

ANÁLISE DAS PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO DE ALTO NITROGÊNIO ISO 5832-9

Celso Riyoitsi Sokei¹
Eduardo Burihan Faria¹
Ruis Camargo Tokimatsu¹
Itamar Ferreira²

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre a análise das partículas de segunda fase num aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio especificado como ISO 5832-9, utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. Análises metalográficas através da microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão através da análise de amostras atacadas eletroliticamente com HNO₃, análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X mostram a presença das partículas de segunda fase, e entre estas estão as fases intermetálicas conhecidas como a fase Z, que é um nitreto complexo de cromo-nióbio, a fase de Laves, a fase Sigma, os nitretos de cromo e de nióbio, e a fase Qui, e o aparecimento destas fases dependem da temperatura e do tempo de envelhecimento.

Palavras-Chave: Envelhecimento, Microscopia eletrônica, Fases intermetálicas, Difração de raios-X e EDS.

Abstract

This work presents a study on the analysis of the second phase particles in the austenitic stainless steel of high nitrogen specified as ISO 5832-9 used in the production of orthopedic implant. Metallographical observations through the optical and scanning electron microscopy of samples attacked electrolytic with HNO₃, analysis of energy-dispersive spectroscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy shows the presence of particles of second phases, as well-known as intermetallic phases as the Z phase that is a complex nitride of chromium-niobium, the Laves phase, the sigma phase, the nitride of chromium and of niobium, and the Chi phase. The presence of these phases depends on the temperature and of the aging time.

Key-Words : Aging, electron microscopy, intermetallic phases, X-ray diffraction, EDS

*VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, 23 a 25/novembro/2004, São Paulo-SP

¹Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Departamento de Engenharia Mecânica, UNESP, C.P. 31, Ilha Solteira(SP), Brasil – E-mail: celso@dem.feis.unesp.br

²Faculdade de Engenharia Mecânica, DEMA - UNICAMP, C.E.P. 13083-970, Campinas (SP), Brasil
"As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade dos autores"

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos ligados ao nitrogênio são materiais estruturais importantes utilizados em reatores nucleares, como vaso de pressão, trocadores de calor, mecanismo de transferência de fluídos etc. (Sundararaman et al., 1996).

Os aços inoxidáveis austeníticos são utilizados a mais de meio século como material de implante ortopédico para fixação de fraturas e substituição de juntas (Padilha & Guedes, 1994). Atualmente o tipo de aço inoxidável austenítico mais utilizado como prótese ortopédica é o AISI 316L, no entanto, este aço é recomendado, preferencialmente, para uso em próteses temporários, embora, uma pequena porcentagem de implantes permanentes são fabricados com este material. O aço inoxidável AISI 316L é suscetível à corrosão localizada quando em contato com fluido corpóreo, motivo pelo qual seu uso é indicado principalmente para aplicações temporários (Taira & Lautenschlager, 1992).

Em 1990, na Europa, começou a ser estudada uma nova classe de aços inoxidáveis austeníticos com baixo teor de carbono e elevado teor de nitrogênio, até que em 1992 estes aços foram classificados como ISO 5832-9, pela *International Organization for Standardization*, como uma alternativa para substituir o 316L. Algumas vantagens desse novo aço, já foram apontadas por alguns pesquisadores, em especial sua maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão por pite e sob fadiga, comprovada por Giordani (2001), que estudou esta liga na condição de solubilizada na temperatura de 1030°C e Guimarães (2002), que estudou o comportamento mecânico e de corrosão deste aço quando submetido a tratamentos térmicos em diversas temperaturas quando comparadas com a temperatura de solubilização.

Os materiais empregados na fabricação de implantes ortopédicos devem possuir alguns requisitos essenciais como: biocompatibilidade, resistência à corrosão no ambiente hospedeiro, biofuncionalidade, propriedades mecânicas adequadas a sua funcionalidade e um preço compatível com a realidade brasileira (Ramires et al., 1996).

