pureza e para proporcionar outros benefícios adicionais, a prática geral é empregar aço processado por refusão sob escória eletrocondutora (electroslag remelting).

**Tabela 2 - Limites de teor de inclusão**

Tipo de inclusão	Teor de inclusão	
	fina	grossa
A - Sulfetos	1,5	1,5
B - Aluminatos	2	1,5
C - Silicatos	2	1,5
D - Óxidos, globular	2,5	1,5

### 5 Resistência à corrosão

O aço tem que ser capaz de passar pelo ensaio de corrosão intergranular Monypenny Strauss especificado na seção 7, quando o corpo de prova for tratado termicamente a 650°C por 30 min e resfriado ao ar antes do ensaio.

## Propriedades mecânicas

As propriedades de tração do aço em forma de barras, fios, lâminas e tiras, determinadas conforme especificado na seção 7, têm que estar de acordo com os requisitos da tabela 3, tabela 4 e tabela 5, respectivamente.

Se algum corpo de prova não atingir os requisitos especificados ou romper fora dos limites do extensômetro, novos ensaios têm que ser realizados de acordo com os requisitos da sub-seção 6.5 da ISO 404:1981.

### Métodos de ensaios

Os métodos de ensaio a serem usados na determinação de conformidade com os requisitos desta parte dessa norma têm que ser aqueles dados na tabela 6.

Seleção e preparação de amostras e corpos de prova para ensaio de tração têm que estar de acordo com os requisitos da ISO 377-1.

**Tabela 3 - Propriedade mecânica de barras**

Condição	Diâmetro ou espessura mm	Limite de resistência à tração min. MPa	Limite convencional de elasticidade 0,2% de deslocamento min. MPa	Elongação min. %
recozido	até 80 mm	740	430	35

**Tabela 4 - Propriedades mecânicas de fios e barras finas**

Condição	Diâmetro $d$ mm	Limites de resistência à tração min. MPa	Elongação min. %
recozido	$0,025 \leq d \leq 0,229$	ver nota 3 do Objetivo	
	$0,229 < d \leq 0,381$	1340	25
	$0,381 < d \leq 0,508$	ver nota 3 do Objetivo	
	$0,508 < d \leq 0,635$	1040	25
	$0,635 < d \leq 0,889$	1030	25
	$0,889 < d$	1030	25
	$d$	1020	25
	3	1800	4
	3,5	1740	4
	4	1600	4
	4,5	1460	4
	5	1320	6
	5,5	1200	8
	6	1060	12
Diâmetro original do fio 6,5 mm			

**Tabela 5 - Propriedades mecânicas de chapas e tiras**

Condição	Limite de resistência à tração min. MPa	Limite convencional de elasticidade 0,2% de deslocamento min. MPa	Elongação min. %
Recozido	770	465	35

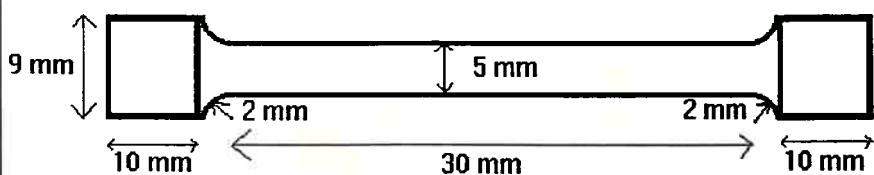
**Tabela 6 - Métodos de ensaios**

Requisitos	Seção ou sub-seção relevante	Métodos de Ensaio
Composição química  Carbono Silício Manganês Enxofre Fosforo Outros elementos	3	ISO 437 ISO 439 ISO 629 ISO 671 ISO 10714 procedimentos analíticos conhecidos (métodos ISO, quando existentes)
Tamanho de grão	4.1	ISO 643
Ausência de ferrita delta	4.2	a) Amostras preparadas metalográficamente na condição recozida a partir de seções longitudinal e transversal.  b) Usando técnicas reconhecidas, examinar as amostras à magnitude de 100 vezes (100 X) para a presença ou ausência de ferrita delta.
Teor de inclusões	4.3	ISO 4967, Método A, quadro II
Resistência à corrosão	5	ISO 3651-2
Propriedades Mecânicas  Limite de resistência à tração Limite convencional de elasticidade Elongação	6	ISO 6892, de acordo com a forma do aço



## PROJETO PI CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO

VISTA LATERAL



VISTA FRONTAL



OBS: São dadas duas barras identificadas (CCI e CCII), de cada barra devem ser retirados 3 (três) corpos de prova com as dimensões dadas acima, que também devem ser identificados da mesma forma que as barras, com as etiquetas dadas.

