

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

BEATRIZ ARAÚJO BATISTA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E MECÂNICA DO FERRO
ARMCO NA SOLUÇÃO DE HANK APÓS PROCESSAMENTO POR TORÇÃO
SOB ALTA PRESSÃO (*HIGH-PRESSURE TORSION*)**

**BELO HORIZONTE - MG
2020**

BEATRIZ ARAÚJO BATISTA

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E MECÂNICA DO FERRO
ARMCO NA SOLUÇÃO DE HANK APÓS PROCESSAMENTO POR TORÇÃO
SOB ALTA PRESSÃO (*HIGH-PRESSURE TORSION*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientador: Tulio Matencio.

Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.

BELO HORIZONTE – MG
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

B333e	<p>Batista, Beatriz Araújo. Estudo da resistência à corrosão e mecânica do ferro Armco na solução de Hank após processamento por torção sob alta pressão (<i>High-Pressure Torsion</i>) [recurso eletrônico] / Beatriz Araújo Batista. - 2020. 1 recurso online (xiv, 72 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientador: Tulio Matencio. Coorientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 67-72.</p> <p>Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia química - Teses. 2. Biomateriais - Teses. 3. Ferro - Teses. I. Matencio, Tulio. II. Lins, Vanessa de Freitas Cunha. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0(043)</p>
-------	--

Ficha catalográfica: Biblioteca Prof. Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

***“ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO E MECÂNICA DO FERRO
ARMCO NA SOLUÇÃO DE HANK APÓS PROCESSAMENTO POR TORÇÃO
SOB ALTA PRESSÃO (HIGH-PRESSURE TORSION)”***

Beatriz Araújo Batista

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

273ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 17 DE JULHO DE 2020 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Tulio Matencio, Assessor(a)**, em 20/07/2020, às 13:11, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 20/07/2020, às 15:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Braga Figueiredo, Professor Titular-Livre Magistério Superior**, em 21/07/2020, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Braga Soares, Usuário Externo**, em 21/07/2020, às 15:54, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0173306** e o código CRC **902F40EB**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todo o seu amor e por todos os sonhos realizados, incluindo esse de ser mestre.

Gostaria de agradecer a toda a minha família pelo amor incondicional e carinho. Em especial a minha mãe Lúcia, verdadeira guerreira e exemplo de mulher a seguir. As minhas irmãs Luana e Elizabeth pelo amor, incentivo e principalmente pelo exemplo de profissional a seguir.

Ao meu namorado Caique pelo amor, companheirismo e apoio.

A Dra. Renata Braga Soares pela amizade e ensinamentos em relação aos equipamentos e interpretação dos testes de corrosão realizados dentro do LABCORR (Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície) da Engenharia Química da UFMG.

Ao professor Dr. Tulio Matencio pela orientação, atenção e a disposição para tirar as minhas dúvidas e de me ensinar sobre as técnicas eletroquímicas, em especial a Impedância.

A professora Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins pela coorientação, paciência e a disposição para me ensinar sobre corrosão e de tirar as minhas diversas dúvidas sobre os resultados.

Ao professor Dr. Roberto Braga Figueiredo pela doação do material e colaboração para a realização dos ensaios mecânicos e colaboração científica.

A todas as minhas amigas que fiz durante o mestrado: Renata Aparecida Monteiro, Thérèse Cibaka Ebambi, Dircilene do Carmo, Denise Cristina Machado e Luciene Castro.

A todos os alunos do LAMPAC (Laboratório de Materiais e Pilhas a Combustível) do departamento de química da UFMG.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFMG por me proporcionar uma expansão intelectual e a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro.

E agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, cooperaram na realização do presente trabalho.

RESUMO

Está bem estabelecido que o ferro (Fe) é um material promissor para uso em aplicações biomédicas. No entanto, ele exibe uma taxa de corrosão muito lenta quando presente em meios fisiológicos, o que pode torná-lo incompatível para aplicação como implantes degradáveis. Neste trabalho, o ferro puro processado por HPT (*High-Pressure Torsion*), que é uma técnica que consiste em aplicar no material uma alta pressão em conjunto com a torção, produzindo assim materiais altamente deformados plasticamente com grãos ultrafinos, foi submetido a diferentes temperaturas de recozimento. A influência do tamanho de grão do ferro nas propriedades químicas e mecânicas das amostras foi avaliada. Para isso foram realizados testes para analisar a resistência à corrosão em solução de Hank (imersão estática, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) e as propriedades mecânicas (compressão e microdureza) do material em estudo, relacionando-as à microestrutura do ferro, que foi avaliada usando-se microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e pela difração de raios-X. O material obteve granulometrias ultrafinas de cerca de 5 μm a 200 nm. Tensões de escoamento superiores a 1 GPa foram obtidas em amostras de grão ultrafino, possibilitando a produção de implantes de suporte de carga com dimensões menores. Amostras com tamanhos de grão ultrafinos exibiram taxas de corrosão muito baixas (cerca de $0,016 \text{ mm}\cdot\text{ano}^{-1}$) e ao ficarem imersas por 28 dias na solução de Hank desenvolveram uma camada superficial homogênea de produtos de corrosão contendo a hidroxiapatita. O processamento por deformação plástica severa seguida de recozimento pode produzir ferro puro com propriedades mecânicas melhoradas e com biodegradabilidade mais lenta.

Palavras-chave: Ferro puro; HPT; recozimento; biomaterial.

ABSTRACT

It is well established that iron (Fe) is a promising material for use in biomedical applications. However, it exhibits a very slow corrosion rate when present in physiological media, which can make it incompatible for application as degradable implants. In this work, pure iron processed by HPT (High-Pressure Torsion), which is a technique that consists of applying high pressure to the material together with the torsion, thus producing highly plastically deformed materials with ultrafine grains, was subjected to different temperatures annealing process. The influence of the grain size of the iron on the chemical and mechanical properties of the samples was evaluated. For that, tests were carried out to analyze the corrosion resistance in Hank's solution (static immersion, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy) and the mechanical properties (compression and microhardness) of the material under study, relating them to the iron microstructure, which was evaluated using scanning electron microscopy coupled with X-ray dispersive energy spectroscopy and X-ray diffraction. The material obtained ultrafine particle sizes of about 5 μm at 200 nm. Flow tensions greater than 1 GPa were obtained in samples of ultrafine grain, enabling the production of load-bearing implants with smaller dimensions. Samples with ultrafine grain sizes exhibited very low corrosion rates (about 0.016 $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$) and when immersed for 28 days in Hank's solution they developed a homogeneous surface layer of corrosion products containing hydroxyapatite. Processing by severe plastic deformation followed by annealing can produce pure iron with improved mechanical properties and slower biodegradability.

Keywords: Pure iron; HPT; annealing; biomaterial.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Reprodução esquemática do processamento por HPT	21
Figura 3.2 - Tipos de configurações do ensaio de HPT: sem restrição (a), com restrição na matriz inferior (b) e com restrição nas duas matrizes (c)	21
Figura 3.3 - Exemplos de design de stents de balão expansivo e auto expansivo	28
Figura 3.4 - Preparação experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência	36
Figura 3.5 - Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica para a corrosão de um material que passiva mostrando as regiões formadas neste processo .	37
Figura 3.6 - Esquema simplificado da montagem de um potenciostato	38
Figura 3.7 - Exemplo de um Diagrama de Nyquist plotado com componentes -Zi (imaginário) versus Zr (real)	40
Figura 3.8 - Exemplo de um Diagrama de Bode do tipo log Z versus log ω , para um sistema eletroquímico simples	41
Figura 5.1 - Micrografias do MEV das amostras de ferro processada por HPT sem e com recozimento de 350°C, 450°C e 650°C.....	48
Figura 5.2 - Imagens de MEV da superfície com produtos de corrosão das amostras imersas na solução de Hank após 28 dias	50
Figura 5.3 - Imagens de MEV com maior ampliação da camada de produto de corrosão na superfície das amostras de ferro após o teste de imersão na solução de Hank.....	51
Figura 5.4 - Mapa de composição da camada de corrosão após a imersão na solução de Hank por 28 dias da amostra recozida a 650°C.....	52
Figura 5.5 - Padrão de DRX das amostras de ferro puro imerso na solução de Hank por 28 dias	53
Figura 5.6 - Curvas de Polarização do ferro processado por HPT na solução de Hank das amostras com e sem recozimentos.....	55
Figura 5.7 - Diagrama de Nyquist do ferro processado por HPT antes e após os tratamentos térmicos na solução de Hank	57
Figura 5.8 – Diagrama de Bode do módulo de Z (impedância) versus frequência das amostras de ferro puro processadas com e sem recozimento. A frequência	

decrece da direita para a esquerda no gráfico e ambos os eixos estão em log	58
Figura 5.9 - Diagrama de Bode do ângulo de fase <i>versus</i> frequência das amostras de ferro puro processadas com e sem recozimento. A frequência decrece da direita para a esquerda no gráfico e ambos os eixos estão em log	59
Figura 5.10 - Valores do módulo da impedância na frequência de 30 mHz das amostras de ferro sem e com recozimento	60
Figura 5.11 - Gráfico da microdureza de Vickers (HV) plotada para diferentes condições de processamento do ferro com o desvio padrão de cada condição	62
Figura 5.12 - Curvas de tensão x deformação verdadeiras (compressivas) para diferentes condições de processamento do ferro	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Resumo das propriedades mecânicas de vários materiais.....	30
Tabela 4. 1 - Composição química da solução de Hank modificada utilizada no estudo.....	44
Tabela 5.1 - Porcentagem dos elementos presentes na camada formada na superfície do material.....	52
Tabela 5.2- Resumo do tamanho do grão (d), potenciais de corrosão (E_{corr}), densidades da corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (CR) do ferro testados na solução de Hank	55
Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos a partir da simulação utilizando os dados de impedância para as amostras de ferro na solução de Hank	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

- SPD - *Severe Plastic Deformation* (deformação plástica severa)
- HPT - *High-Pressure Torsion* (torção sob alta pressão)
- ECAP - *Equal Channel Angular Pressing* (extrusão angular em canais iguais)
- UFG - *Bulk Ultrafine-Grained Materials* (grãos cristalográficos ultrafinos)
- AISI - *American Iron and Steel Institute* (sistema americano para a classificação dos aços)
- HSBB - *Hank's Balanced Salt Solution* (solução salina balanceada de Hank)
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
- DRX - Difração de Raios-X
- MET - Microscopia eletrônica de transmissão
- CFC - Estrutura cúbica de fase centrada
- CCC - Estrutura cúbica de corpo centrado
- HA - Hidroxiapatita
- OCP - *Open Circuit Potential* (Potencial de circuito aberto)
- E - Potencial elétrico (V)
- f - Frequência (Hz)
- i - Corrente (A)
- ET - Eletrodo de trabalho
- ER - Eletrodo de referência
- EC - Contra-eletrodo
- EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
- SCE - *Saturated Calomel Electrode* (Eletrodo de calomelano saturado)
- R_p - Resistência de polarização
- R_s - Resistência da solução
- C - Capacitor
- t - Tempo
- Z - Impedância
- |Z| - Módulo de impedância
- Z'' ou Z_i - Componente imaginária da impedância

Z' ou Zr - Componente real da impedância
SiC - Carbetto de Silício
pH - Potencial Hidrogeniônico
NaCl - Cloreto de sódio
KCl - Cloreto de potássio
MgSO₄.7H₂O - sulfato de magnésio hidratado
CaCl₂.2H₂O - Cloreto de cálcio hidratado
Na₂HPO₄ - Fosfato dissódico
KH₂PO₄ - Fosfato monopotássico
NaHCO₃ - Bicarbonato de sódio
HCl - Ácido clorídrico
PM - Peso molar
C₄H₁₁NO₃ - Tris (hidroximetil) aminometano
H₂SO₄ - Ácido sulfúrico
FeO - Wustita
α-Fe - Ferro alfa
Fe(OH)_{ads} - Hidróxido de ferro adsorvido
® - Marca registrada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	17
2.1 OBJETIVO GERAL.....	17
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 TÉCNICAS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (SPD).....	18
3.1.1 <i>Processamento por torção sob elevada pressão (HPT)</i>	20
3.1.2 <i>Ferro puro submetido a HPT</i>	23
3.2 BIOMATERIAIS.....	25
3.2.1 <i>Desenvolvimento e utilização dos stents biodegradáveis</i>	28
3.2.2 <i>Ferro como biomaterial</i>	31
3.2.3 <i>Hidroxiapatita</i>	33
3.3 TESTES DE CORROSÃO E ELETROQUÍMICOS.....	34
3.3.1 <i>Teste de imersão estática</i>	34
3.3.2 <i>Técnicas eletroquímicas</i>	35
3.3.3 <i>Teste de polarização potenciodinâmica</i>	36
3.3.4 <i>Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	38
4. METODOLOGIA	42
4.1 MATERIAIS	42
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
4.2.1 <i>Tratamento térmico de recozimento</i>	42
4.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX)</i>	42
4.2.3 <i>Solução para os testes de Corrosão</i>	43
4.2.4 <i>Teste de imersão estática</i>	44
4.2.5 <i>Teste de polarização potenciodinâmica</i>	45
4.2.6 <i>Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	45
4.2.7 <i>Ensaio de microdureza</i>	46
4.2.8 <i>Ensaio de compressão</i>	46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 TESTES DE CORROSÃO	47
5.1.1 <i>Teste de Imersão Estática</i>	47
5.1.2 <i>Teste de polarização potenciodinâmica</i>	54
5.1.3 <i>Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	56
5.2 TESTES DE COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	61
5.2.1 <i>Teste de microdureza</i>	61
5.2.2 <i>Teste de compressão</i>	62
6. CONCLUSÕES	65
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66

1. INTRODUÇÃO

Na ciência dos materiais, um biomaterial é qualquer material natural ou produzido pelo homem (sintético) biocompatível, que é empregado na substituição ou auxílio de parte de um órgão ou tecido, estando em contato íntimo com o mesmo.

Existem mais de 300 mil tipos de biomateriais atualmente e eles são organizados em grupos como: dispositivos biomédicos (biossensores, sistemas de hemodiálise), materiais implantáveis (placas, válvulas cardíacas, implantes), curativos, entre outros. Eles podem ser de material metálico, cerâmico, polimérico, compósito ou natural.

Os implantes permanentes metálicos mais utilizados atualmente são os de aço inoxidável (sendo o principal os de aço AISI 316 L), o titânio comercialmente puro e ligas a base de titânio ou cobalto, isto porque são materiais biocompatíveis, ou seja, não fornecem danos ao organismo do paciente, são altamente resistentes a corrosão, além de possuírem boas propriedades mecânicas, entre elas o fato de sofrerem deformação plástica antes de fraturarem.

Os implantes permanentes possuem algumas desvantagens, entre elas o fato de que podem provocar infecções no local aplicado. Muitas vezes é necessária uma cirurgia de retirada do implante depois de um tempo, seja pela total recuperação do organismo onde o implante está localizado ou para a substituição de peças desgastadas por novas.

Os materiais mencionados anteriormente também possuem um alto valor comercial, fazendo com que muitos médicos procurem outros tratamentos alternativos, antes de optar pela cirurgia. Isto induziu aos pesquisadores a procurarem substituí-los por ligas mais baratas, com propriedades semelhantes e degradáveis para evitar a necessidade da cirurgia de retirada do implante posteriormente.

Desta forma, nos últimos anos, o interesse em estudar materiais metálicos biodegradáveis para uso como implantes temporários vasculares e ortopédicos foi ampliado consideravelmente, principalmente pelo fato destes materiais serem gradualmente dissolvidos ou absorvidos pelo organismo do paciente.

Dentre os materiais candidatos como materiais biodegradáveis, o ferro puro vem sendo considerado um candidato forte por apresentar diversas vantagens, entre elas a sua resistência mecânica e sua biocompatibilidade, comprovadas em estudos

preliminares *in vitro* (ZHU et al., 2009b) e *in vivo* (PEUSTER et al., 2001, 2006). No entanto, devido à baixa taxa de degradação em meios fisiológicos, estão sendo estudadas ações que possam acelerar a sua degradação.

Na literatura, encontram-se estudos que buscam acelerar a degradação do ferro utilizando a eletrodeposição (MORAVEJ et al., 2010a), o desenvolvimento de novas ligas (HERMAWAN et al., 2008), modificação da superfície (ZHU et al., 2009a), entre outros. Há também a necessidade de se melhorar as propriedades mecânicas (resistência e ductilidade) do ferro puro comercializado.

Neste estudo, foi analisada a utilização do ferro puro, comercialmente chamado de ARMCO, submetido a deformação plástica severa (SPD- *Severe Plastic Deformation*) por meio de torção a alta pressão (HPT- *High-Pressure Torsion*) para aplicações como biomaterial, como por exemplo, stents biodegradáveis. Para isso foram realizados testes para analisar as propriedades eletroquímicas (corrosão) e mecânicas do material em estudo, relacionando-as a sua microestrutura final.

2. OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento em relação a resistência mecânica e à corrosão do ferro ARMCO em meio fisiológico simulado contendo a solução de Hank (HBSS- *Hank's Balanced Salt Solution*) após ser processado por torção sob alta pressão (HPT- *High-Pressure Torsion*).