Os implantes ortopédicos podem ser divididos em duas categorias: implantes temporários de fixação de fraturas e implantes permanentes de substituição de partes do esqueleto humano. No implante temporário, espera-se resistência mecânica suficiente para substituir temporariamente o papel desempenhado pelo osso em determinado segmento do aparelho locomotor, aliados a composições que não promovam reações indesejáveis no organismo, até que o osso esteja totalmente restabelecido. Exemplos clássicos de um implante temporário que podem ser citados são as placas de fixação para ossos fraturados, os pinos e os parafusos. No implante permanente, ou seja, no caso de substituição de articulações, tem-se um desafio adicional: suportar contínuos movimentos e transmitir carga, que é o caso de próteses de joelho, quadril e cotovelo (Chohfi et al., 1997; Fraker & Ruff, 1977).

As propriedades físicas e mecânicas que devem ser consideradas são: dureza, tração, fadiga, tenacidade à fratura, abrasão, estabilidade dimensional, propriedades viscoelásticas e permeabilidade a fluídos (Ratner, 1996; Zavaglia, 1993).

A presença de um material estranho no corpo humano pode acarretar reações localizadas ou sistêmicas, e os principais efeitos sistêmicos são: carcinogênicos, metabólico, imunológico e bacteriológico (Zavaglia, 1993).

Örnhagen et al. (1996) estudou dois tipos de aços inoxidáveis austeníticos com alto e baixo teor de nitrogênio compatível com o ISO 5832-9 e observou que a diferença na resistência à corrosão entre as duas ligas não foram significativas, mas a resistência mecânica foi mais elevada para o de maior teor de nitrogênio e a tenacidade foi maior para o aço de menor teor de nitrogênio. Além disso ele estudou a influência da temperatura e do tempo de envelhecimento com a tenacidade à fratura e verificou que a fragilidade ocorreu na temperatura de 800°C, e através de análises no microscópio eletrônico de transmissão por padrão de difração eletrônica observou a presença da fase Z no material solubilizado e da fase χ no material envelhecido a 800°C durante 4 horas. A composição química da fase Z obtida por análise de EDX corresponde ao seguinte aproximação em porcentagens atômicas de elementos metálicos; 8% Fe, 36% Cr, 50% Nb, e 6% Mo. A queda na tenacidade ocorre pela presença da fase χ , que após um certo tempo no equilíbrio se transforma na fase σ .

Segundo Padilha (1994), em alguns aços inoxidáveis 316 a fase σ já foi encontrada com a seguinte composição em peso 55% Fe, 29% Cr, 11% Mo e 5% Ni, e a sua cinética de precipitação é bastante lenta e nucleando-se sempre incoerentemente com a matriz em locais de alta energia, como em contornos triplos de grão, contornos de grãos e contornos de maclas.

Machado (1999), estudou quatro tipos de aços inoxidáveis e entre estes estava o aço inoxidável austenítico de baixo teor de carbono e alto teor de nitrogênio. Notou-se que após o envelhecimento ocorreu a precipitação de Cr_2N e em seguida a precipitação da fase sigma. A ocorrência de fase sigma nos contornos de grão e no interior dos grãos austeníticos é explicada pelo empobrecimento localizado em nitrogênio devido à ocorrência de precipitação de nitretos de cromo de maneira contínua. Nessas regiões não foi observada a formação de ferrita. O nitrogênio em solução sólida inibe a formação de fase sigma. A precipitação de nitretos de cromo propicia a precipitação de sigma, pois ocorre uma diminuição dos teores de nitrogênio da matriz. Por outro lado, pode-se questionar que a precipitação de nitretos de cromo também empobrece a matriz em cromo, que é um elemento formador de sigma. No entanto, o empobrecimento em cromo é muito menos significativo do que o empobrecimento em nitrogênio.