O produto final é, portanto, 6 (seis) corpos de prova cilíndricos com as dimensões acima, sendo 3 (três) com a identificação CCI e 3 (três) com a identificação CCII.



: PMT-C15D.DI

18-Oct-1996 10:51

LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Sample identification: PMT-CICERO-15D  
 Data measured at: 17-Oct-1996 14:24:00

Diffractometer type: PW1710 BASED  
 Tube anode: Cu  
 Generator tension [kV]: 40  
 Generator current [mA]: 40  
 Wavelength Alpha1 []: 1.54060  
 Wavelength Alpha2 []: 1.54439  
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500  
 Divergence slit: 1/2  
 Receiving slit: 0.2  
 Spinner: ON  
 Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 20.000  
 End angle [ 2 ]: 120.000  
 Step size [ 2 ]: 0.020  
 Maximum intensity: 2862.250  
 Time per step [s]: 1.000  
 Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05  
 Maximum peak tip width: 1.00  
 Peak base width: 2.00  
 Minimum significance: 0.50  
 Number of peaks: 21

ngle	d-value 2 ]	d-value 1 []	d-value 2 []	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
005	3.5583	3.5670	0.060	12	12	0.4	0.68	
975	2.8847	2.8918	0.120	14	8	0.5	1.49	
800	2.3191	2.3248	0.060	11	4	0.4	0.53	
045	2.1972	2.2027	0.060	10	6	0.4	0.57	
380	2.0842	2.0894	0.120	2862	8	100.0	14.99	
530	2.0774	2.0825	0.060	1376	8	48.1	0.79	
400	1.8092	1.8136	0.140	222	5	7.8	3.28	
640	1.6238	1.6277	0.200	1	3	0.0	0.60	
705	1.3479	1.3513	0.160	1	2	0.1	0.55	
110	1.2783	1.2815	0.280	55	3	1.9	4.07	
125	1.1178	1.1205	0.060	5	2	0.2	0.65	
440	1.1145	1.1173	0.060	5	2	0.2	0.53	
870	1.0906	1.0933	0.720	34	2	1.2	10.68	
680	1.0648	1.0674	0.060	2	2	0.1	0.54	
220	1.0430	1.0455	0.160	88	2	3.1	1.99	
615	1.0397	1.0422	0.120	37	3	1.3	1.02	
580	0.9941	0.9966	0.100	3	2	0.1	0.70	
805	0.9722	0.9746	0.100	4	1	0.2	0.91	
010	0.9645	0.9668	0.640	1	2	0.0	0.89	
935	0.9188	0.9211	0.080	4	2	0.1	0.68	
705	0.9049	0.9071	0.240	8	3	0.3	0.72	

: PMT-C15D.DI

18-Oct-1996 10:51

LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

gle	d-value	d-value	Peak width	Peak int	Back. int	Rel. int	Signif.
2 ]	1 [ ]	2 [ ]	[ 2 ]	[counts]	[counts]	[%]	

Sample identification PMT-CICERO-15D

18-Oct-1996 10:51

[counts]

2500

1600

900

400

100

0

40

60

80

100

120

PMT-C15D.RD

PMT-C15D.DI

[ $^{\circ}$ 2θ]

: PMT-C1D.DI

18-Oct-1996 10:45

LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Sample identification: PMT-CICERO-1D  
 Data measured at: 17-Oct-1996 11:09:00