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Estudar a possibilidade da utilização do ferro ARMCO submetido a HPT como biomaterial através de testes *in vitro*;
- Avaliar a influência do refino do grão produzido pelo HPT em relação a resistência mecânica e a biodegradação do material;
- Avaliar a influência da temperatura de recozimento realizado após o HPT em relação a microestrutura, resistência mecânica e a biodegradação do material;
- Avaliar a resistência à corrosão do ferro puro submetido a HPT usando as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica e imersão estática em meio de solução de Hank;
- Analisar por meio de técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX) a microestrutura e o tamanho de grão das amostras, e os produtos formados na superfície do ferro após o teste de imersão estática e as suas composições químicas;
- Avaliar as propriedades mecânicas do material através dos testes de compressão e microdureza;
- Verificar similaridades no desempenho do material em estudo em relação ao que se encontra na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TÉCNICAS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA SEVERA (SPD)

Nos últimos anos, várias técnicas de deformação plástica severa foram desenvolvidas para produzir materiais de grãos ultrafinos e nanocristalinos, através da imposição de grandes deformações em materiais inicialmente de grãos grosseiros. Devido ao forte refinamento de grãos que esses materiais possuem, as propriedades mecânicas e físicas são melhoradas em comparação com seu grão grosseiro (MEYERS; MISHRA; BENSON, 2006).

Os diversos benefícios do refinamento de grãos induzido por deformação despertaram o interesse de muitos cientistas pelas propriedades distintas desses novos materiais. No futuro, para aplicações industriais de materiais SPD, processos contínuos serão de maior interesse para a maior eficiência de produção em comparação a processos em batelada (ZHU; LANGDON, 2004).

A SPD em combinação com subseqüentes tratamentos térmicos permite a possibilidade única de realizar estudos básicos variando o tamanho do grão, obtendo-se tamanhos de grãos que não eram acessíveis com técnicas clássicas de deformação, como por exemplo, laminação e subseqüente recozimento (HOHENWARTER; KAMMERHOFER; PIPPAN, 2010)

Há uma grande demanda por materiais de alta resistência em aplicações, a fim de se obter estruturas leves. Um dos métodos mais importantes para alcançar este objetivo é através do refinamento de grãos. Materiais de grãos ultrafinos podem ser obtidos através de técnicas como a extrusão angular em canais iguais (ECAP- *Equal Channel Angular Pressing*), torção sob alta pressão (HPT), entre outros. A técnica ECAP é uma das favoritas, porque o processamento pode ser realizado sem gerar porosidades e sem contaminação (VALIEV; LANGDON, 2006).

Pode-se observar no estudo de Muñoz e colaboradores (2017), em que foi utilizado o ferro ARMCO, uma redução notável no tamanho de grão do material inicial ($\approx 70 \mu\text{m}$) em relação ao material final após o processamento por ECAP ($\approx 400 \text{ nm}$). Esse comportamento é uma consequência da geração contínua de novos contornos de grãos, do agrupamento de deslocamentos até a formação de subgrãos que, finalmente, evoluíram para contornos de grão de alto ângulo com a deformação que

foi aplicada no material. Uma consequência da redução no tamanho do grão do material após recozimento e posterior ECAP, foi um acréscimo de 190% na resistência à tração. No entanto, uma redução importante na ductilidade do material também foi observada.

Por essa razão, o estudo das propriedades mecânicas do ferro com grãos ultrafinos é muito importante, pois o ferro é material base na maioria das estruturas metálicas. A compreensão do seu comportamento mecânico é importante para aplicações estruturais e representa a premissa para trabalhos futuros com materiais com granulometria ultrafina.

Os materiais processados pela técnica de HPT alcançam os menores tamanhos médios de grãos cristalinos dentre todas as técnicas de deformação plástica severa. É reportado na literatura que o ferro Armco processado por HPT através de 5 voltas inteiras sob uma pressão de 5 GPa, teve o tamanho de grão reduzido de 30 μm para uma granulação ultrafina de cerca de 130 nm (IVANISENKO; VALIEV; FECHT, 2005).

O HPT tem a capacidade de produzir materiais com propriedades excelentes e incomuns que estão associadas ao refinamento excepcional de grãos produzido por este processamento. Este processamento vem sendo estendido para abranger uma ampla variedade de metais puros (VALIEV et al., 2002), ligas metálicas e compósitos.

É possível prever que haverá um significativo número de novos desenvolvimentos nesta área na próxima década e a utilização do HPT como uma ferramenta eficaz para o processamento de peças pequenas para uso em uma variedade de aplicações industriais e médicas (ZHILYAEV; LANGDON, 2008).

O estudo do comportamento da deformação dos materiais de grãos ultrafinos é importante devido a sensibilidade das propriedades mecânicas que estes materiais apresentam. A relação de Hall-Petch que expressa através de sua equação a dependência da tensão de escoamento em relação ao tamanho de grão do material em qualquer deformação plástica até a fratura dúctil é geralmente válida para a maioria dos materiais de grãos ultrafinos até um certo tamanho de grão (d_c), e o efeito inverso (amolecimento) é detectado em um tamanho de grão menor ($d < d_c$) (DIETER, 1988; YURKOVA; MILMAN; BYAKOVA, 2010a).

Acredita-se que o desvio da relação de Hall-Petch esteja relacionado a uma mudança no mecanismo de deformação plástica destes materiais devido a estrutura

de grãos na escala nanométrica. Embora o efeito do tamanho do grão nas propriedades mecânicas de metais CFC (cúbico de fase centrada) como o cobre, alumínio e o níquel nanoestruturados têm sido muito estudados, os dados sobre as propriedades mecânicas de metais CCC (cúbico de corpo centrado) nanoestruturados como o ferro são muito escassos, principalmente se levar em consideração as suas propriedades mecânicas em relação a resistência a corrosão (YURKOVA; MILMAN; BYAKOVA, 2010a).

3.1.1 Processamento por torção sob elevada pressão (HPT)

O processamento HPT (cuja expressão em inglês é *High-Pressure Torsion*) foi introduzido pela primeira vez em 1935 pelo Prof. Percy W. Bridgman, sendo ele o pioneiro na aplicação de alta torção combinada com alta pressão hidrostática para muitos tipos de materiais, tais como elementos puros, materiais metálicos, polímeros, vidros, materiais geológicos (rochas e minerais), entre outros (EDALATI; HORITA, 2016).

O HPT recebe atualmente muita atenção como uma SPD, principalmente por causa dos relatos do Prof. Ruslan Z. Valiev e colaboradores em 1988. Eles relataram a eficiência do método na criação de estruturas de granulação ultrafina (UFG) com predomínio de grãos de alto ângulo, que iniciaram a nova era de materiais SPD possuindo novas propriedades (EDALATI; HORITA, 2016).

O processamento por HPT consiste na aplicação simultânea de esforços de compressão e torção em uma amostra metálica, provocando assim no material a imposição de alta deformação plástica por cisalhamento simples. Nesse sentido, Bridgman (1943) afirma que a aplicação do esforço de compressão resulta em forças hidrostáticas que são responsáveis por inibir a fratura do material, promovendo assim o alcance de um elevado grau de deformação por torção.

Na Figura 3.1, estão esquematizados os princípios básicos do processamento por HPT. A amostra do material em formato de um disco pequeno é introduzida em uma cavidade de uma matriz inferior. Em seguida, uma matriz superior avança no sentido axial e exerce o esforço de compressão sobre a amostra enquanto a matriz inferior transfere o torque responsável pela torção plástica. Somente quando o número

de rotações visado na amostra é alcançado é que ocorre a interrupção dos esforços aplicados (ZHILYAEV; LANGDON, 2008).

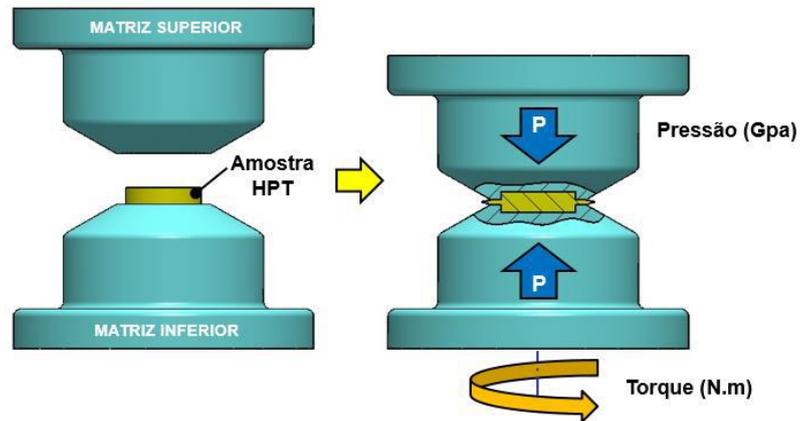


Figura 3.1 - Reprodução esquemática do processamento por HPT
Fonte: FERREIRA (2017).

Através da Figura 3.2, pode-se observar os três tipos de configurações de matrizes às quais a amostra a ser processada por HPT pode ser organizada, sendo: sem restrição (a) e com restrição (b, c). Uma das desvantagens das matrizes sem restrição é a diminuição contínua da espessura da borda da amostra no momento que há a compressão, podendo tornar a mesma muito fina e de forma mal definida (HOHENWARTER et al., 2009).

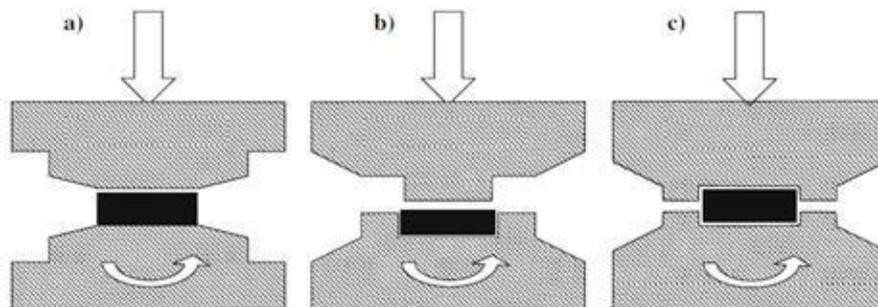


Figura 3.2 - Tipos de configurações do ensaio de HPT: sem restrição (a), com restrição na matriz inferior (b) e com restrição nas duas matrizes (c)
Fonte: (ZHILYAEV; LANGDON, 2008).

As amostras utilizadas no processamento HPT possuem formato de um pequeno disco metálico medindo, aproximadamente, o diâmetro de 8 a 10 mm e espessura de 1,0 mm. É considerada a maior limitação desse tipo de processamento o tamanho da amostra, no entanto, desde que parâmetros técnicos sejam obedecidos podem-se processar amostras com dimensões maiores. Entre as implicações em se trabalhar com amostras maiores está a ampliação da pressão e do torque requeridos pelo equipamento, além do acréscimo do diâmetro das matrizes (HOHENWARTER et al., 2009).

Na literatura, encontram-se vários trabalhos com amostras processadas por HPT de metal puro ou ligas metálicas dos elementos como o magnésio (99,8% de Mg (QIAO et al., 2014)), cobre (99,9% de Cu (HOHENWARTER; PIPPAN, 2019)), alumínio (Al - 0,6%Mg - 0,4%Si (LOUCIF et al., 2013)), níquel (Ni - 20%Fe (NI et al., 2011)), ferro (99,8% de Fe (MARIOT et al., 2016)), entre outros.

A aplicação da pressão no HPT tem como objetivo dificultar a ocorrência de deslizamento relativo entre a amostra e as matrizes, além de assegurar a força de fricção necessária para que o torque transferido promova a deformação plástica da amostra (HOHENWARTER et al., 2009).

Como no estudo de Zhilyaev et al., (2003), em que foi utilizado o níquel puro processado por HPT produzindo um tamanho de grão de aproximadamente 170 nm, neste estudo os autores utilizaram diferentes números de rotações no material (0,5, 1, 3, 5 e 7 voltas) aplicando diferentes pressões (1, 3, 6 e 9 GPa). Microestruturas homogêneas e equiaxiais foram obtidas quando as amostras foram submetidas a pelo menos 5 voltas inteiras sob uma pressão aplicada de 6 GPa.

Em outro estudo, Zhilyaev e colaboradores (2007) utilizaram, além do níquel puro, o alumínio comercialmente puro. No alumínio, o processamento por HPT produziu um tamanho de grão de $\approx 1 \mu\text{m}$. Uma microestrutura homogênea e equiaxial foi alcançada após 2 rotações inteiras sob uma pressão aplicada de 1 GPa. Os resultados deste estudo mostraram que uma microestrutura razoavelmente homogênea pode ser formada em toda a amostra, desde que a pressão aplicada seja alta e a amostra seja submetida a um certo número ideal de rotações inteiras, ambos parâmetros irão variar de acordo com o material estudado.

A liga Cu-1,49%Si foi submetida ao HPT para estudar os efeitos da deformação ocorrendo de forma crescente no material e os efeitos dos tratamentos térmicos

subsequentes na evolução da microestrutura e microdureza. Neste trabalho, houve o refinamento do tamanho médio de grão de 200 μm para 150 nm. Os discos foram deformados aplicando simultaneamente uma pressão de 5 GPa e girando a superfície inferior por várias torções (0,5, 1,3 e 5 voltas). Entre os resultados, pode-se notar que a microdureza aumentou com o acréscimo da tensão de torção (JIANG et al., 2000).

Os discos de uma liga Al-3%Mg-0,2%Sc foram processados por HPT para refinar o tamanho do grão de 0,5 mm para cerca de 0,15 μm . As medidas mostraram que a dureza aumentou com o aumento da pressão aplicada e/ou aumento do número de voltas. Quatro cargas diferentes foram aplicadas nesses ensaios: 5, 10, 20 e 48 toneladas, equivalentes às pressões impostas de 0,62, 1,25, 2,5 e 6,0 GPa, respectivamente. A velocidade de rotação utilizada foi de 1 rpm. Todos os testes foram conduzidos à temperatura ambiente, com os testes terminados após um total de 1, 3, 5 ou 7 voltas (SAKAI; HORITA; LANGDON, 2005).

A velocidade de rotação imposta na matriz mais adotada na literatura à amostra no processamento por HPT é de 1,0 rpm. No entanto, o valor de rotação pode variar de 0 a 2,0 rpm, o valor de rotação é baixo porque poderá ocorrer um aumento de temperatura entre a amostra e as matrizes mediante a aplicação de altos valores de pressão sobre a amostra. A amostra HPT pode ser processada tanto à temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas (HOHENWARTER et al., 2009).

3.1.2 Ferro puro submetido a HPT

Experimentos utilizando o processamento por HPT têm se mostrado eficientes para obter materiais com estruturas ultrafinas e identificar transformações de fase em materiais. Além disso, o HPT permite controlar a tensão acumulada, a pressão aplicada e a taxa de deformação do material independentemente (VALIEV; ISLAMGALIEV; ALEXANDROV, 2000).

Um metal de alta pureza foi escolhido neste trabalho para excluir os efeitos de elementos de liga, como átomos de impureza e partículas de carboneto dispersas. Impurezas e elementos de liga podem reduzir a capacidade de recuperação de um material, uma vez que tanto os solutos ou os precipitados reduzem a mobilidade das deslocamentos (DESCARTES; DESRAYAUD; RAUCH, 2011).

No estudo de Edalati et al., (2009), o ferro puro foi processado por HPT usando amostras em formato de disco e anel. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) juntamente com o teste de tração mostraram que a densidade das deslocações e a formação de subgrãos aumentaram e ocorreu o refinamento dos grãos em um estágio inicial de tensão, aumentando assim o nível de dureza. Contudo, no estágio de saturação, um equilíbrio entre acumulação de deslocações e recristalização foi estabelecido para que aparecesse um estado estacionário onde as propriedades de dureza e tração permaneceram inalteradas mediante o esforço.

É digno de nota que os mecanismos de deformação desenvolvidos para o ferro puro, um metal com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), são mais complexos do que para os metais com estrutura cúbica de faces centradas (CFC) (DESCARTES; DESRAYAUD; RAUCH, 2011). Além disto, há poucos estudos na literatura com o ferro puro submetido ao processamento por HPT.

De um ponto de vista geral, os resultados apresentados no estudo de Descartes et al., (2011) mostraram que a deformação plástica do ferro de alta pureza leva à formação de uma estrutura de grãos predominantemente em escala de micrometros (o tamanho de grão inicial de 100 μm é reduzido aproximadamente por um fator de 450). No entanto, algumas heterogeneidades estruturais foram identificadas em escala microscópica. E segundo o autor, isso era esperado, considerando que o processamento por HPT irrestrito utilizado no estudo é um processo inerentemente não uniforme devido à forma com que ocorre a torção e as condições das bordas das amostras.

A formação de uma estrutura de grãos predominantemente na escala de micrômetros resulta em uma tenacidade significativamente aumentada, enquanto a boa ductilidade é mantida. A fração de contornos de grãos de alto ângulo aumenta conforme a deformação aumenta. Isto é acompanhado por um refinamento da estrutura e um aumento de sua uniformidade. Recristalização dinâmica contínua pode ser um dos mecanismos envolvidos (DESCARTES; DESRAYAUD; RAUCH, 2011).

Neste estudo, juntamente com a microestrutura SPD, diferentes tamanhos de grãos serão investigados. Os tamanhos dos grãos serão ajustados com tratamentos térmicos individuais. As condições de tratamento térmico, os tamanhos de grãos obtidos e os valores de dureza resultantes serão descritos nas seções de materiais e métodos e resultados. É importante ressaltar, desde já, que todas as amostras foram

retiradas de áreas de discos de HPT obtidos de um mesmo material, onde uma saturação no refinamento de grãos ocorreu e, portanto, espera-se encontrar uma dureza homogênea ao longo do raio.