Segundo Lee et al. (2004), a seqüência de precipitação foi Cr_2N no contorno de grão em Cr_2N celular e finalmente sigma com o tempo de envelhecimento. Os mecanismos citados por Lee são: i) precipitação de carbonetos na matriz, transformação de fase de gama para alfa e nucleação da fase sigma em alfa. ii) a fase sigma se forma diretamente de gama após a precipitação do carboneto M_{23}C_6 . iii) aço inoxidável com $(\text{Cr} + \text{Ni}) > 47\%$ em peso a precipitação de alfa precede a formação de sigma enquanto que para conteúdos menores que 47% , a fase sigma precipita diretamente de gama, e parcialmente do M_{23}C_6 .

A fase sigma também não dissolve carbono e nitrogênio, os quais apresenta maior solubilidade na austenita do que na ferrita. Elementos que não se dissolvem em sigma atrasam a sua formação, sendo sua ocorrência precedida

pela formação de fases ricas nesses elementos, tais como carbonetos e nitretos (Machado, 1999).

Giordani (2001), desenvolveu um trabalho com o aço ISO 5832-9 na condição solubilizado a 1030°C por 1 hora, e o ASTM F 138 na mesma condição, concluindo que o ISO 5832-9 apresentou resistência mecânica bem superior ao ASTM F 138. Isto foi atribuído à combinação do nitrogênio e nióbio em solução sólida intersticial, ao endurecimento pela precipitação da fase Z e ao endurecimento por refino de grão também influenciado pelas partículas de precipitado da fase Z, que ancoram o crescimento do grão durante o processo de recristalização. Usando técnica de dissolução preferencial de fase, os precipitados foram analisados por difração de raios-X, onde só a fase Z apareceu nesta condição. Análises através do EDS apresentaram a seguinte composição média em peso 63,37% Nb, 29,83% Cr, 6,68% Fe e 1,2% Al.

A fase de Laves forma-se nos aços inoxidáveis austeníticos com teores de Mo superiores a 2%, após longos tratamentos térmicos de envelhecimento. A estrutura atômica da fase de Laves hexagonal, com os seguintes parâmetro de rede: $a = 4,73 \text{ \AA}$ e $c = 7,72 - 7,85 \text{ \AA}$ (Padilha & Guedes, 1994; Machado, 1999).

A fase de Laves mais comum nos aços inoxidáveis austeníticos é do tipo $C_{14}(MgZn_2)$, apresentando as seguintes estequiometria: Fe_2Mo , Fe_2Ti e Fe_2Nb . Outros dois tipos de fase de Laves existentes são $C_{15}(Cu_2Mg)$ e $C_{136}(MgNi_2)$.

A fase de Laves não provoca o endurecimento por precipitação, único efeito benéfico causado por esta fase ao material, ela causa queda da ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti, e Nb. Uma outra característica apresentada por Laves é a capacidade de dissolver C.

A composição da fase χ , que possui estrutura cúbica, é dada por $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$. A ocorrência desta fase está ligada a teores de Mo superiores a 3% no sistema Fe-Cr-Ni (Machado, 1999). Sua presença também já foi verificada no sistema Fe-Cr-Ni-Ti, onde foi encontrada com composição $Fe_{35}Cr_{13}Ni_3Ti_7$. Ainda que tenha uma composição muito próxima da fase sigma, difere-se desta por ser capaz de dissolver carbono, além poder ser coerente com a matriz (Padilha & Guedes, 1994). A presença do nitrogênio influencia a cinética de precipitação da fase qui atrasando sua formação (Machado, 1999).

Nos aços inoxidáveis austeníticos pode ocorrer precipitação de nitretos e de carbonetos, no estado sólido, em temperaturas abaixo de 1100°C, pois as solubilidades do nitrogênio e do carbono caem sensivelmente abaixo desta temperatura (Machado, 1995). Por outro lado, abaixo de 500°C a precipitação de nitretos e de carbonetos ocorre de maneira muito lenta. A formação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos é mais lenta quando comparado aos aços inoxidáveis duplex. O limite inferior de temperaturas para ocorrência de precipitação de fases intermetálicas está em torno de 600°C. Na verdade, abaixo dessa temperatura a cinética de precipitação pode ser bastante lenta (Padilha & Guedes, 1994; Machado, 1999).