Diffractometer type: PW1710 BASED  
 Tube anode: Cu  
 Generator tension [kV]: 40  
 Generator current [mA]: 40  
 Wavelength Alpha1 []: 1.54060  
 Wavelength Alpha2 []: 1.54439  
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500  
 Divergence slit: 1/2  
 Receiving slit: 0.2  
 Spinner: ON  
 Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 20.000  
 End angle [ 2 ]: 120.000  
 Step size [ 2 ]: 0.020  
 Maximum intensity: 2079.360  
 Time per step [s]: 1.000  
 Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05  
 Maximum peak tip width: 1.00  
 Peak base width: 2.00  
 Minimum significance: 0.50  
 Number of peaks: 26

angle [ 2 ]	d-value 1 []	d-value 2 []	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
080	4.4185	4.4294	0.200	3	18	0.1	0.64
190	2.6205	2.6269	0.060	8	5	0.4	0.53
660	2.5157	2.5219	0.160	2	5	0.1	0.55
875	2.3735	2.3794	0.200	2	4	0.1	0.58
380	2.0842	2.0894	0.180	2079	12	100.0	18.66
530	2.0774	2.0825	0.060	1362	11	65.5	0.52
975	2.0140	2.0189	0.060	12	10	0.6	0.51
430	1.9542	1.9590	0.640	10	9	0.5	0.96
535	1.8046	1.8091	0.100	361	7	17.4	1.21
005	1.6406	1.6447	0.120	4	3	0.2	0.61
340	1.6317	1.6357	0.080	4	3	0.2	0.64
510	1.5288	1.5326	0.400	1	2	0.0	0.70
910	1.4976	1.5013	0.080	3	2	0.1	0.63
670	1.4604	1.4639	0.320	1	2	0.0	0.51
405	1.2740	1.2771	0.560	10	3	0.5	2.68
360	1.2325	1.2356	0.120	2	2	0.1	0.89
255	1.2207	1.2237	0.060	4	2	0.2	0.56
970	1.0897	1.0923	0.480	81	4	3.9	4.95
165	1.0694	1.0720	0.080	0	4	0.0	0.52
185	1.0603	1.0629	0.160	3	4	0.2	0.50
370	1.0417	1.0443	0.120	112	4	5.4	0.80

: PMT-C1D.DI

18-Oct-1996 10:45

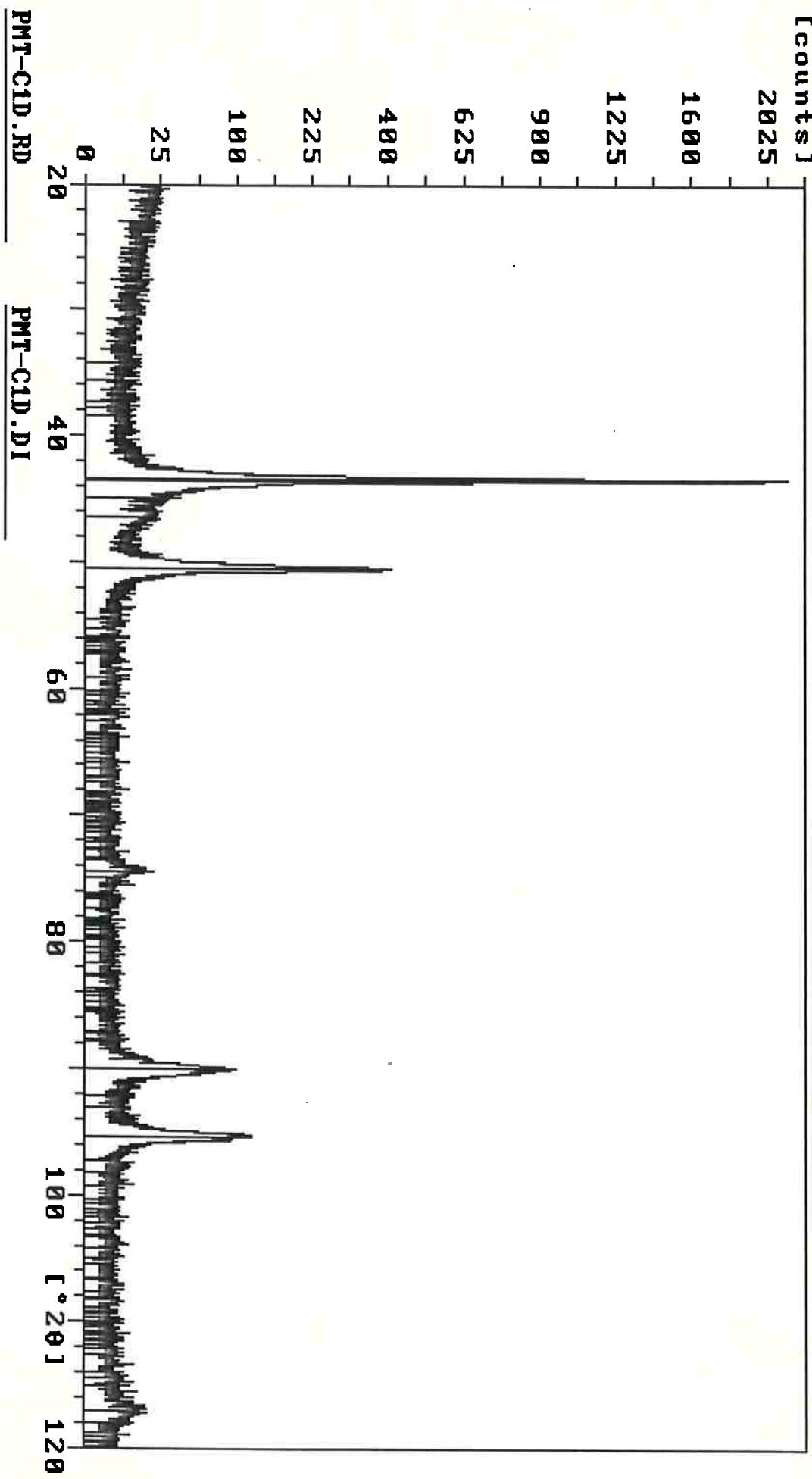
LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