3.2 BIOMATERIAIS

São chamados de biomateriais os materiais naturais ou sintéticos usados na medicina que possuem propriedades adequadas para aplicações em sistemas biológicos. Estes materiais podem exercer várias funções em contato íntimo com um organismo (RODRIGUES, 2013).

O material escolhido para ser usado como biomaterial deve ser aderido pelos tecidos e/ou ossos que estarão próximos do mesmo e pelas demais partes do corpo, obedecendo a isso o material é denominado como biocompatível, não proporcionando assim alergias, irritações ou infecções no organismo do paciente. Caso contrário, ocorrerá a sua rejeição no organismo. Desta forma, é importante saber ou tentar prever o comportamento do material escolhido no organismo, para saber se o mesmo é biocompatível ou não (RODRIGUES, 2013).

As propriedades do material definem como será o seu comportamento quando sujeito a cargas e condições externas. As propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas, além da forma de processamento que esse material foi submetido em sua fabricação são importantes para o desempenho do material implantado.

Landuci (2016), afirma que, em termos de mercado de biomateriais, percebe-se uma significativa expansão nos últimos anos. Em 2008, este mercado movimentou US\$ 25.6 bilhões mundialmente. Em 2012, este mercado atingiu o valor de US\$ 44 bilhões, sendo o segmento de implantes ortopédicos o de maiores vendas em âmbito global. No Brasil, o mercado de biomateriais atingiu a movimentação de US\$ 690 milhões em 2010. E o ramo de maior movimento econômico também foi o de produtos ortopédicos, seguido de biomateriais de uso cardiovascular. E segundo o site *Allied Market Research* (2020) estima-se que o mercado global de biomateriais atinja US\$ 139 bilhões em 2022.

O mercado é fragmentado com base na aplicação em sistemas cardiovascular, ortopédico, odontológico, cicatrização de feridas, cirurgia plástica, oftalmologia,

engenharia de tecidos e sistemas de administração de medicamentos. Nos últimos anos, o número de pessoas idosas e de pessoas que sofrem algum tipo de acidente ou doença que provoca a degradação de um determinado osso ou órgão do corpo veem crescendo gradativamente. Logo é esperada uma enorme demanda por biomateriais no futuro, sendo indispensável o conhecimento do assunto para assegurar a qualidade de vida do usuário que usará tais dispositivos.

A princípio, a escolha dos materiais para uso no corpo era dependente daqueles já disponíveis facilmente. Até que uma compreensão do sistema imunológico foi desenvolvida, então muitos dos materiais selecionados provaram ser patogênicos ou tóxicos. Ao longo das décadas de 1960 e 1970, a primeira geração de biomateriais foi desenvolvida para o uso dentro do corpo humano, cuja característica comum era a sua inércia química (HENCH; POLAK, 2002).

O objetivo dos biomateriais era “conseguir uma combinação adequada de propriedades físicas para coincidir com os do tecido substituído, com um mínimo de resposta tóxica no hospedeiro” (HENCH, 1980). Próximo de 1980, o campo de biomateriais começou a mudar para alcançar exclusivamente uma resposta bioinerte (não causa reações químicas entre o tecido e o implante) nos tecidos do organismo através da produção de materiais que poderiam provocar uma reação controlada no ambiente fisiológico (HENCH; POLAK, 2002).

A segunda geração de biomateriais foi projetada para serem reabsorvíveis ou bioativos (materiais que propiciam a proliferação de células e subsequente tecido natural sobre a superfície do biomaterial). Os biomateriais da terceira geração combinam as propriedades de materiais bioativos e materiais reabsorvíveis (HENCH; POLAK, 2002).

Os biomateriais utilizados no corpo humano podem ser de metais, polímeros, cerâmicos, compósitos ou naturais. Os metais possuem alta resistência ao impacto, ao desgaste e alta ductilidade em comparação com outros materiais. Essas propriedades tornam os metais candidatos adequados para o uso em dispositivos ortopédicos e de fixação. Por exemplo, metais são usados na substituição de articulações, placas ósseas e parafusos, bem como em implantes dentários e stents coronários. Os biomateriais metálicos são produzidos principalmente em aço inoxidável, titânio e suas ligas, ligas de cobalto-cromo, ouro e prata (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011).

A aplicação de polímeros como biomateriais vão desde próteses faciais a tubos traqueais, componentes para o coração, substituição de articulações de quadril e joelhos, lentes de contato. Os biomateriais poliméricos são divididos em polietileno, poliéster, borracha de silicone, nylon, entre outros (DAVIS, 2003; LANDUCI, 2016).

As cerâmicas são tradicionalmente aplicadas como materiais de restauração odontológica, incluindo materiais para dentaduras, coroas e massas dentárias. Devido à sua fragilidade, é limitante o seu uso em aplicações que estão sujeitas às solicitações de cargas por flexão e impactos. Os biomateriais cerâmicos são produzidos principalmente por fosfato de cálcio, zircônia, óxido de alumínio, sulfato de cálcio, carbono e vidro (DAVIS, 2003; LANDUCI, 2016).

E os biomateriais naturais são os materiais provenientes do mundo animal ou vegetal. Algumas das vantagens destes materiais é que eles são similares aos materiais do corpo humano e geralmente não oferecem toxicidade que geralmente ocorrem em materiais sintéticos. O colágeno é um exemplo, ele existe principalmente na forma de fibrilas, e forma um componente significativo do tecido conectivo como o osso, tendões, ligamentos e pele. São incluídos também o ácido hialurônico, celulose, quitina, alginatos e seda (DAVIS, 2003; LANDUCI, 2016).

O uso de metais como biomateriais tem sido mencionado desde o final do século XVIII, quando ouro, prata, ferro e platina foram usados como fios e pinos para fixar fraturas ósseas (BHAT, 2002). Segundo a literatura, os implantes metálicos devem ser feitos de metais resistentes à corrosão. Contudo, com a elaboração de implantes biodegradáveis, o conceito de biomateriais passou de aparelhos de substituição simplesmente mecânica para materiais com propriedades químicas adequadas em soluções biológicas (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011).

A aplicação de biomateriais biodegradáveis como implantes metálicos começou após a descoberta do magnésio elementar por Sir Humphrey Davy em 1808. A corrosão é considerada deletéria na metalurgia, no entanto a corrosividade de certos metais como o magnésio e o ferro pode ser um benefício em seu uso como implantes biodegradáveis. Pois esses materiais exercem a sua função enquanto a cicatrização e a nova formação de tecido acontecem e se degradam a partir de então (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011).

3.2.1 Desenvolvimento e utilização dos stents biodegradáveis

Stent é uma pequena rede tubular semelhante a malha que é colocado e depois expandido dentro da artéria coronária para manter o lúmen (espaço interno dentro de uma estrutura com formato de tubo num corpo) aberto. Stents são implantes biomédicos implantados percutaneamente via cateteres. Atualmente, em cerca de 60% dos casos de cirurgia de angioplastia com balão o implante de stent é colocado no paciente. Neste procedimento, o stent é colocado no balão e ao inflar o balão, ele é expandido e posicionado no local escolhido mantendo a artéria aberta que antes estava obstruída (MORAVEJ; MANTOVANI, 2011).

O termo “stent” vem do nome do dentista Charles Thomas Stent (1807-1885), que elaborou um material moldável com o propósito de manter em posição na cavidade oral enxertos de pele (FRANÇA; PEREIRA, 2008). Os stents podem ser especificados por vários fatores, como: o mecanismo de implante (balão expansivo, auto expansivo ou memória térmica), sua composição metálica, o tipo de malha formada pelas hastes de metal, o seu desenho estrutural (mola ou tubular) e a sua geometria (formato dos anéis – “células abertas ou fechadas”) (NELKEN; SCHNEIDER, 2004). A Figura 3.3 demonstra diferentes modelos de design de stents de balão expansivo e auto expansivo.

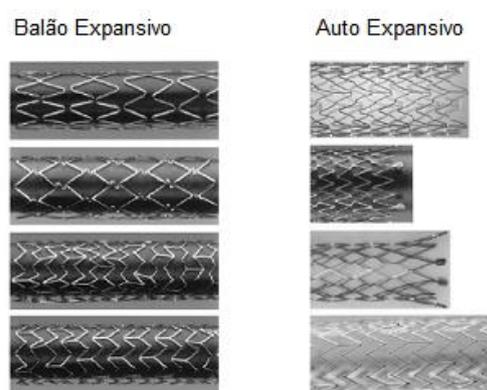


Figura 3.3 - Exemplos de design de stents de balão expansivo e auto expansivo
Fonte: Adaptado de NELKEN, SCHNEIDER (2004).

A atual tecnologia de stent é baseada no uso de stent permanente feito de metais resistentes à corrosão. Os implantes de stent metálico são fabricados principalmente a partir do aço inoxidável AISI 316 L e de Nitinol (liga de níquel e titânio) (LÉVESQUE et al., 2008). Quando se utiliza o stent há o risco de trombose tardia, pois estes implantes permanentes são destinados a permanecer na parede do vaso por toda a vida, principalmente porque não pode ser removido sem causar danos irreversíveis ao coração do paciente.

Ainda nesta mesma linha de considerações, Moravej et al. (2010b) citam que o papel do stent implantado é provisório e se limita à intervenção em um período curto até que a cura seja alcançada. Além de que nenhuma vantagem para os stents permanentes foi demonstrada depois de alguns anos de sua implantação e sua presença poderia causar trombose tardia e inflamação crônica. Assim, o conceito de stents biodegradáveis surgiu como uma alternativa aos stents permanentes.

Em seu trabalho, Waksman (2006) afirma que se espera que stents biodegradáveis forneçam o efeito de suporte para curar a artéria doente, depois degrade e finalmente seja eliminado do corpo por vias fisiológicas. Esses stents também podem ser usados como um veículo de entrega para agentes como drogas.

A degradação uniforme também é desejável no material, para que seja evitado ataques localizados que poderia resultar em falha do implante, o que é particularmente catastrófico nas primeiras semanas de implantação, quando a vizinhança dos tecidos não está completamente curada (LÉVESQUE et al., 2008).

Uma outra questão importante para materiais degradáveis é a sua toxicidade em fluidos corporais em que as partículas liberadas devem circular, ou nos tecidos e órgãos nos quais eles podem se acumular. A toxicidade do material metálico é conduzida principalmente pela toxicidade dos elementos presentes na composição química e, conseqüentemente, na toxicidade dos produtos de degradação (GU et al., 2009).

De acordo com o estudo de Lévesque et al., (2008) na busca por stent degradável de material metálico, testes de degradação *in vitro* e implantação *in vivo* em animais foram realizados para avaliar os materiais candidatos. Geralmente, testes de corrosão *in vitro* são mais utilizados devido a oportunidade de ter resultados do processo de corrosão próximos daqueles que o material sofreria *in vivo* e pelo fato de serem mais fáceis de serem realizados e não há a necessidade de se utilizar animais.

Em relação aos materiais pesquisados para aplicações de stents, o ferro puro revela-se como um material promissor devido a sua baixa taxa de degradação, propriedades mecânicas semelhantes ao aço inoxidável AISI 316 L e biocompatibilidade devido ao seu papel biológico como um elemento essencial para o corpo humano (MORAVEJ et al., 2010b).

Como proposto por Schinhammer et al. (2010), a estratégia de design dos stents para ligas de ferro deve visar tanto o aumento da taxa de degradação quanto uma melhoria nas propriedades mecânicas, modificando a composição química e as características microestruturais. A Tabela 3.1 lista as propriedades mecânicas de vários biomateriais, bem como ligas de magnésio e ferro puro para comparação.

Tabela 3.1 - Resumo das propriedades mecânicas de vários materiais

Materiais	Módulo de Young (GPa)	Limite de Resistência a Ruptura (MPa)	Alongamento (%)	Dureza
Aço inoxidável	189-205	620-695	40-54	320-350 HB
Liga de Titânio	55-117	758-1200	10-33	241-375 HB
Liga de Magnésio	41-45	65-258	3-13	57-69 HV
Polímero (PLA)	1,6-2,4	60-65	8,5-9,3	17-19 HV
Ferro Puro	205	245	50	80 HB
Hidroxiapatita sintética	60-117	600	0	-

Fonte: Adaptado (ZHANG; CHEN; SHEN, 2010).

Comparado com as ligas de magnésio, o ferro puro de forma geral possui uma lenta taxa de corrosão e melhores propriedades mecânicas, por exemplo, a dureza e o módulo de Young. Os produtos de reação do ferro puro no corpo humano não liberam gás, nem causam a alcalinização do fluido corporal. No corpo do ser humano, o ferro é um dos elementos mais abundantes, e exerce papéis importantes nos processos celulares, como a síntese de DNA, RNA e proteínas, transporte de elétrons e respiração celular (ZHANG; CHEN; SHEN, 2010).

3.2.2 Ferro como biomaterial

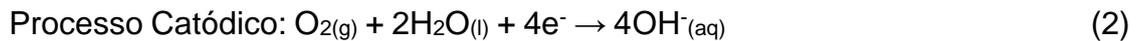
O ferro é um dos elementos mais abundantes da Terra. Ele é conhecido e utilizado desde a antiguidade pelo homem e sua utilização é vasta em função de ser um metal barato e resistente, apesar de oxidar em contato com o oxigênio. Em combinação com outros elementos, forma ligas metálicas importantes, como o aço carbono e o aço inoxidável. O ferro e suas ligas podem ser utilizados em diversas aplicações.

O ferro policristalino de alta pureza (Fe) promoveu um considerável número de pesquisas desde a sua primeira utilização experimental como biomaterial para aplicações cardiovasculares em 2001 (PEUSTER et al., 2001). Este tipo de aplicação requer uma taxa de degradação apropriada à taxa do tecido lesionado, além de propriedades mecânicas adequadas, biocompatibilidade e baixa toxicidade dos elementos químicos degradados ao longo do tempo de implantação (HERMAWAN; MANTOVANI, 2013).

Recentemente, o ferro puro foi estudado como stent biodegradável *in vivo*. Os efeitos em curto prazo (28 dias) do stent de ferro biodegradável em artérias coronárias de porcos domésticos demonstraram que o ferro era seguro e não mostrava evidências de embolização ou trombose, não houve traços de excesso de inflamação. E nos implantes foram observados pequenos sinais de degradação (WAKSMAN et al., 2008).

E os efeitos em estudos *in vivo* realizados em porcos e coelhos a longo prazo também demonstraram que não havia sinais de toxicidade sistêmica e obstrução significativa do vaso que possuía o stent de ferro, que poderiam ter sido causados devido a inflamação, proliferação ou eventos trombóticos (PEUSTER et al., 2001, 2006). No entanto, poucos dados fundamentais sobre a degradação e compatibilidade de ferro puro no sangue humano foram relatados até agora.

O ferro tem a propriedade de aceitar e/ou doar elétrons prontamente, podendo estar na forma de íon ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}). Isto permite que ele seja de forma espontânea oxidado em fluidos fisiológicos por corrosão eletroquímica (ZHU et al., 2009b). As reações de corrosão do ferro em meio aquoso neutro ou alcalino são representadas nas Equações 1 e 2:



Segundo Obayi et al. (2015), a deformação plástica, em especial o trabalho a frio, tem uma influência importante nas propriedades mecânicas dos materiais e na microestrutura final, afetando o tamanho de grão, estrutura e microtextura. O trabalho a frio pode aumentar expressivamente a densidade das deslocações, afetando a tensão de escoamento e as tensões residuais. Pois materiais trabalhados a frio têm maior resistência à tração e dureza devido a perda da ductilidade (REED-HILL et al., 1982).

Essas mesmas propriedades podem ser ajustadas por um tratamento térmico subsequente chamado recozimento, mas as tensões residuais não serão totalmente eliminadas. Quando há a deformação plástica severa, a quantidade de energia armazenada pode provocar os fenômenos de recristalização a temperaturas mais baixas (OBAYI et al., 2015).

O ferro comercialmente puro é chamado usualmente de ferro ARMCO devido a marca registrada pela “*American Rolling Mills Company*”, é um material de grande pureza, pois apresenta um teor de impurezas baixíssimo, inclusive o carbono. De acordo com Wetscher et al. (2004), o tamanho de grão do ferro ARMCO não deformado é aproximadamente de 50 μm .

O ferro ARMCO tem baixa resistência mecânica, mas possui alta ductilidade quando comparado ao aço AISI 316 L. No entanto, para aplicações potenciais como biomaterial, níveis de resistência mecânica maiores são desejáveis. De acordo com o estudo de Schinhammer et al. (2010), a adição de carbono ao ferro tem uma grande influência nas propriedades mecânicas, pois proporciona o aumento da resistência e o declínio da ductilidade de forma expressiva. Como em outros sistemas de endurecimento por solução sólida, as propriedades mecânicas podem ser modificadas em uma significativa faixa alterando os parâmetros (temperatura e tempo) do tratamento térmico.

3.2.3 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita (HA) é um constituinte mineral natural presente no osso humano podendo estar presente em 30 a 70% da massa dos ossos e dentes. A hidroxiapatita sintética possui propriedades de biocompatibilidade e osteointegração, o que a torna substituta do osso humano em implantes e próteses. Estas propriedades somadas à sua alta capacidade de adsorver e/ou absorver moléculas fazem da hidroxiapatita um excelente suporte para ação prolongada de drogas anticancerígenas no tratamento de tumores ósseos, por exemplo (COSTA et al., 2009).