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho é o aço inoxidável austenítico de alto teor de nitrogênio especificado como ISO 5832-9. Este aço foi fornecido pela Baumer S/A na condição de solubilizada a 1030°C por 1 hora, na forma de barras de 15,87mm, cuja composição está apresentada na Tabela 1, que utiliza este material para confecção de próteses ortopédicas, conformadas por forjamento a quente, após a solubilização. O material fornecido pela Baumer foi produzido pela Villares Metals S/A que produziu, até o momento da entrega do material a Baumer, duas corridas deste aço, utilizando um forno de fusão por indução a vácuo, num processo conhecido como V.I.M (*Vacuum Induction Melting*).

A porcentagem de nitrogênio desejada a neste material foi atingida pelo processo de refusão a vácuo sob escória eletrocondutora (ESR). Obtendo-se um lingote cilíndrico de 2 toneladas, com diâmetro de 15 polegadas e altura de 1,5 metro.

Em seguida foi realizado o tratamento de solubilização. A temperatura de solubilização foi determinada experimentalmente, e as temperaturas utilizadas inicialmente foram 950, 1000, 1050, 1100 e 1150°C durante 30 minutos, 1, 2 e 5 horas, totalizando 20 condições. A temperatura escolhida para solubilização deste aço foi de 1030°C, durante 1 hora. Estas barras sofreram deformação na direção axial de 20%, e em seguida confeccionados corpos de provas (CDPs) retangulares, que em seguida foram envelhecidas em temperaturas de 600, 700, 800 e 900°C em tempos de 1, 4 e 24 horas, para simular o processo de fabricação de próteses em diversas temperaturas e tempos de envelhecimento. Após o envelhecimento, os CDPs foram cortados, embutidos polidos e submetidos ao ataque eletrolíticos de HNO₃, para em seguida serem analisados pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise semiquantitativa por EDS. Corpos de provas retiradas da seção transversal foram preparados por lixamento, seguido pelo polimento mecânico para análise de difração de raios-X. Além disso, corpos de provas na forma de discos com espessuras de 100 µm foram preparados no Tenupol-3 da marca Struers para serem analisados no microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips, modelo CM 120 com tensão de aceleração de 120kV.

Tabela 1. Resultado da análise química do aço inoxidável 5832-9, mostrando os limites estabelecidos pela norma ISO 5832-9, e a comparação dos valores do certificado de qualidade emitido pelas Indústrias Villares S/A com o obtido pelo CCDM.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA (% PESO)	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Nb	S	P	Cu	N	Fe
ISO-MÍNIMA	-	-	2,0	9,0	19,5	2,0	0,25	-	-	-	0,25	resta nte
ISO-MÁXIMA	0,08	0,75	4,25	11,0	22,0	3,0	0,80	0,010	0,025	0,25	0,5	resta nte
CERTIFICADO VILLARES	0,017	0,16	3,62	10,6	21,06	2,44	0,42	0,0018	0,013	0,06	0,370	resta nte
ANÁLISE CCDM	0,032	0,03	3,83	11,0	22,60	2,41	0,42	0,0026	0,023	0,05	0,291	resta nte

As análises foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Jeol JXA-840 A, e a análise por EDS foram realizadas num sistema de microsonda da marca Noran Instruments, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura no Laboratório de Análise e Caracterização de Materiais do DEMA-FEM-UNICAMP.

A difração de Raios-X foi realizada no Difratorômetro de Raios-X Philips modelo 1710 do laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Física da UNICAMP.

A preparação e a análise no microscópio eletrônico de transmissão foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMA/UFSCar.

RESULTADOS

Os resultados dos ensaios metalográficos são mostrados nas figuras 1, 2, 3 e 4 que exibem as fotomicrografias do aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecidas durante 1 hora, 4 e 24 horas nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C e atacadas com o reativo de HNO₃ obtidas no MEV.