gle	d-value	d-value	Peak width	Peak int	Back. int	Rel. int	Signif.
2 ]	1 [ ]	2 [ ]	[ 2 ]	[counts]	[counts]	[%]	
440	1.0023	1.0048	0.160	1	3	0.0	0.51
880	0.9354	0.9377	0.080	5	2	0.2	1.47
525	0.9318	0.9341	0.160	3	2	0.1	0.89
385	0.9165	0.9187	0.480	3	2	0.1	0.70
075	0.9031	0.9053	0.960	8	2	0.4	1.44

Sample identification PMT-CICERO-1D

18-Oct-1996 10:45



: PMT-C25D.DI

18-Oct-1996 10:52

LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Sample identification: PMT-CICERO-25D  
Data measured at: 17-Oct-1996 16:02:00

Diffractometer type: PW1710 BASED

Tube anode: Cu

Generator tension [kV]: 40

Generator current [mA]: 40

Wavelength Alpha1 []: 1.54060

Wavelength Alpha2 []: 1.54439

Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500

Divergence slit: 1/2

Receiving slit: 0.2

Spinner: ON

Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 20.000

End angle [ 2 ]: 120.000

Step size [ 2 ]: 0.020

Maximum intensity: 729.0000

Time per step [s]: 1.000

Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05

Maximum peak tip width: 1.00

Peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.50

Number of peaks: 35

angle [ 2 ]	d-value 1 []	d-value 2 []	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
.320	3.5147	3.5233	0.080	10	11	1.4	0.67
.530	3.4863	3.4948	0.200	1	11	0.2	0.61
.525	2.7507	2.7575	0.240	4	6	0.6	0.51
.440	2.6020	2.6084	0.640	2	5	0.3	0.50
.640	2.2718	2.2774	0.400	1	5	0.2	0.60
.720	2.2140	2.2195	0.060	8	5	1.2	0.51
.315	2.0872	2.0923	0.180	729	7	100.0	14.14
.440	2.0815	2.0866	0.060	424	7	58.2	1.04
.425	1.8083	1.8128	0.120	458	5	62.8	4.15
.595	1.7086	1.7128	0.060	3	3	0.4	0.50
.120	1.6112	1.6152	0.160	1	3	0.1	0.52
.390	1.5550	1.5588	0.640	2	2	0.2	0.56
.955	1.4966	1.5003	0.240	3	2	0.4	0.71
.765	1.4584	1.4620	0.240	3	2	0.4	0.57
.005	1.4535	1.4571	0.080	5	2	0.7	0.80
.595	1.3331	1.3364	0.240	2	3	0.3	0.73
.005	1.2799	1.2830	0.080	146	4	20.1	0.64
.135	1.2780	1.2811	0.080	154	4	21.1	0.61
.355	1.2747	1.2779	0.080	71	4	9.7	1.16
.265	1.1951	1.1980	0.200	3	3	0.4	0.66
.100	1.1614	1.1642	0.320	1	3	0.2	0.61