A fórmula estequiométrica da hidroxiapatita é $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, é o fosfato de cálcio mais estável e o menos solúvel de todos, com razão Ca/P igual a 1,67. Dois tipos de hidroxiapatitas devem ser considerados: as sintetizadas em altas temperaturas (superior a 250°C) e que apresentam boa cristalinidade e tamanho de cristais grandes, e as hidroxiapatitas sintetizadas em baixas temperaturas que apresentam baixa cristalinidade e cristais pequenos. A hidroxiapatita precipitada por via úmida possui características similares às do tecido ósseo e dentário, diferentemente da hidroxiapatita sintetizada a altas temperaturas (COSTA et al., 2009).

Atualmente, a utilização do processo sol-gel para a síntese de HA tornou-se objeto importante de pesquisa. Este processo é um método químico via úmida, que retira a necessidade de alto vácuo e temperaturas elevadas. Devido a possibilidade de um controle cauteloso dos parâmetros do processo, é um método eletivo para a preparação de um pó altamente puro (SANTOS et al., 2005).

A homogeneidade química e física da HA é favorecida devido a uma mistura em nível molecular dos íons cálcio e fósforo, o que resulta geralmente em uma microestrutura de granulação fina que é constituída por uma combinação de cristais de tamanho submícron a nano sendo importante para aprimorar a reação de contato e a estabilidade da interface osso artificial/natural (COSTA et al., 2009; SANTOS et al., 2005).

A HA tem sido muito estudada, por ser o principal constituinte da fase inorgânica do osso. Suas características químicas e estruturais possibilitam seu uso na área médica como material biocompatível em implantes e próteses. Existe um particular interesse em utilizá-la na ortopedia como revestimento de próteses

metálicas para promover a ligação interfacial estável entre o material implantado e o tecido vivo (COSTA et al., 2009; FULMER; MARTIN; BROWN, 1992).

Na área da odontologia, a hidroxiapatita é empregada para evitar perda óssea após extração de elementos dentários, como também, recuperação de áreas com reabsorção ósseas. Pinos de titânio revestidos com hidroxiapatita são usados no implante para a substituição da raiz do dente (MAVROPOULOS, 1999).

3.3 TESTES DE CORROSÃO E ELETROQUÍMICOS

Em relação aos testes *in vitro* que analisam a resistência à corrosão do material para fins biomédicos, as técnicas de laboratório mais usualmente utilizadas são a de imersão estática, polarização potenciodinâmica e a espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os testes *in vitro* são geralmente utilizados como testes iniciais para novos materiais candidatos como biomateriais, as condições do ambiente biológico são reproduzidas em laboratório buscando utilizar as condições mais fiéis possíveis, de modo a avaliar a resposta que esse material terá ao estar no organismo humano. Quando estes resultados se mostram promissores, os próximos testes são *in vivo* utilizando animais, que normalmente são ratos, coelhos, cachorros, ovelhas e porcos, para a validação e obtenção de novos resultados (AN; WOOLF; FRIEDMAN, 2000; RODRIGUES, 2013).

3.3.1 Teste de imersão estática

Consiste na simulação das condições reais do meio corrosivo no qual se quer estudar, utilizam-se pequenos corpos de prova, como estabelecido pela norma G31-72 (2004), sob imersão na solução com composição do meio corrosivo a ser estudado com rigorosa exatidão, isso porque devem ser mantidas as condições do ensaio. Este teste é utilizado principalmente para o cálculo da perda de massa do material a partir de um determinado tempo (geralmente dias ou meses) e para o estudo da camada de corrosão formada na superfície do material.

Neste teste, consegue-se manipular agentes de corrosão do processo, como temperatura, composição química da solução, velocidade da agitação da solução ou ausência da agitação, pH e impurezas presentes. Este teste proporciona dados confiáveis e reais sobre a degradação do material, porém consome muito tempo. Por isso, desenvolveram-se os testes de corrosão acelerados em laboratório como os ensaios eletroquímicos descritos a seguir.

3.3.2 Técnicas eletroquímicas

Atualmente, existem diversos tipos de técnicas eletroquímicas. As técnicas eletroquímicas que serão utilizadas neste estudo (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) apresentam as vantagens em relação ao teste de imersão estática, pois além de respostas rápidas, podem-se realizar os testes sem danificar a amostra em estudo, no caso do teste de impedância. Por essas razões, esses testes são os mais estudados e utilizados no monitoramento da corrosão atualmente (CHIQUITO, 2013).

O teste eletroquímico é constituído por processo de corrosão através de um sistema composto por um ânodo (material que irá oxidar) e um cátodo (material que irá reduzir ou em cuja superfície ocorrerão as reações de redução) em contato elétrico em um meio condutor de íons, ou seja, em um eletrólito. A corrosão que ocorre no ensaio é determinada pelas reações de oxidação e redução que acontecem nas superfícies da amostra. Quando um metal corroi em uma solução de baixa resistividade elétrica, ele adquire um potencial característico, chamado de potencial de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A medida do potencial de corrosão fornece como resultado uma curva de estabilização de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential* - OCP) que produz a variação que ocorre do potencial em relação ao tempo na interface metal/solução do sistema eletroquímico em relação a um eletrodo de referência (como o eletrodo de calomelano saturado). Assim, segundo Wolyneec (2003) “quando o processo de corrosão for estabilizado, tem-se o potencial de corrosão, que deverá manter-se estabilizado”. Conforme a ilustração da Figura 3.4 é possível compreender como é realizado o experimento em questão.

As extremidades do eletrodo de trabalho (ET) e do eletrodo de referência (ER) são conectadas aos terminais de um multímetro de alta impedância, e com isso se consegue medir diretamente o potencial de corrosão. Para muitas aplicações há o interesse em acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo. Para estes casos deve-se conectar o multímetro em um registrador e assim registrar a variação do potencial em relação ao tempo de forma contínua (WOLYNEC, 2003).

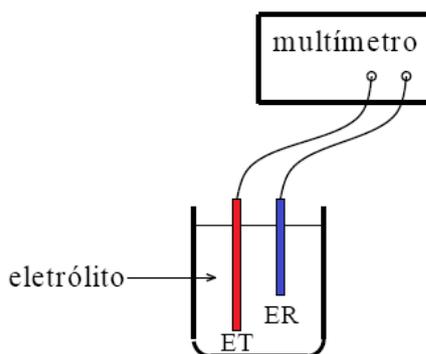


Figura 3.4 - Preparação experimental para a determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência
Fonte: WOLYNEC (2003).

3.3.3 Teste de polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica é a técnica utilizada para a obtenção de curvas de polarização, e prevê a varredura contínua do potencial, iniciando-se no potencial de corrosão (OCP) ou em potenciais onde ocorrem reações catódicas (menores que o potencial de corrosão), ampliando-se o potencial à taxa de varredura constante. Parâmetros como a velocidade dessa varredura, a composição química da solução, o tempo de imersão anterior a varredura de potencial (tempo do OCP) e a temperatura em que irá ocorrer o ensaio podem influenciar a forma das curvas de polarização (GONÇALVES, 2011).

As curvas de polarização têm como função adquirir os dados cinéticos das reações presentes no processo, para o estudo de corrosão. Vários métodos foram desenvolvidos, mas o de maior importância e aplicação foi desenvolvido por Stern e Geary em 1957, que utiliza a parte linear das curvas de polarização (potencial versus

corrente) para determinar a resistência de polarização de acordo com o método da polarização linear. A corrente de corrosão e, assim, a velocidade de corrosão dos metais pode ser obtida pela extrapolação de Tafel. A corrente, nas curvas de polarização, é mostrada em valores absolutos, e é dividida pela área da amostra exposta às reações, criando o conceito de densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) (WOLYNEC, 2003).

É possível avaliar de modo mais simples a influência da polarização (E), sobre a densidade de corrente (i), plotando um gráfico de E versus $\log i$, como exemplificado na Figura 3.5, que é referente a um material que passiva. Pode-se aplicar uma sobretensão ou sobrecorrente ao sistema por um potenciostato.

O potenciostato é um equipamento eletrônico que tem como principal característica a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial de eletrodo desejado. Desta forma, é registrada a alteração correspondente da corrente ou do potencial. As curvas que são formadas como forma de resultados, representam o efeito global de todas as reações que ocorrem ao mesmo tempo na superfície do eletrodo e são denominadas de curvas de polarização (CHIQUITO, 2013; WOLYNEC, 2003).

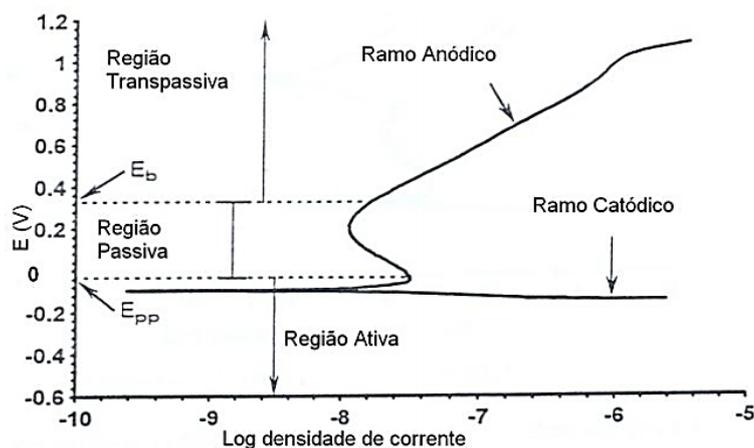


Figura 3.5 - Exemplo de curva de polarização potenciodinâmica para a corrosão de um material que passiva mostrando as regiões formadas neste processo
Fonte: GONÇALVES (2011).

A Figura 3.6 simula esquematicamente como é realizada a montagem de uma célula eletroquímica para a obtenção das curvas de polarização utilizando um

potenciostato. Nesta instalação tem-se presente o eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER), o contra-eletrodo (EC) e o eletrólito que é uma solução ionizada que possui íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) (WOLYNEC, 2003).

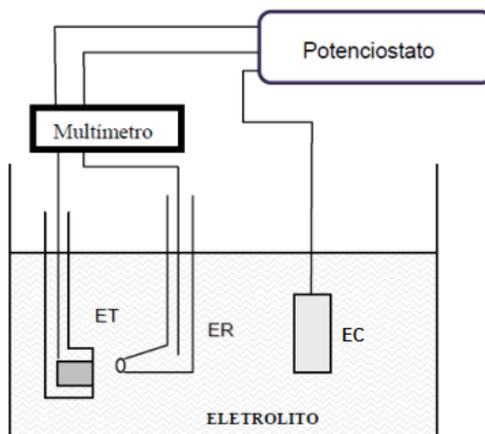


Figura 3.6 - Esquema simplificado da montagem de um potenciostato
Fonte: CHIQUITO (2013).

3.3.4 Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica eletroquímica que possibilita estudar as reações de corrosão, com a utilização de corrente alternada com uma dada frequência que possibilita a aplicação de pequenos sinais não alterando as propriedades do sistema em estudo e evitando mudanças irreversíveis no mesmo, caracterizando-se assim como um ensaio não destrutivo (GONÇALVES, 2011).

Através desta técnica é possível estudar a resposta da interface metal/solução ao redor de um potencial utilizando a variação da corrente com o tempo. Sua utilização é adequada principalmente em metais com revestimentos orgânicos, películas de óxidos ou materiais com pequenos potenciais de corrosão (GONÇALVES, 2011). Os dados obtidos nesse teste são mostrados principalmente na forma dos diagramas de Nyquist e de Bode.

O teste de impedância ocorre através da aplicação de um sinal senoidal de pequena amplitude (geralmente de 10 a 20 mV) em um extenso intervalo de frequências, assim se analisa a resposta do sistema a esta perturbação. Essa

aplicação de sinal senoidal pode ser realizada a partir de uma célula convencional constituída pelo eletrodo de trabalho (amostra), um contra-eletrodo (geralmente de platina) e um eletrodo de referência (geralmente de calomelano (Hg/Hg₂Cl₂ em solução saturada de KCl) SCE ou prata/cloreto de prata Ag/AgCl), com um analisador de resposta de frequência unido a um potenciostato, bem semelhante esquematicamente ao teste de polarização potenciodinâmica. O resultado é caracterizado por sua amplitude e, além disso, por sua fase (orientação) (GONÇALVES, 2011).

Este teste possibilita estabelecer o parâmetro de resistência de polarização (R_p), cujo valor é inversamente proporcional à velocidade de corrosão do material. Atualmente esta técnica vem sendo muito utilizada para os estudos de corrosão. Como este teste é baseado em perturbações de pequena amplitude, o sistema não é retirado de seu equilíbrio, o que possibilita uma grande confiança entre os resultados obtidos em relação de como o material iria se comportar em situação real.

Sendo a impedância a interpretação da resistência física global de um determinado material em um meio, é possível concluir que, quanto maior a impedância do sistema maior será resistência pela passagem de corrente do eletrodo (CHIQUITO, 2013).

Levando em base a lei de Ohm, para fazer uma relação devido a sua similaridade com a expressão que relaciona o potencial (E) e a corrente (I) em função do tempo (t) temos a Equação 3:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (3)$$

A resposta alcançada mediante a perturbação é adquirida como senoidal. A Equação 4 apresenta um circuito de corrente alternada:

$$E(t) = A \cos(\omega t) \quad (4)$$

Recordando que ω é a frequência angular ($2\pi f$), t é o tempo, E é o potencial, θ é o ângulo de fase e A é a amplitude da onda. A corrente resultante se apresentará na forma senoidal como mostrado na equação 5:

$$I(t) = A \text{ sen. } (\omega t + \theta) \quad (5)$$

A impedância é demonstrada por duas partes: a parte real, que corresponde aos termos resistivos, e a parte imaginária do número complexo 'Z', que corresponde aos termos capacitivos e indutivos, respectivamente. Uma vez que a impedância possui uma parte real e outra imaginária, a melhor forma de visualização e análise dos resultados é através da representação gráfica (CHIQUITO, 2013; WOLYNEC, 2003).

- **Diagrama de Nyquist**

No diagrama de Nyquist, mostrado na Figura 3.7, os valores das componentes real (Z' ou Z_r) e imaginária (Z'' ou Z_i) da impedância no sistema são apresentados pelos eixos x e y, respectivamente. Eles são representados de forma direta em um gráfico de $-Z_i$ versus Z_r . O interesse da análise dos dados de impedância empregando o diagrama de Nyquist, é devido a visualização clara dos resultados por meio da extrapolação do lado direito do semicírculo até o eixo real (WOLYNEC, 2003).

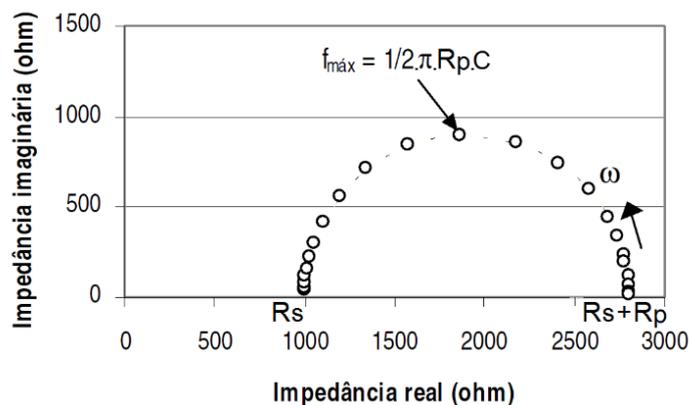


Figura 3.7 - Exemplo de um Diagrama de Nyquist plotado com componentes $-Z_i$ (imaginário) versus Z_r (real)
 Fonte: CHIQUITO (2013).

Através deste diagrama é possível observar que em altas frequências, a impedância é obtida pela resistência da solução ($R_s \approx 1000 \Omega$), dada pela intersecção do arco com o eixo x na região de altas frequências, enquanto que para frequências

mais baixas, a impedância é obtida pela soma das resistências solução e de polarização (R_s+R_p , $\approx 2800 \Omega$).

- **Diagrama de Bode**

O diagrama de Bode permite a representação da variação do módulo da impedância $|Z|$ e do ângulo de fase (θ) em função da frequência (ω). Explorando o diagrama de Bode (Figura 3.8) é possível retirar parâmetros como, por exemplo, o valor da resistência ôhmica, através da extrapolação do patamar horizontal inferior da curva em direção ao eixo y. Em baixas frequências a impedância é conduzida pela soma da resistência da solução (R_s) e de polarização (R_p), como em Nyquist (CHIQUITO, 2013).

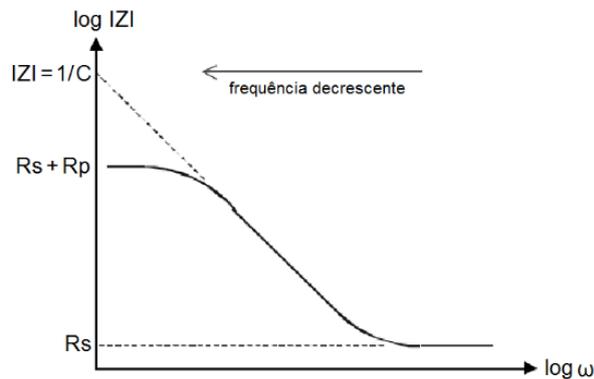


Figura 3.8 - Exemplo de um Diagrama de Bode do tipo $\log |Z|$ versus $\log \omega$, para um sistema eletroquímico simples
Fonte: CHIQUITO (2013).