: PMT-C25D.DI

18-Oct-1996 10:52

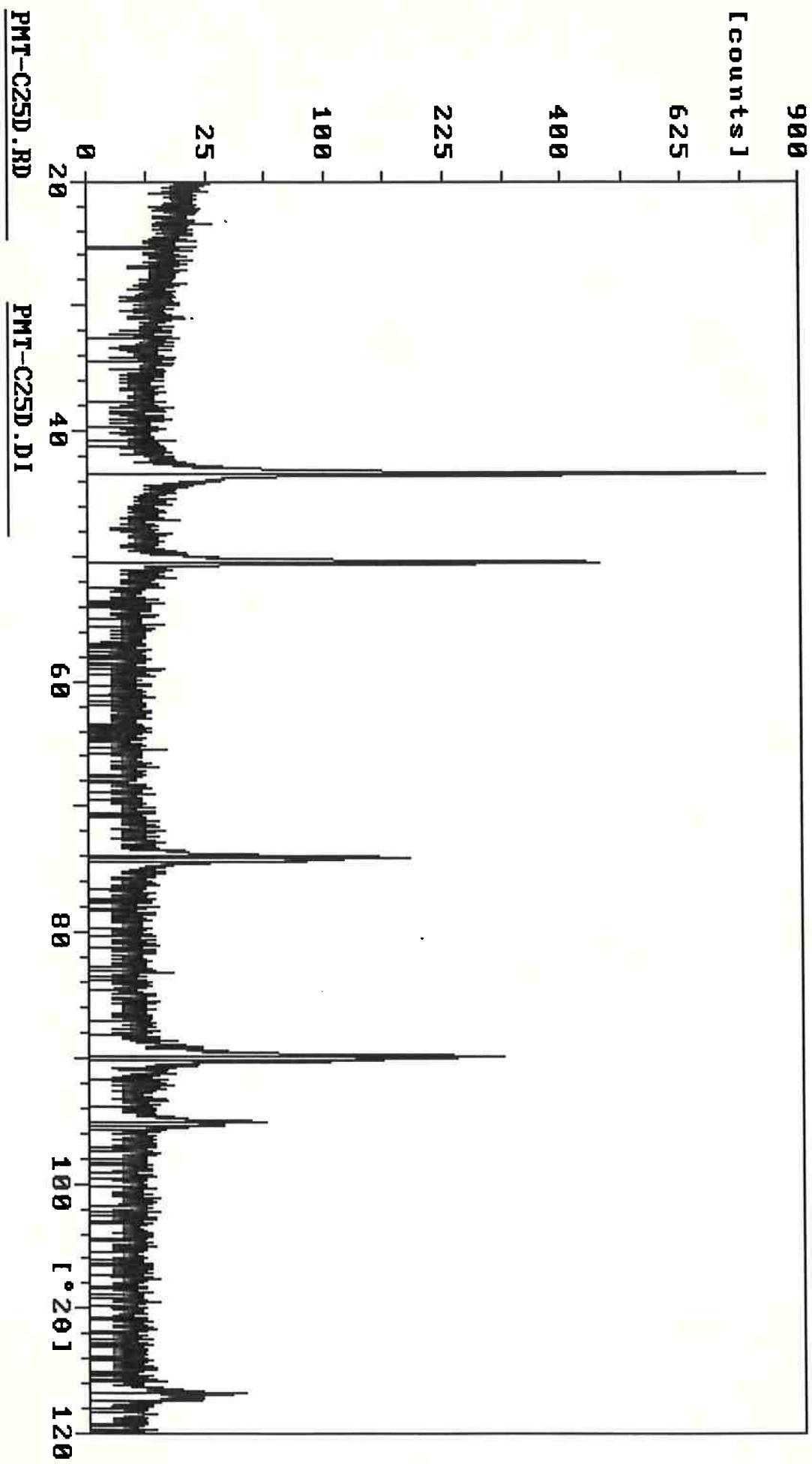
LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

gle	d-value 2 ]	d-value 1 [ ]	d-value 2 [ ]	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
805	1.0912	1.0939		0.060	250	6	34.2	0.76
920	1.0901	1.0928		0.080	296	6	40.6	0.76
210	1.0874	1.0901		0.100	112	5	15.4	1.00
085	1.0441	1.0466		0.200	44	4	6.0	1.92
405	1.0414	1.0440		0.120	23	4	3.2	0.99
455	1.0172	1.0197		0.060	3	3	0.4	0.73
250	0.9894	0.9919		0.120	4	3	0.6	0.56
350	0.9500	0.9524		0.120	3	2	0.4	0.50
785	0.9359	0.9382		0.080	2	2	0.2	0.58
815	0.9247	0.9270		0.060	4	2	0.6	0.56
355	0.9115	0.9138		0.240	1	2	0.1	0.84
790	0.9094	0.9116		0.060	8	3	1.1	0.65
795	0.9044	0.9066		0.120	35	3	4.8	0.57
280	0.9021	0.9043		0.160	12	3	1.6	0.88

Sample identification PMT-CICERO-25D

18-Oct-1996 10:52



LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

Sample identification: PMT-CICERO-2D  
 Data measured at: 17-Oct-1996 12:47:00

Diffractometer type: PW1710 BASED  
 Tube anode: Cu  
 Generator tension [kV]: 40  
 Generator current [mA]: 40  
 Wavelength Alpha1 []: 1.54060  
 Wavelength Alpha2 []: 1.54439  
 Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500  
 Divergence slit: 1/2  
 Receiving slit: 0.2  
 Spinner: ON  
 Monochromator used: YES

Start angle [ 2 ]: 20.000  
 End angle [ 2 ]: 120.000  
 Step size [ 2 ]: 0.020  
 Maximum intensity: 2070.250  
 Time per step [s]: 1.000  
 Type of scan: STEP

Minimum peak tip width: 0.05  
 Maximum peak tip width: 1.00  
 Peak base width: 2.00  
 Minimum significance: 0.50  
 Number of peaks: 25

angle [ 2 ]	d-value 1 []	d-value 2 []	Peak width [ 2 ]	Peak int [counts]	Back. int [counts]	Rel. int [%]	Signif.
835	3.3196	3.3278	0.100	4	10	0.2	0.69
035	2.3639	2.3697	0.200	1	4	0.0	0.57
325	2.0868	2.0919	0.260	2070	18	100.0	36.95
325	1.8117	1.8161	0.100	292	8	14.1	0.91
815	1.5449	1.5487	0.480	0	2	0.0	0.67
085	1.4938	1.4974	0.080	3	1	0.1	0.78
790	1.3995	1.4030	0.400	2	1	0.1	0.91
635	1.2854	1.2886	0.400	2	2	0.1	0.85
465	1.2311	1.2342	0.960	1	1	0.1	0.64
575	1.2165	1.2195	0.120	1	1	0.1	0.63
470	1.1351	1.1379	0.400	1	1	0.1	0.87
960	1.0897	1.0924	0.080	36	5	1.7	0.54
455	1.0580	1.0606	0.120	5	3	0.2	0.57
025	1.0446	1.0472	0.280	81	3	3.9	2.28
095	1.0277	1.0303	0.060	4	2	0.2	0.54
690	1.0005	1.0030	0.160	3	2	0.1	0.53
215	0.9828	0.9852	0.160	2	1	0.1	0.58
660	0.9798	0.9822	0.120	3	1	0.1	0.63
740	0.9726	0.9750	0.060	4	1	0.2	0.55
615	0.9670	0.9694	0.400	2	1	0.1	0.63
220	0.9449	0.9472	0.160	2	1	0.1	0.51

: PMT-C2D.DI

18-Oct-1996 10:46

LA POLITECNICA DA USP

LABORAT. CARACTERIZACAO TECNOLOGICA

gle	d-value	d-value	Peak width	Peak int	Back. int	Rel. int	Signif.
2 ]	1 [ ]	2 [ ]	[ 2 ]	[counts]	[counts]	[%]	
900	0.9409	0.9433	0.080	4	1	0.2	0.76
185	0.9337	0.9359	0.240	2	1	0.1	0.54
355	0.9219	0.9241	0.160	1	2	0.0	0.53
655	0.9051	0.9073	0.960	10	4	0.5	3.01

Sample identification PMT-CICERO-2D

18-Oct-1996 10:49

[counts]

2025

1600

1225

900

625

400

225

100

25

0

60

80

100

120

PMT-C2D.RD

PMT-C2D.DI

-----

-----

10<sup>2</sup>θ/1