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

O material utilizado neste trabalho é o ferro ARMCO[®], com cerca de 99% de pureza, as amostras foram recebidas na forma de discos com as dimensões de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, processadas por meio de deformação plástica severa pelo processo de HPT em temperatura ambiente a uma pressão nominal de 2,9 GPa, com uma taxa de rotação de 0,2 rpm e 5 voltas.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Tratamento térmico de recozimento

Após o corte das amostras em seção quadrada de dimensão de 10 mm x 10 mm e seção retangular de dimensão de 4 mm x 2 mm, as amostras foram separadas em 4 grupos. O grupo 1 não foi submetido ao tratamento térmico de recozimento, o grupo 2 foi submetido ao recozimento na temperatura de 350°C no período de 1 hora, o grupo 3 foi submetido ao recozimento na temperatura de 450°C no período de 1 hora e o grupo 4 ao recozimento na temperatura de 650°C no período de 1 hora, essas temperaturas foram escolhidas usando como base a literatura (HOHENWARTER; KAMMERHOFER; PIPPAN, 2010; MORAVEJ et al., 2010a; YURKOVA; MILMAN; BYAKOVA, 2010b).

O recozimento foi realizado em um forno estacionário dotado de resistência elétrica, com atmosfera de argônio puro e o resfriamento das amostras ocorreu ao ar. As temperaturas de recozimento foram escolhidas por serem próximas à temperatura de recristalização do ferro puro que é em torno de 450°C (MORAVEJ et al., 2010a).

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e difração de raios-X (DRX)

Após o recozimento, algumas das amostras de dimensão 10 mm x 10 mm, foram embutidas em resina epóxi. As superfícies das amostras foram lixadas na sequência de lixas d'água de SiC de granulometria de 240 a 1200 mesh e polidas nos panos de polimentos com pasta de diamante de 1 µm e posteriormente lavadas em etanol puro, secadas ao ar e atacadas com reagente Nital 2% para as análises metalográficas.

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de feixe duplo FEI - QUANTA 3D FEG para a verificação do tamanho de grão das amostras e posteriormente aos testes de imersão estática, foi empregado a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) para análise da corrosão do material estudado e a composição química dos óxidos formados nas superfícies das amostras. Estas análises ocorreram no Centro de Microscopia da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais).

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para verificar a presença da hidroxiapatita e de outros compostos formados na camada formada na superfície das amostras. Foi utilizado o equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, com o tubo de cobre. As análises foram realizadas no laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X do Departamento de Química da UFMG.

4.2.3 Solução para os testes de Corrosão

Os testes de imersão estática, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram usados como testes *in vitro* para avaliar o comportamento à corrosão das amostras. Para estes testes, foram usadas as amostras de dimensão de 10 mm x 10 mm. Utilizou-se como eletrólito nestes testes a solução de Hank modificada, que simula o meio de composição iônico e concentração do plasma do sangue humano.

A composição da solução de Hank preparada neste estudo está representada na Tabela 4.1. O pH da solução foi mantido a $7,4 \pm 0,1$. Os desvios das médias das taxas de corrosão foram calculados com base na triplicação de cada condição para comprovar a repetibilidade dos resultados.

Tabela 4. 1 - Composição química da solução de Hank modificada utilizada no estudo

Ordem de colocação do Reagente na solução	Reagente	Quantidade (g l ⁻¹)	Peso Molecular (g mol ⁻¹)
1	NaCl	8,0 ± 0,5	58,44
2	KCl	0,4 ± 0,1	74,56
3	MgSO ₄ .7H ₂ O	0,06 ± 0,01	246,47
4	CaCl ₂ .2H ₂ O	0,185 ± 0,1	174,01
5	Na ₂ HPO ₄	0,048 ± 0,01	141,96
6	KH ₂ PO ₄	0,06 ± 0,01	136,09
7	D-glicose anidra	0,1 ± 0,1	180,16
8	NaHCO ₃	0,35 ± 0,1	84,01

Foi utilizado HCl 1M (PM=36,46) e C₄H₁₁NO₃ (tris) (PM=121,14) em algumas soluções preparadas para o ajuste do pH. Todas as soluções de Hank utilizadas no estudo foram preparados utilizando água destilada.

4.2.4 Teste de imersão estática

As amostras pertencentes as 4 condições deste estudo reservadas para os testes de imersão não foram embutidas. As amostras foram imersas por 10 minutos no ácido sulfúrico (H₂SO₄) com 98% de pureza para remoção dos óxidos formados pelo contato das mesmas com o ar atmosférico, depois limpas com detergente e água corrente, secadas e pesadas usando uma balança da marca Marte, modelo AUW220.

Depois cada amostra foi imersa em um béquer contendo 80 mL da solução de Hank a temperatura de 37°C ± 1 (simulando a temperatura corporal) por 28 dias (672h). Os béqueres foram tampados por plástico parafilm M[®] durante o teste, para evitar a evaporação das soluções. Utilizou-se um Banho-Maria da marca FANEM, modelo 1102. A cada 7 dias o pH de 7,4 ± 0,1 da solução foi verificado e a solução foi trocada.

Após os 28 dias, as amostras foram retiradas da solução, lavadas com álcool e secas através de um soprador térmico e levadas posteriormente para as análises de EDS e DRX.

4.2.5 Teste de polarização potenciodinâmica

O teste de polarização foi realizado em um potenciostato/galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT 100N acoplado a um microcomputador com o software NOVA 2.1[®], usando-se uma célula de três eletrodos. A configuração foi composta por um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência, uma cestinha de platina como contra eletrodo e a amostra como o eletrodo de trabalho, com área exposta de 1 cm².

Vale salientar que, antes de cada medida eletroquímica, a superfície do eletrodo de trabalho (amostra) foi lixada com a lixa de 600 mesh, para remoção de qualquer camada de óxido formada devido à corrosão atmosférica e para a retirada das irregularidades presentes na superfície. Todos os testes foram realizados em 150 mL da solução de Hank com um pH de 7,4 ± 0,1 e a temperatura mantida a 37°C ± 1.

O teste de polarização potenciodinâmica foi realizado a uma taxa de varredura de 0,001 V.s⁻¹ na faixa de potencial de -0,25 V a 0,25 V em relação ao potencial de corrosão. A medição do potencial de circuito aberto (OCP) foi de 1 hora (3600 s). A taxa de corrosão (CR) foi calculada usando a Equação (6) baseado na ASTM G59 (2014).

$$CR = 3,27 \times 10^{-3} \frac{i_{corr} \cdot EW}{\rho} \quad (6)$$

Onde: CR é a taxa de corrosão (mm.ano⁻¹), i_{corr} é a densidade de corrente da corrosão ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) deduzida das curvas de Tafel, EW é o peso equivalente (27,92 g/eq para Fe) e ρ é a densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). O desvio das médias das taxas de corrosão foi calculado com base na triplicação de cada condição para comprovar a repetibilidade dos resultados.

4.2.6 Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica

Realizado usando-se uma célula eletroquímica, também composta por três eletrodos, em circunstâncias semelhantes ao teste de polarização. Antes de cada

medida de impedância, foi medido o OCP, durante uma hora, com o objetivo de determinar o potencial de repouso do sistema.

Depois foi medida a impedância das amostras na faixa de frequência de 100 kHz a 1 mHz e amplitude de 0,01 V em relação ao OCP. Para o tratamento e simulação dos circuitos equivalentes foi utilizado o software Zview.

4.2.7 Ensaio de microdureza

No ensaio de microdureza, as medições foram feitas utilizando a dureza Vickers (HV), aplicando nas amostras uma carga de 0,1 kgf com o tempo de permanência de 10 segundos, em um microdurômetro da marca FUTURE-TECH, modelo FM-700. Foram realizadas 5 medidas para cada grupo e calculada a média para cada amostra. Os ensaios foram feitos em duplicata para cada condição e foram calculados os valores médios e os desvios das médias. Foram utilizadas as amostras com dimensão de 4 mm x 2 mm, embutidas, lixadas e polidas previamente.

4.2.8 Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram utilizados para determinar o comportamento mecânico do material. Neste ensaio, foram utilizadas as amostras com dimensão de 4 mm x 2 mm. Os ensaios de compressão foram conduzidos em uma máquina de ensaios universal Shimadzu AGS-300kNX, operando com velocidade constante do cabeçote e em temperatura ambiente. A taxa de deformação inicial foi ajustada para $10^{-3}.s^{-1}$ e a distorção elástica da máquina foi removida equiparando a porção elástica da curva de tensão *versus* deformação ao módulo de elasticidade do ferro. "Saltos" entre 10^{-4} e $10^{-3}.s^{-1}$ foram realizados em um teste para estimar a sensibilidade à taxa de deformação. Os ensaios foram feitos em duplicata para cada condição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES DE CORROSÃO

5.1.1 Teste de Imersão Estática

- **Microestrutura das amostras no MEV antes do teste de Imersão Estática**

As imagens da microestrutura das amostras de ferro processadas por HPT recozidas ou não recozidas são mostradas na Figura 5.1. Percebe-se que utilizando as técnicas de metalografia convencional, não foi possível revelar de forma clara os contornos de grãos do material sem recozimento. Isso é devido a alta densidade de defeitos nessa condição que impedem uma distinção clara dos contornos de grãos mesmo utilizando-se de uma solução de ataque.

Artigos presentes na literatura utilizando este mesmo material processado de forma semelhante por HPT e sem ser submetido a posterior recozimento, relatam que o tamanho de grão desta amostra está na faixa de 200-250 nm (HOHENWARTER; KAMMERHOFER; PIPPAN, 2010; WETSCHER et al., 2004). Utilizando o método de intercepção linear, a média obtida dos valores de tamanho de grão foram aproximadamente de 0,27 μm , 0,51 μm e 4,72 μm para as amostras tratadas termicamente a 350°C, 450°C e 650°C, respectivamente.

Estes valores são coerentes levando em consideração o estudo de Hohenwarter et. al., (2010) que obtiveram em suas amostras os tamanhos de grão de 0,3 μm , 1 μm e 5 μm , quando as amostras de ferro ARMCO processado por HPT foram recozidas a 350°C (1 hora), 450°C (2 horas) e 650°C (1 hora), respectivamente. Vale ressaltar que o método de intercepção linear fornece valores ligeiramente menores de tamanhos de grão em relação a outros métodos.

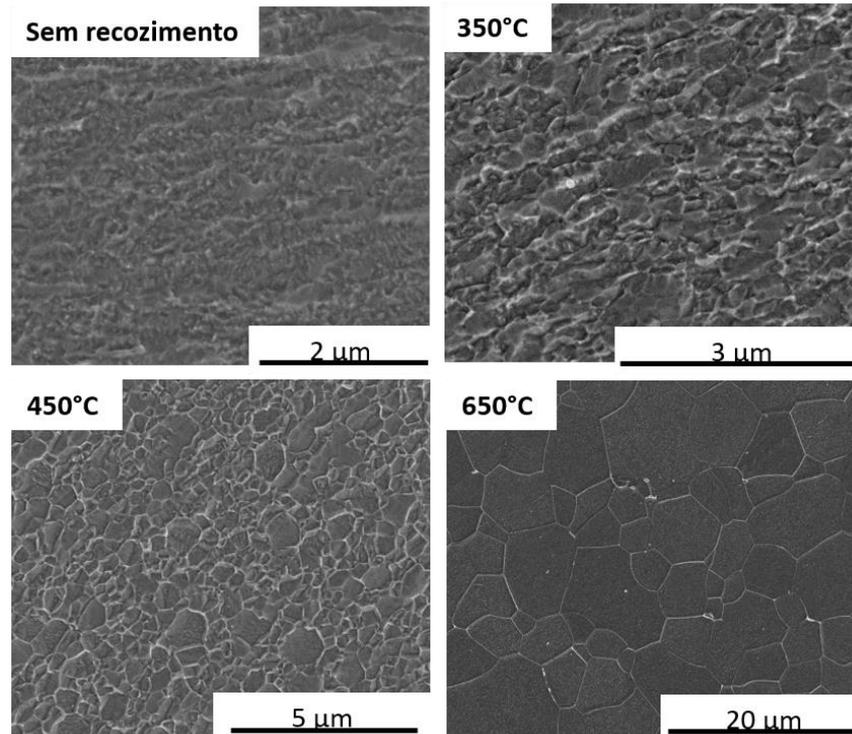


Figura 5.1 - Micrografias do MEV das amostras de ferro processada por HPT sem e com recozimento de 350°C, 450°C e 650°C

Acredita-se que a estrutura do grão não foi revelada com sucesso na amostra apenas processada (sem recozimento) devido à alta densidade de defeitos cristalinos em toda a estrutura. Espera-se que a solução de ataque corroa preferencialmente as áreas com maior densidade de defeitos. Como consequência, ela corroeu toda a superfície da amostra apenas processada. Os tratamentos de recozimento nas demais amostras promoveram a recuperação de alguns defeitos e, como consequência, a solução de ataque corroeu preferencialmente as áreas de contorno dos grãos. Isso permitiu a observação da estrutura do grão usando MEV nessas amostras.

O recozimento em diferentes temperaturas demonstrou que dependendo da temperatura a microestrutura muda significativamente através da recuperação e recristalização. Para a amostra recozida a 650°C, a recristalização de uma nova microestrutura com maiores grãos após o recozimento confirma esta hipótese. Os metais deformados severamente contêm uma grande concentração de deslocamentos. Estes defeitos se originam intrinsecamente como resultado do processamento por

HPT, pois aumentam a energia armazenada do metal que é a energia de ativação para recristalização após o recozimento.

O movimento dos defeitos é ativado termicamente e produz mudanças nas propriedades mecânicas, nas características microestruturais, entre outros. Durante o recozimento, os defeitos se reorganizam em uma configuração de maneira diferente (recuperação), reduzindo o defeito concentração e causando alterações microestruturais correspondentes (recristalização).

A probabilidade de nucleação em cada grão durante a recristalização está relacionada à energia armazenada desse grão. O ligeiro crescimento de grão observado após o recozimento das amostras recozidas a 350°C e 450°C pode ser devido ao fato de que a temperatura de recristalização do ferro nestas amostras foi menor do que se previa na literatura (cerca de 450°C) devido à forte deformação plástica que ocorreu no material, tornando essa temperatura de recristalização abaixo dos 350°C.

- **Microestrutura da superfície das amostras analisadas no MEV após o teste de Imersão Estática e Difractometria de Raios-X (DRX)**

Os detalhes da camada de corrosão formada nas superfícies das amostras estão representados na Figura 5.2. Cristais de óxidos de ferro foram identificados. Percebe-se que a morfologia dos produtos de corrosão muda nas diferentes amostras. Os produtos de corrosão parecem estar bem aderidos à superfície e não foram removidos na limpeza das amostras antes da análise. A superfície estava coberta por uma camada plana de produtos de corrosão e com aglomerados espalhados sobre ela. A superfície de todas as amostras imersas em solução de Hank durante 28 dias não exibiram nenhum sinal de corrosão localizada. De fato, a camada de produto de corrosão era homogênea em toda a superfície, sugerindo uma corrosão uniforme.

Em uma estrutura de grãos ultrafinos, há uma fração muito alta de contornos de grãos na microestrutura, provocando assim uma formação de células estreitamente espaçadas de reações anódicas-catódicas que provavelmente fará com que superfície seja corroída uniformemente. No presente caso, o atual tipo de corrosão deve ser

diferenciado da corrosão geral/uniforme clássica e pode ser considerada como corrosão pseudo-uniforme ou pseudo-geral (MIYAMOTO et al., 2019).

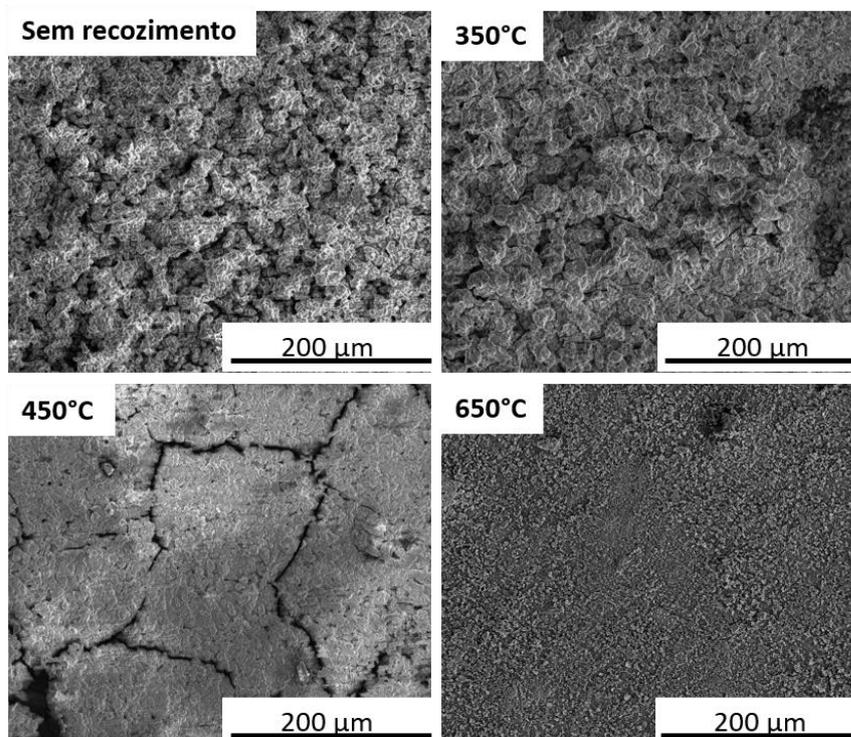


Figura 5.2 - Imagens de MEV da superfície com produtos de corrosão das amostras imersas na solução de Hank após 28 dias

As amostras com granulação ultrafina, a sem recozimento e as recozidas a 350°C e 450°C, exibem uma espessa camada de produto de corrosão. A camada de produto de corrosão parece mais fina e porosa na amostra recozida a 650°C, uma vez que foi possível observar a superfície do metal em algumas áreas. Além disso, a amostra sem recozimento e a amostra recozida a 350°C, que são as amostras com estrutura de grãos mais finas, exibem um produto de corrosão mais irregular que parece solto. A amostra recozida a 450°C exibe uma camada superficial plana e densa com trincas visíveis.

A Figura 5.3 mostra imagens das superfícies das diferentes amostras com uma maior ampliação. Aglomerados porosos aparecem como uma estrutura de coral (mineral) em todas as amostras. Na amostra recozida a 650°C pode-se observar que

esses aglomerados são mais finos, fazendo com que se veja menos detalhes das estruturas dos mesmos.

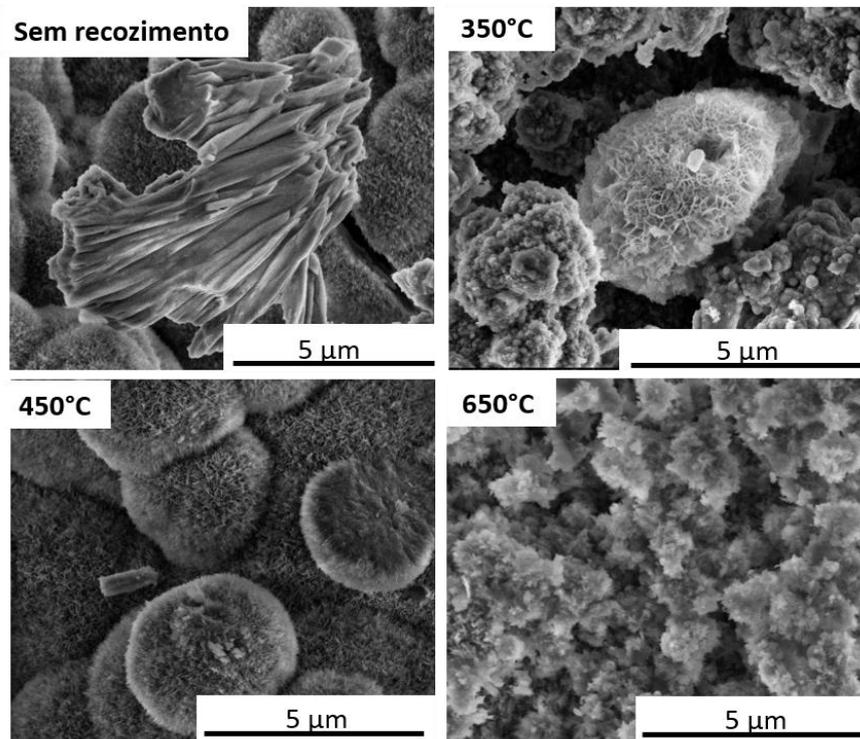


Figura 5.3 - Imagens de MEV com maior ampliação da camada de produto de corrosão na superfície das amostras de ferro após o teste de imersão na solução de Hank

A Figura 5.4 mostra mapas de EDS da composição de elementos presentes na superfície da amostra recozida a 650°C. São mostrados a forma cujo os elementos cálcio, fósforo, ferro e oxigênio estão presentes na camada. É evidente que o produto de corrosão é rico em Ca, P e O. Uma área que teve o desprendimento da camada de corrosão revela Fe e O que mostra que a camada de corrosão não é homogênea nesta amostra e não cobre toda a superfície.

A camada superior do produto de corrosão apresenta como principais elementos o oxigênio, cálcio, fósforo, carbono, ferro, sódio e vestígios de magnésio e enxofre, conforme medido pelo EDS e resumido na Tabela 5.1, o que mostra que os elementos presentes na solução aderem bem na superfície da amostra. A presença de hidrogênio não pôde ser detectada, mas é esperada como produtos de degradação hidratados.

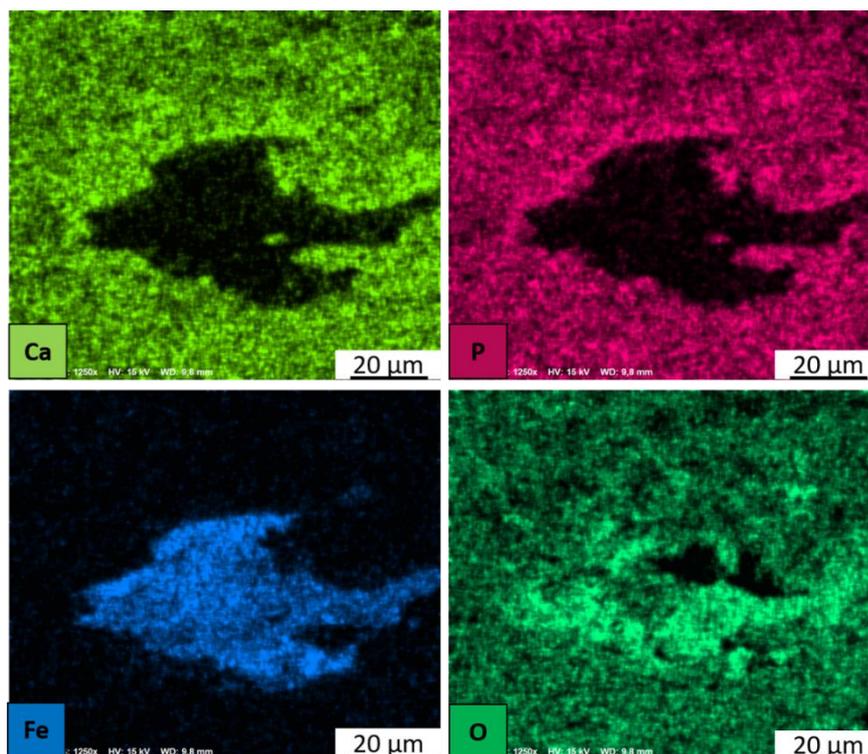


Figura 5.4 - Mapa de composição da camada de corrosão após a imersão na solução de Hank por 28 dias da amostra recozida a 650°C

Tabela 5.1 - Porcentagem dos elementos presentes na camada formada na superfície do material
Concentração em massa (%)

Elemento	Concentração em massa (%)			
	Sem recozimento	350°C	450°C	650°C
O	42,29	40,52	42,89	42,11
Ca	37,17	24,05	26,39	33,19
P	11,59	12,46	13,75	16,44
C	4,32	5,23	3,46	4,70
Fe	2,09	14,94	12,92	2,70
Na	1,15	0,77	0,60	0,30
Mg	1,41	0,71	-	0,57
S	-	1,33	-	-

A análise de DRX da camada de corrosão das amostras está apresentada na Figura 5.5. Uma mistura de fases amorfas e cristalinas foi detectada na camada, onde as principais fases cristalinas foram a wustita (FeO), o ferro alfa (α -Fe), e a fase formada de maior significância é a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Foram encontrados outros tipos de composição química da apatita em menores proporções,

preferiu-se mostrar então apenas a presença hidroxiapatita. Analisando a Tabela 5.1, a relação Ca/P neste espectro de EDS em todas as amostras foram superiores a 1,67. Provando mais uma vez a formação da hidroxiapatita na superfície destes materiais.

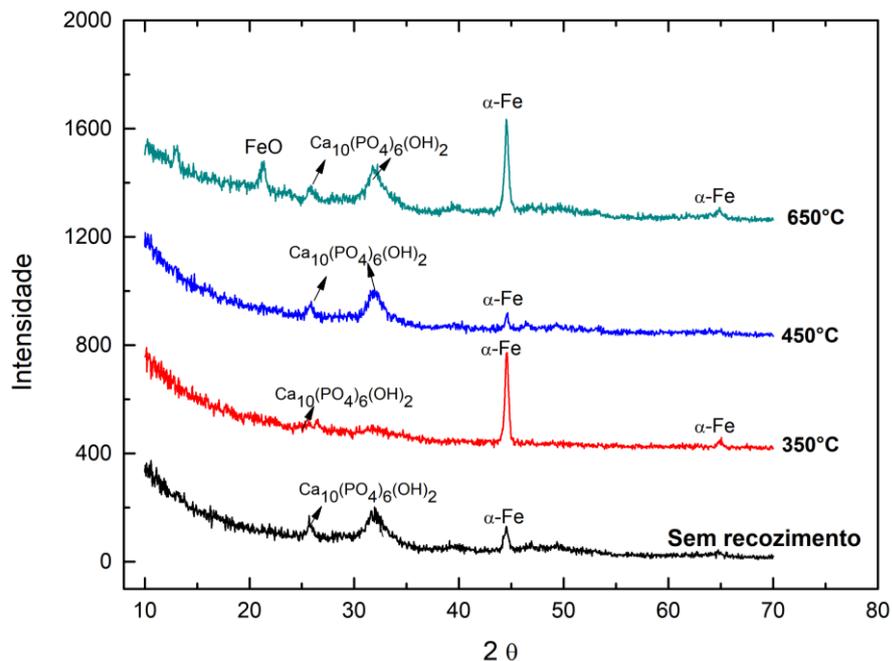


Figura 5.5 - Padrão de DRX das amostras de ferro puro imerso na solução de Hank por 28 dias

Devido à sua alta biocompatibilidade com tecidos ósseos, a hidroxiapatita é amplamente utilizada na medicina e na odontologia para a reparação de perdas de tecidos ósseos (COSTA et al., 2009). A sua utilização como revestimento em implantes metálicos deve aumentar a biocompatibilidade dos mesmos. O fato da hidroxiapatita ter surgido na superfície das amostras indica sua biocompatibilidade e que a presença da mesma juntamente com o ferro como implante faria com que os tecidos ósseos presentes na região de inserção do implante deste material se regenerassem mais rapidamente.

A hidroxiapatita tem sido usada como revestimento em outros materiais metálicos, mecanicamente mais resistentes, pois são materiais que possuem a capacidade de serem usados como implantes de suporte por suportarem altas cargas. Revendo os usos da hidroxiapatita torna-se claro que o material, que forma este componente mineral ósseo, é totalmente biocompatível em suas muitas formas, mas

este mesmo material pode ter propriedades que irão variar de acordo com seu método de fabricação.

5.1.2 Teste de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização produzidas através das amostras de ferro puro em solução de Hank estão na Figura 5.6. O potencial de corrosão da amostra sem recozimento e das submetidas aos recozimentos de 350°C e 450°C estão dentro de uma faixa estreita entre -0,65 e -0,70 V (vs. SCE). A amostra recozida a 650°C que apresentou maior tamanho de grão, apresentou um potencial um pouco maior, de -0,49 V.

A amostra com tratamento térmico de 650°C apresentou as menores correntes anódicas para um dado potencial. Além disso, esta amostra apresentou maior valor do potencial de corrosão, indicando um comportamento mais nobre no meio de solução de Hank. O tratamento térmico teve um efeito positivo na resistência à corrosão do Fe na solução de Hank. Uma possível causa da redução da corrente de corrosão das amostras de ferro tratadas a 650°C foi o aumento do tamanho de grão do ferro, gerando a redução da região mais ativa do contorno de grão.

É possível observar que os ramos anódicos das curvas revelam comportamentos diferentes. A amostra sem recozimento e a amostra recozida a 650°C exibem corrosão uniforme com a densidade de corrente (i) aumentando continuamente à medida que o potencial aplicado (E) aumenta. Entretanto, as curvas das amostras recozidas a 350°C e 450°C apresentaram uma região com mudança de inclinação na qual a taxa de aumento da corrente diminuiu com o aumento do potencial. Nesta região provavelmente há a formação de uma camada protetora.

Uma característica importante observada nos presentes experimentos é a baixa densidade de corrente de corrosão. Todas as amostras exibem um valor menor do que $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, que representa quase uma ordem de magnitude mais baixa do que valores reportados para o ferro puro de granulometria grosseira testado em solução de Hank presentes na literatura como os que estão apresentados na Tabela 5.2 juntamente com os resultados obtidos neste estudo. Esses valores baixos de

densidade de corrente de corrosão estão associados a valores muito baixos de taxa de corrosão.

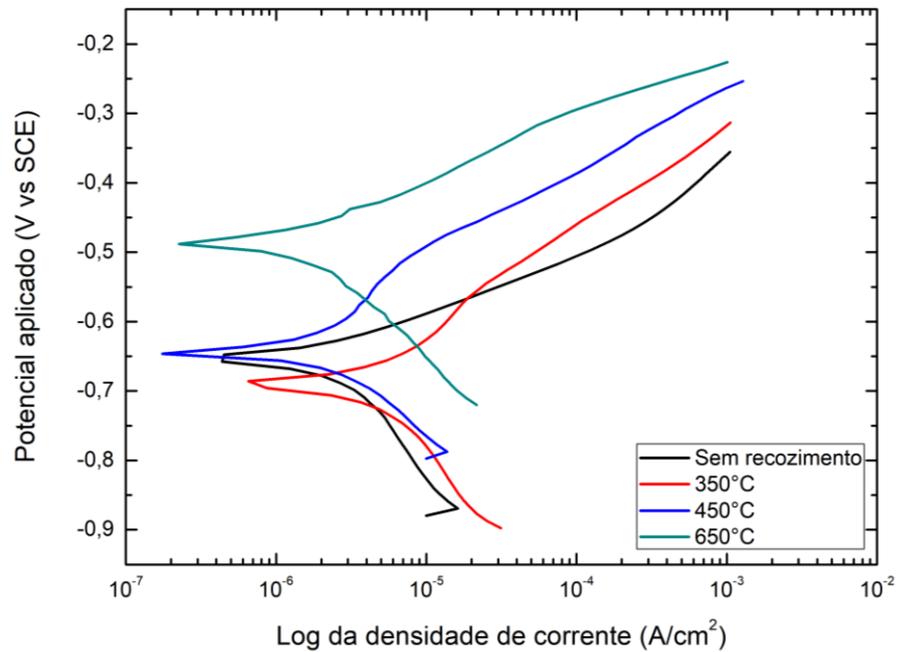


Figura 5.6 - Curvas de Polarização do ferro processado por HPT na solução de Hank das amostras com e sem recozimentos

Tabela 5.2- Resumo do tamanho do grão (d), potenciais de corrosão (E_{corr}), densidades da corrente de corrosão (i_{corr}) e taxa de corrosão (CR) do ferro testados na solução de Hank

Material	d (μm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V vs. SCE)	CR (mm/ano)
Sem recozimento	0,25	$1,405 \pm 0,003$	$-0,65 \pm 0,003$	0,016
350°C	0,27	$2,890 \pm 0,024$	$-0,69 \pm 0,002$	0,033
450°C	0,51	$1,385 \pm 0,029$	$-0,65 \pm 0,001$	0,016
650°C	4,72	$1,218 \pm 0,001$	$-0,49 \pm 0,001$	0,014
Fe puro (LIU; ZHENG, 2011)	400	8,961	-0,748	0,105
Fe puro (LIU; ZHENG, 2011)	10	8,768	-0,702	0,103
Fe puro (OBAYI et al., 2015)	$16,5 \pm 5$	$20,8 \pm 0,6$	$-0,73 \pm 0,003$	0,242
Fe puro (OBAYI et al., 2015)	$14,4 \pm 4$	$20,9 \pm 1,8$	$-0,72 \pm 0,004$	0,243
Fe puro (OBAYI et al., 2015)	$15,6 \pm 4$	$20,3 \pm 0,8$	$-0,72 \pm 0,012$	0,240
Fe puro (OBAYI et al., 2015)	$15,2 \pm 5$	$19,5 \pm 1,5$	$-0,72 \pm 0,006$	0,223
Fe puro (OBAYI et al., 2015)	$19,6 \pm 6$	$18,0 \pm 0,1$	$-0,72 \pm 0,018$	0,209

Para que o ferro puro seja usado como implantes biodegradáveis, sua taxa de corrosão não deve exceder a taxa de cicatrização do tecido afetado, e também os produtos de degradação não devem ser de um nível superior à absorção aceitável no corpo.

5.1.3 Teste de espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 5.7 mostra o diagrama de Nyquist para o ferro processado com e sem recozimento. Uma diferença significativa foi observada nas curvas das diferentes amostras. Assim, o material sem recozimento apresenta uma alta impedância que aumenta ainda mais com o recozimento na temperatura mais baixa de 350°C. Além disso, como a temperatura de 350°C está abaixo da temperatura de recristalização do ferro, ainda existe uma considerável densidade de deslocações.

A presença de maior concentração de deslocações e de contornos de grão possibilita a formação de uma camada de produto de corrosão mais uniforme e protetora, gerando a maior impedância observada. Uma alta impedância está associada a uma camada mais protetora do produto de corrosão. O recozimento a 450°C reduz a impedância. A impedância aumenta novamente na amostra recozida a 650°C, mas não atinge o valor do material apenas processado.

Os contornos de grão e as deslocações são regiões anódicas, comparando com os resultados de polarização, as amostras tratadas a 350°C apresentam uma pequena região de passivação, mas depois ocorre a degradação dessa camada e a corrente aumenta continuamente. O fato da amostra recozida a 350°C apresentar maior corrente de corrosão, confirma a hipótese de ela ter mais sítios ativos que contribuem para a formação de uma camada uniforme e compactada de produtos de corrosão.

A Tabela 5.3 mostra os resultados das resistências e capacitâncias encontradas nas amostras utilizando o software Zview. Percebe-se que as R_p das amostras de menores valores de tamanho de grão (sem recozimento e recozida a 350°C) são maiores do que das amostras de maior tamanho de grão (recozida a 650°C e 450°C), o que demonstra que o revestimento formado nessas amostras forneceu uma proteção mais eficaz ao ferro.

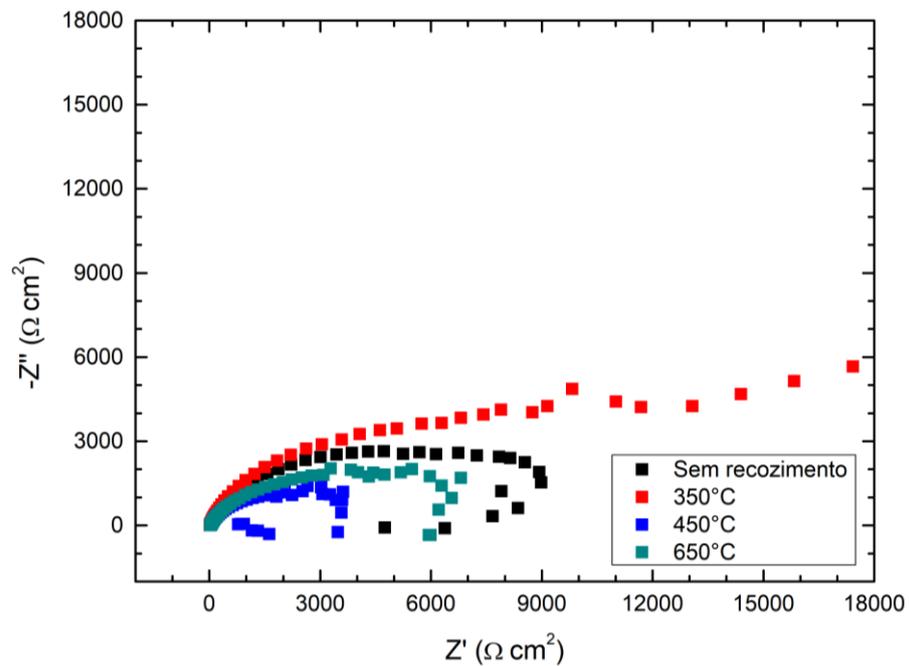


Figura 5.7 - Diagrama de Nyquist do ferro processado por HPT antes e após os tratamentos térmicos na solução de Hank

Tabela 5.3 – Parâmetros obtidos a partir da simulação utilizando os dados de impedância para as amostras de ferro na solução de Hank

Material	Parâmetros eletroquímicos			
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$) $\times 10^{-4}$	n
Sem recozimento	22,80	7194	2,905	0,76
350°C	18,57	8063	3,369	0,80
450°C	31,98	3351	4,037	0,73
650°C	27,76	4888	4,282	0,72

Legenda: R_s = resistência da solução eletrolítica, R_p = resistência de polarização e CPE = capacitância.

Os testes de impedância e polarização podem ter resultados diferentes porque são realizados em diferentes condições. No teste de impedância, uma amplitude potencial é geralmente de 10 a 20 mV e não é superior a 50 mV, geralmente em relação ao potencial de corrosão. No entanto, pode ser em relação a outros potenciais, por exemplo, na faixa de passivação. Devido à pequena polarização da superfície do eletrodo, é considerado um teste não destrutivo.

A polarização potenciodinâmica é uma técnica na qual a polarização é muito mais alta e o ânodo é forçado a corroer à medida que o potencial aumenta. Em certos

casos, com o aumento da corrosão e o aumento da concentração de íons metálicos, ocorre a formação de uma camada protetora de produtos de corrosão, e a densidade da corrente permanece aproximadamente constante em uma determinada faixa de potencial. É um teste destrutivo.

O diagrama de Bode que apresenta o módulo da impedância ($|Z|$) *versus* a frequência é apresentado na Figura 5.8, ambos eixos estão em log. O diagrama também mostra a impedância mais alta para a amostra recozida a 350°C. Os diagramas de Nyquist e Bode mostram uma indutância para a amostra sem recozimento e as amostras recozidas a 450°C e 650°C. A indutância pode ser associada ao mecanismo de corrosão do ferro e a adsorção de espécies intermediárias, como o $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{ads}}$ (MCCAFFERTY, 2010).

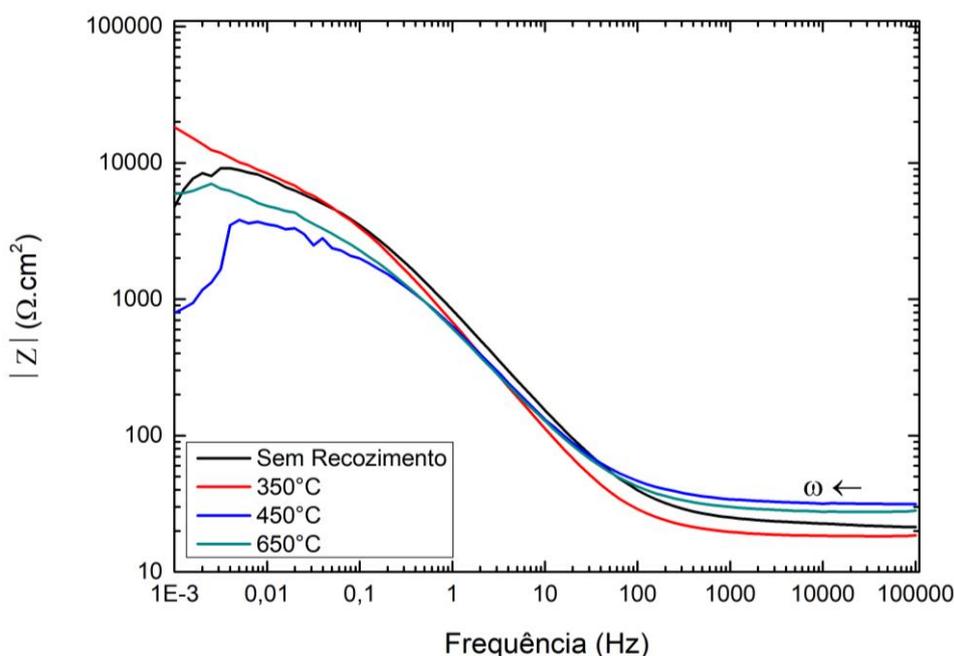


Figura 5.8 – Diagrama de Bode do módulo de Z (impedância) *versus* frequência das amostras de ferro puro processadas com e sem recozimento. A frequência decresce da direita para a esquerda no gráfico e ambos os eixos estão em log

Quando é feito o diagrama de Bode do ângulo de fase (-fase) *versus* frequência (Hz), apresentado na Figura 5.9, é possível verificar que há um pico entre 1 Hz e 10 Hz em todas as amostras. A amostra recozida a 350°C, que apresentou a maior

resistência a polarização, apresentou também o maior ângulo de fase, indicando um comportamento mais capacitivo e mais resistente a corrosão.

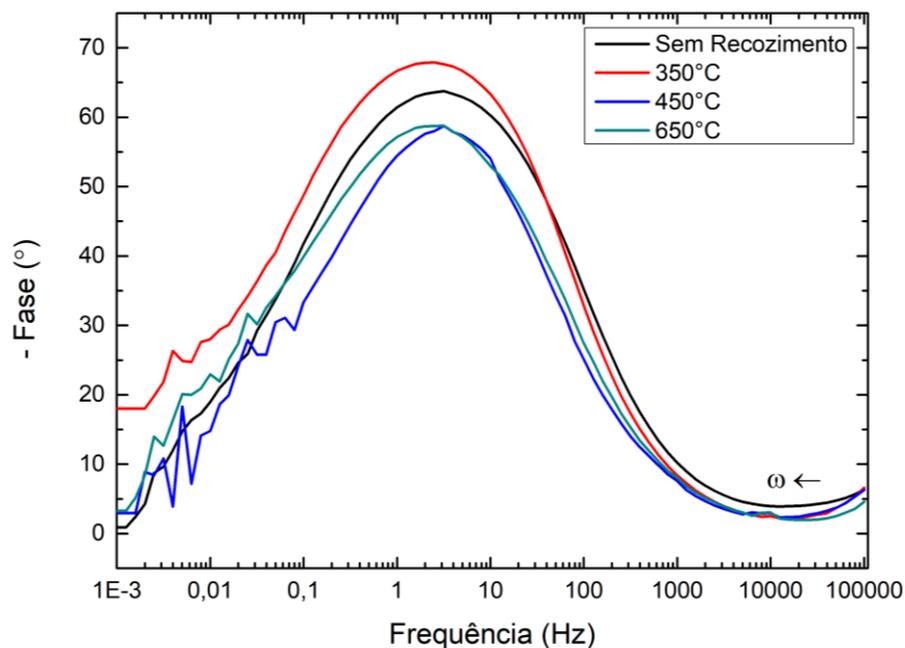


Figura 5.9 - Diagrama de Bode do ângulo de fase *versus* frequência das amostras de ferro puro processadas com e sem recozimento. A frequência decresce da direita para a esquerda no gráfico e ambos os eixos estão em log

As resistências de polarização (R_p) a uma frequência de 30 mHz são mostradas na Figura 5.10, e foram de $\approx 5400 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\approx 5700 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\approx 2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $\approx 3500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para a amostra sem recozimento e para as recozidas a 350°C, 450°C e 650°C, respectivamente. Estes valores estão associados com a resistência do material à corrosão. Essa frequência foi escolhida porque, nesse valor, as contribuições devidas ao efeito resistivo da solução de teste ou o relaxamento dos íons adsorvidos são minimizados. Observa-se que as amostras sem recozimento e a recozida a 350°C foram as amostras de maiores valores de módulo da impedância e conseqüentemente maior resistência à corrosão.

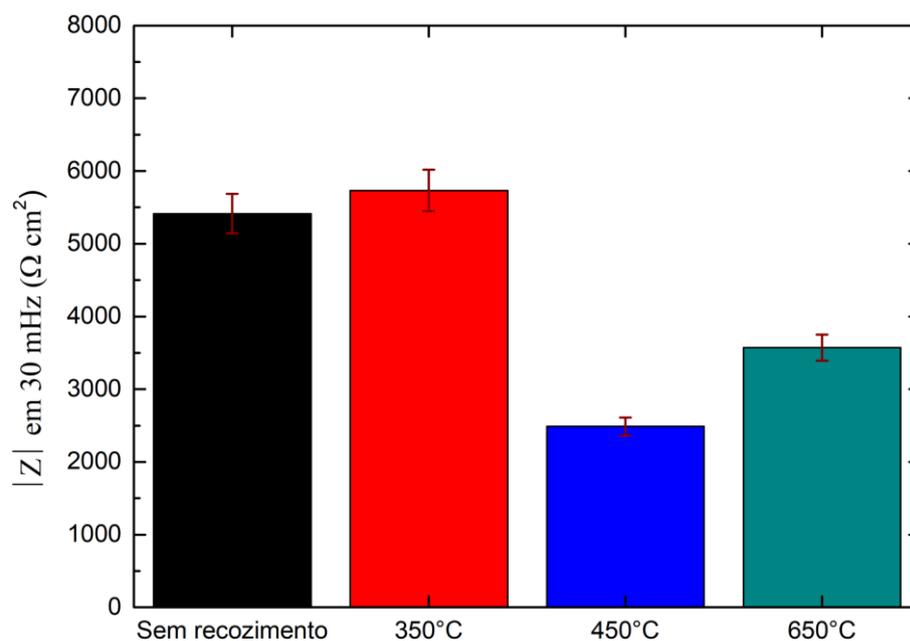


Figura 5.10 - Valores do módulo da impedância na frequência de 30 mHz das amostras de ferro sem e com recozimento

Analisando de forma geral os testes de corrosão, os resultados da impedância mostraram que as amostras com uma superfície mais ativa, como a amostra sem recozimento e a recozida a 350°C, foram as mais resistentes à corrosão, pois formaram camadas de produto de corrosão mais densas que permaneceram estáveis por mais tempo.

Nos testes de polarização, a camada do produto contra a corrosão não era estável e capaz de fornecer resistência à corrosão para as amostras. A amostra recozida a 350°C mostrou uma pequena região de passivação que se degradou a -0,55 V. A amostra com superfície menos ativa, recozida a 650°C, com grãos maiores e densidade de deslocamento reduzida, apresentou comportamento mais nobre nos testes de polarização.

A amostra recozida a 650°C apresentou as menores densidades de corrente anódica e a menor densidade de corrente de corrosão. Esta amostra apresentou a menor densidade de contorno de grão e não produziu uma camada protetora de corrosão. Por esse motivo, no potencial de corrosão no teste EIS, a amostra apresentou um baixo valor de impedância. A condição de baixa polarização e a superfície menos ativa inibiram a formação de um produto de proteção contra corrosão em sua superfície.

Os valores das taxas de corrosão das amostras deste estudo são aproximadamente uma ordem de magnitude menor em comparação com os valores relatados na literatura para ferro granulado grosso. Foi sugerido que o refinamento de grãos melhora a resistência à corrosão de metais com taxas de corrosão baixas e que passivam (RALSTON; BIRBILIS; DAVIES, 2010). Posteriormente, uma visão geral sobre a corrosão de materiais de grãos ultrafinos forneceu mais evidências de apoio a esse efeito e mostrou que houve uma resistência à corrosão aprimorada no ferro puro e aços leves processados por SPD (MIYAMOTO, 2016).

Assim, os presentes resultados só confirmam uma tendência que tem sido observada em ferro puro e outros materiais metálicos. O refinamento da estrutura do grão para o nível ultrafino reduz a taxa de corrosão do material. E isto é atribuído a um menor volume de grão interior e maior área de contorno de grão (MIYAMOTO et al., 2019).

5.2 TESTES DE COMPORTAMENTO MECÂNICO

5.2.1 Teste de microdureza

Como esperado, o material que teve o maior valor de microdureza foi o que foi submetido apenas ao processamento por HPT, sem ter um recozimento subsequente e o material mais dúctil foi o que teve a maior temperatura de recozimento, sendo o material de maior tamanho de grão.

Em relação ao ensaio de microdureza, o aumento da dureza ou da resistência de um metal com a deformação está intimamente associado a um aumento da concentração de deslocações. Os metais policristalinos quase sempre apresentam uma forte dependência entre o tamanho de grão, dureza e resistência. Quanto menor o tamanho de grão, maior a dureza ou tensão de deformação plástica (REED-HILL et al., 1982).

Os valores encontrados na Figura 5.11 de microdureza são semelhantes ao estudo de Hohenwarter et al. (2010), que obtiveram em suas amostras os valores de microdureza de $423 \text{ HV} \pm 2$, $328 \text{ HV} \pm 3$, $212 \text{ HV} \pm 4$ e $117 \text{ HV} \pm 4$, para as amostras

de ferro ARMCO apenas processado por HPT e amostras recozidas a 350°C (1 hora), 450°C (2 horas) e 650°C (1 hora), respectivamente. Como de costume, os tratamentos térmicos causaram a recristalização dos grãos, levando a uma redução na densidade de deslocações, ao aumento no tamanho dos grãos e, portanto, a diminuição da dureza do material.

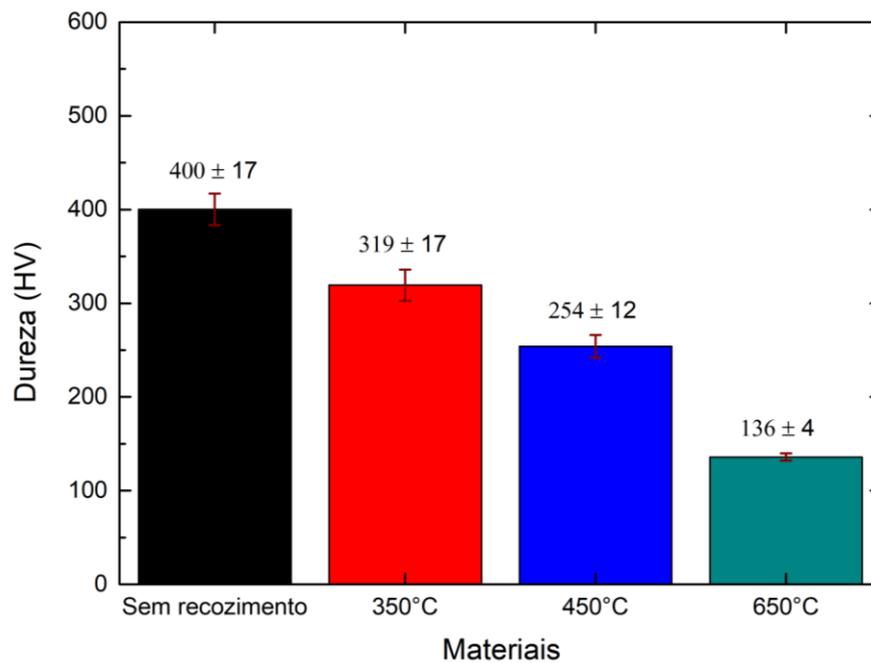


Figura 5.11 - Gráfico da microdureza de Vickers (HV) plotada para diferentes condições de processamento do ferro com o desvio padrão de cada condição

5.2.2 Teste de compressão

A Figura 5.12 mostra as curvas de tensão *versus* deformação para as amostras processadas sem e com recozimento subsequente. Algumas curvas exibem um breve estágio inicial de aumento acentuado da tensão e esse efeito é considerado um artefato de teste de compressão. Devido ao tamanho reduzido das amostras, espera-se que as superfícies perpendiculares ao eixo de compressão não sejam completamente paralelas. Portanto, a deformação pode não ser homogênea em deformações inferiores a aproximadamente 2%. Isso não compromete o restante das curvas.

Todas as curvas exibem uma grande tensão de deformação plástica, a uma deformação próxima a 3%, seguida de uma leve perda de resistência. Este efeito é atribuído a alteração no percurso da deformação plástica em relação a deformação durante o processamento por HPT. Como o eixo de compressão era paralelo a direção tangencial do HPT, a deformação durante o teste de compressão teve que ocorrer em uma orientação diferente do plano de cisalhamento do HPT.

Conforme esperado, o material sem recozimento exibe grande resistência a compressão e esse parâmetro de resistência diminui com o aumento do tamanho do grão. A amostra recozida na temperatura de 650°C, foi a única a exibir um estágio de endurecimento por deformação que ocorre em deformações maiores que cerca de 6%. As tensões de escoamentos, a uma deformação de 3% foram de aproximadamente 1630 MPa, 1250 MPa, 900 MPa e 420 MPa para o material sem recozimento e o material recozido a 350°C, 450°C e 650°C, respectivamente.

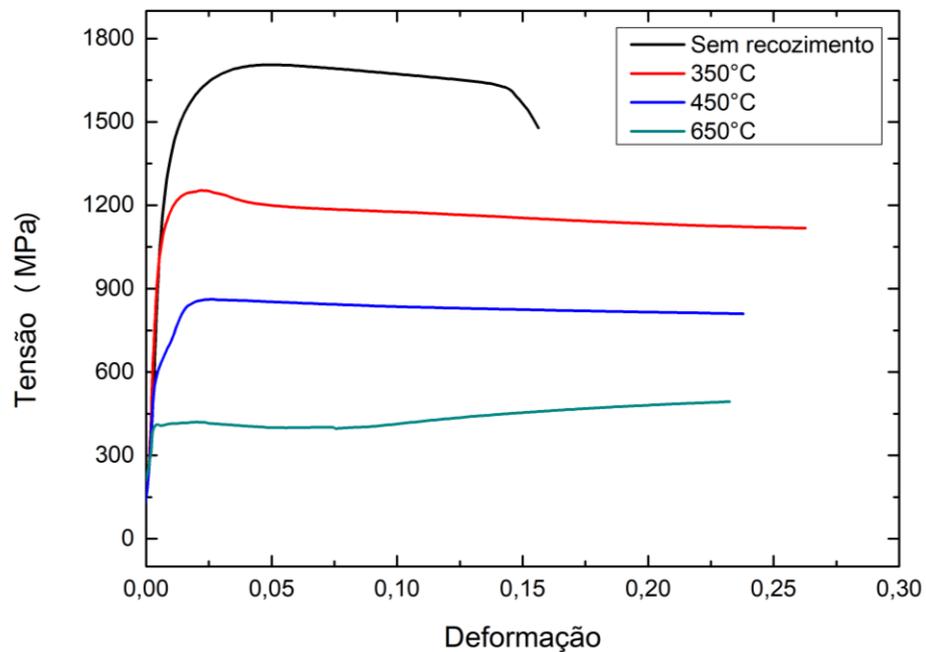


Figura 5.12 - Curvas de tensão x deformação verdadeiras (compressivas) para diferentes condições de processamento do ferro

O material sem recozimento exibiu uma diminuição acentuada da tensão de fluxo, a partir de 0,15 de deformação, o que foi associado à formação de bandas de cisalhamento. As outras amostras exibiram deformação homogênea. As

sensibilidades da taxa de deformação medidas usando testes de “salto” foram de 0,0064, 0,0043, 0,0083 e 0,0143 para o material sem recozimento e os recozidos a 350°C, 450°C e 650°C, respectivamente. Isso sugere um aumento na sensibilidade à taxa de deformação com o aumento do tamanho do grão. O nível de sensibilidade à taxa de deformação está de acordo com os valores observados no Fe e em outros metais CCC (WEI, 2007).

Isso confirma que o refinamento de grãos é uma maneira eficaz de aumentar a resistência do ferro puro e que a deformação plástica pode ser controlada através do controle do tratamento de recozimento após o processamento por deformação plástica severa.

Um efeito adverso do refinamento de grãos abaixo da faixa de 1 μm é a ausência de endurecimento no material. As curvas tensão x deformação não mostram endurecimento da amostra sem recozimento e do material recozido a 350°C e 450°C. Isso compromete a capacidade do material de passar por um alongamento elástico sem falhas.

Na prática, este material não suportaria a expansão necessária para um stent, por exemplo. Por outro lado, o material de grão fino pode suportar grandes cargas elásticas de tração e compressão e pode ser usado em aplicações em que a deformação plástica não é necessária ou não deve ocorrer, como no caso de implantes de suporte de carga. Além disso, a resistência aprimorada permite uma diminuição no tamanho dos implantes sem comprometer sua capacidade de carga.

6. CONCLUSÕES

O ferro puro ARMCO foi processado por torção sob alta pressão e recozido em diferentes temperaturas. As amostras com granulometria ultrafina ($< 1 \mu\text{m}$) foram produzidas e submetidas a testes de corrosão em solução de Hank e mecânicos. Tensões de escoamento superiores a 1GPa foram obtidas em amostras de grão ultrafino. Estes resultados oferecem a possibilidade de produzir implantes de suporte de carga com dimensões menores. A resistência do material segue a relação de Hall-Petch e pode ser controlada pelo recozimento. O encruamento e a sensibilidade à taxa de deformação do ferro de grão ultrafino são desprezíveis.

Amostras com tamanhos de grão ultrafinos exibiram taxas de corrosão muito baixas na solução de Hank e desenvolveram uma camada superficial homogênea de produtos de corrosão. Foi encontrada na superfície de todas as amostras depois de 28 dias de imersão a presença da hidroxiapatita, o que indica que este material é biocompatível. A resistência à corrosão aprimorada e a corrosão uniforme encontradas estão de acordo com a literatura para materiais metálicos processados por SPD, em especial o ferro. O processamento por deformação plástica severa seguida de recozimento pode produzir ferro puro mais resistente com biodegradabilidade mais lenta.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor investigação do ferro puro como material aplicado para dispositivos médicos, algumas propriedades não avaliadas experimentalmente nesta presente pesquisa podem ser averiguadas em trabalhos futuros, como:

- Realizar medidas de impedância ao longo do tempo na solução de Hank para compreender melhor o processo de corrosão que ocorre na interface das amostras;
- Fazer um estudo comparativo entre o material estudado com o aço inoxidável AISI 316 L;
- Testes de tenacidade ao impacto e à fratura;
- Resistência à fadiga;
- Resistência ao desgaste;
- Análise da biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* e
- Análise da bioadesão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, Y. H.; WOOLF, S. K.; FRIEDMAN, R. J. Pre-clinical in vivo evaluation of orthopaedic bioabsorbable devices. **Biomaterials**, v. 21, n. 24, p. 2635–2652, dez. 2000.

BHAT, S. V. **Biomaterials**. 1. ed. New Delhi: Springer Netherlands, 2002.

BRIDGMAN, P. W. On Torsion Combined with Compression. **Journal of Applied Physics**, v. 14, n. 6, p. 273–283, jun. 1943.

CHIQUITO, M. A. **Comparação de desempenho de aços de baixa liga frente à corrosão atmosférica e corrosão eletroquímica**. 2013. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2013.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: Obtenção , caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29–38, 2009.

DAVIS, J. **Handbook of Materials for Medical Devices**. 1. ed. [s.l.] ASM International, 2003.

DESCARTES, S.; DESRAYAUD, C.; RAUCH, E. F. Inhomogeneous microstructural evolution of pure iron during high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 10–11, p. 3666–3675, abr. 2011.

DIETER, G. E. **Mechanical Metallurgy**. London: McGraw-Hill, 1988.

EDALATI, K.; FUJIOKA, T.; HORITA, Z. Evolution of mechanical properties and microstructures with equivalent strain in Pure Fe processed by High Pressure Torsion. **Materials Transactions**, v. 50, n. 1, p. 44–50, jan. 2009.

EDALATI, K.; HORITA, Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. **Materials Science and Engineering A**, v. 652, p. 325–352, 15 jan. 2016.

FERREIRA, M. F. DA S. **Desenvolvimento de um equipamento HPT (High Pressure Torsion) adaptado a uma máquina de ensaio de compressão de 200T**. [s.l.] 2017. 162f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2017.

FRANÇA, L. H. G.; PEREIRA, A. H. Atualização sobre endopróteses vasculares (stents): dos estudos experimentais à prática clínica. **Jornal Vascular Brasileiro**, v. 7, n. 4, p. 351–363, dez. 2008.

FULMER, M. T.; MARTIN, R. I.; BROWN, P. W. Formation of calcium deficient

hydroxyapatite at near-physiological temperature. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 4, p. 299–305, jul. 1992.

GONÇALVES, G. A. DOS S. **Estudo comparativo da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis AISI 304 e 444 em soluções detergentes e sanitizantes da indústria de refrigerantes**. 2011. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

GU, X. et al. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. **Biomaterials**, v. 30, n. 4, p. 484–498, 2009.

HENCH, L. L. Biomaterials. **Science**, v. 208, n. 4446, p. 826–831, 23 maio 1980.

HENCH, L. L.; POLAK, J. M. Third-generation biomedical materials. **Science (New York, N.Y.)**, v. 295, n. 5557, p. 1014–7, 8 fev. 2002.

HERMAWAN, H. et al. Iron-manganese: New class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, v. 51, n. 1, p. 38–45, mar. 2008.

HERMAWAN, H.; MANTOVANI, D. Process of prototyping coronary stents from biodegradable Fe-Mn alloys. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 10, p. 8585–8592, nov. 2013.

HOHENWARTER, A. et al. Technical parameters affecting grain refinement by high pressure torsion. **International Journal of Materials Research**, v. 100, n. 12, p. 1653–1661, dez. 2009.

HOHENWARTER, A.; KAMMERHOFER, C.; PIPPAN, R. The ductile to brittle transition of ultrafine-grained Armco iron: An experimental study. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 17, p. 4805–4812, 2010.

HOHENWARTER, A.; PIPPAN, R. Sample Size and Strain-Rate-Sensitivity Effects on the Homogeneity of High-Pressure Torsion Deformed Disks. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 50, n. 2, p. 601–608, 15 fev. 2019.

IVANISENKO, Y.; VALIEV, R. Z.; FECHT, H. J. Grain boundary statistics in nano-structured iron produced by high pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 390, n. 1–2, p. 159–165, 15 jan. 2005.

JIANG, H. et al. Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu. **Materials Science and Engineering A**, v. 290, n. 1, p. 128–138, 2000.

LANDUCI, M. C. **Caracterização das propriedades mecânicas de biomateriais metálicos**. 2016. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2016.

LÉVESQUE, J. et al. Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 2, p. 284–295, mar. 2008.

LIU, B.; ZHENG, Y. F. Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 3, p. 1407–1420, mar. 2011.

LOUCIF, A. et al. Microstructure and microtexture evolution with aging treatment in an Al–Mg–Si alloy severely deformed by HPT. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 13, p. 4573–4581, 19 jul. 2013.

MARIOT, P. et al. An investigation on the properties of injection-molded pure iron potentially for biodegradable stent application. **Powder Technology**, v. 294, n. 10–11, p. 226–235, 25 abr. 2016.

MAVROPOULOS, E. **A Hidroxiapatita como Removedora de Chumbo**. [s.l.] FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ, 1999.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to corrosion science**. New York, NY: Springer New York, 2010.

MEYERS, M. A. A.; MISHRA, A.; BENSON, D. J. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 4, p. 427–556, maio 2006.

MIYAMOTO, H. Corrosion of ultrafine grained materials by severe plastic deformation, an overview. **Materials Transactions**, v. 57, n. 5, p. 559–572, 2016.

MIYAMOTO, H. et al. Corrosion behavior of severely deformed pure and single-phase materials. **Materials Transactions**, v. 60, n. 7, p. 1243–1255, 2019.

MORAVEJ, M. et al. Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents: Development process and structure-properties relationship. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1726–1735, maio 2010a.

MORAVEJ, M. et al. Electroformed pure iron as a new biomaterial for degradable stents: In vitro degradation and preliminary cell viability studies. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1843–1851, maio 2010b.

MORAVEJ, M.; MANTOVANI, D. Biodegradable Metals for Cardiovascular

Stent Application: Interests and New Opportunities. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 7, p. 4250–4270, 29 jun. 2011.

MUÑOZ, J. A.; HIGUERA, O. F.; CABRERA, J. M. High cycle fatigue of ARMCO iron severely deformed by ECAP. **Materials Science and Engineering: A**, v. 681, p. 85–96, 10 jan. 2017.

NELKEN, N.; SCHNEIDER, P. A. Advances in stent technology and drug-eluting stents. **Surgical Clinics of North America**, v. 84, n. 5, p. 1203–1236, 2004.

NI, S. et al. Strain softening in nanocrystalline Ni-Fe alloy induced by large HPT revolutions. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 13–14, p. 4807–4811, 25 maio 2011.

OBAYI, C. S. et al. Influence of cross-rolling on the micro-texture and biodegradation of pure iron as biodegradable material for medical implants. **Acta Biomaterialia**, v. 17, p. 68–77, abr. 2015.

PEUSTER, M. et al. A novel approach to temporary stenting: Degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal - Results 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits. **Heart**, v. 86, n. 5, p. 563–569, 2001.

PEUSTER, M. et al. Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. **Biomaterials**, v. 27, n. 28, p. 4955–4962, out. 2006.

QIAO, X. G. et al. Hardening mechanism of commercially pure Mg processed by high pressure torsion at room temperature. **Materials Science and Engineering A**, v. 619, p. 95–106, 1 dez. 2014.

RALSTON, K. D.; BIRBILIS, N.; DAVIES, C. H. J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals. **Scripta Materialia**, v. 63, n. 12, p. 1201–1204, dez. 2010.

REED-HILL, R. E. et al. **Princípios de Metalurgia Física**. 2. ed. [s.l.] Guanabara Koogan S.A, 1982.

RODRIGUES, L. B. Aplicações de biomateriais em ortopedia. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 9, n. 2, 4 out. 2013.

SAKAI, G.; HORITA, Z.; LANGDON, T. G. Grain refinement and superplasticity in an aluminum alloy processed by high-pressure torsion. **Materials Science and Engineering A**, v. 393, n. 1–2, p. 344–351, 25 fev. 2005.

SANTOS, M. L. et al. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando

precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30, n. 3, p. 29–35, set. 2005.

SCHINHAMMER, M. et al. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 5, p. 1705–1713, maio 2010.

VALIEV, R. .; ISLAMGALIEV, R. .; ALEXANDROV, I. . Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. **Progress in Materials Science**, v. 45, n. 2, p. 103–189, mar. 2000.

VALIEV, R. Z. et al. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 5–8, 2002.

VALIEV, R. Z.; LANGDON, T. G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 7, p. 881–981, set. 2006.

WAKSMAN, R. **Update on bioabsorbable stents: From bench to clinical** **Journal of Interventional Cardiology** Blackwell Publishing, Inc, , 2006.

WAKSMAN, R. et al. Short-term effects of biocorrosible iron stents in porcine coronary arteries. **Journal of Interventional Cardiology**, v. 21, n. 1, p. 15–20, fev. 2008.

WEI, Q. Strain rate effects in the ultrafine grain and nanocrystalline regimes— influence on some constitutive responses. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 5, p. 1709–1727, 1 mar. 2007.

WETSCHER, F. et al. Structural refinement of low alloyed steels during severe plastic deformation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 387–389, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 809–816, dez. 2004.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

YURKOVA, A. I.; MILMAN, Y. V.; BYAKOVA, A. V. Structure and mechanical properties of iron subjected to surface severe plastic deformation by attrition: II. Mechanical properties of nano- and submicrocrystalline iron. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2010, n. 4, p. 258–263, 18 abr. 2010a.

YURKOVA, A. I.; MILMAN, Y. V.; BYAKOVA, A. V. Structure and mechanical properties of iron subjected to surface severe plastic deformation by friction: I. Structure formation. **Russian Metallurgy (Metally)**, v. 2010, n. 4, p. 249–257, 18 abr. 2010b.

ZHANG, E.; CHEN, H.; SHEN, F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 21, n. 7, p. 2151–2163, jul. 2010.

ZHILYAEV, A. P. et al. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion. **Acta Materialia**, v. 51, n. 3, p. 753–765, 7 fev. 2003.

ZHILYAEV, A. P.; LANGDON, T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. **Progress in Materials Science**, v. 53, n. 6, p. 893–979, ago. 2008.

ZHILYAEV, A. P.; MCNELLEY, T. R.; LANGDON, T. G. Evolution of microstructure and microtexture in fcc metals during high-pressure torsion. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 5, p. 1517–1528, mar. 2007.

ZHU, S. et al. Biocompatibility of Fe-O films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 10–11, p. 1523–1529, fev. 2009a.

ZHU, S. et al. Biocompatibility of pure iron: In vitro assessment of degradation kinetics and cytotoxicity on endothelial cells. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 5, p. 1589–1592, 1 jun. 2009b.

ZHU, Y. T. T.; LANGDON, T. G. G. The fundamentals of nanostructured materials processed by severe plastic deformation. **JOM**, v. 56, n. 10, p. 58–63, out. 2004.

Biomaterials Market Overview:. Allied Market research. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/biomaterials-market>>. Acesso em 18 de Fevereiro de 2020.