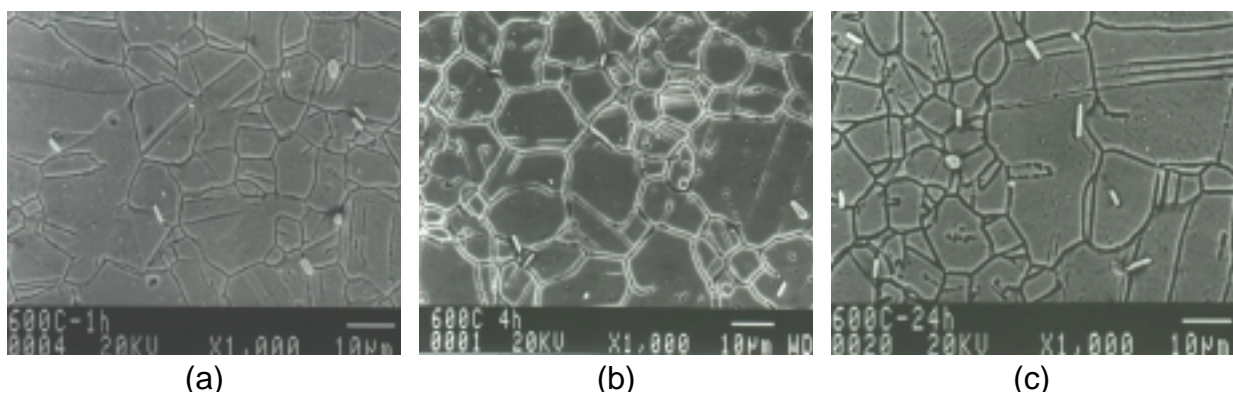


Figura 1. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável ISO 5832-9, solubilizado a 1030°C durante 1 hora, resfriada em água e envelhecida a 600°C, durante 1 hora, 4 e 24 horas. Ataque eletrolítico HNO₃.

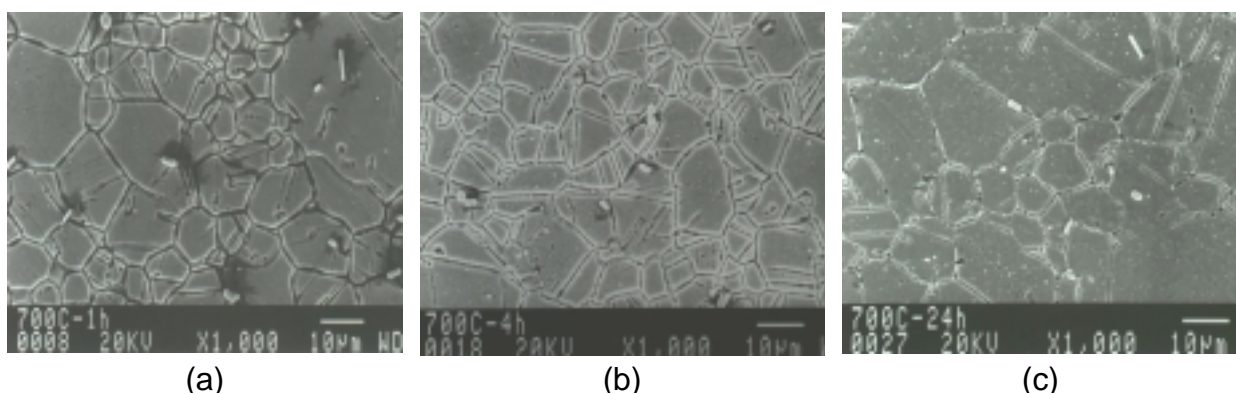


Figura 2. Micrografia obtida por microscopia óptica e eletrônica do aço inoxidável ISO 5832-9, solubilizado a 1030°C durante 1 hora, resfriada em água e envelhecida a 700°C, durante 1 hora, 4 e 24 horas. Ataque eletrolítico HNO₃.

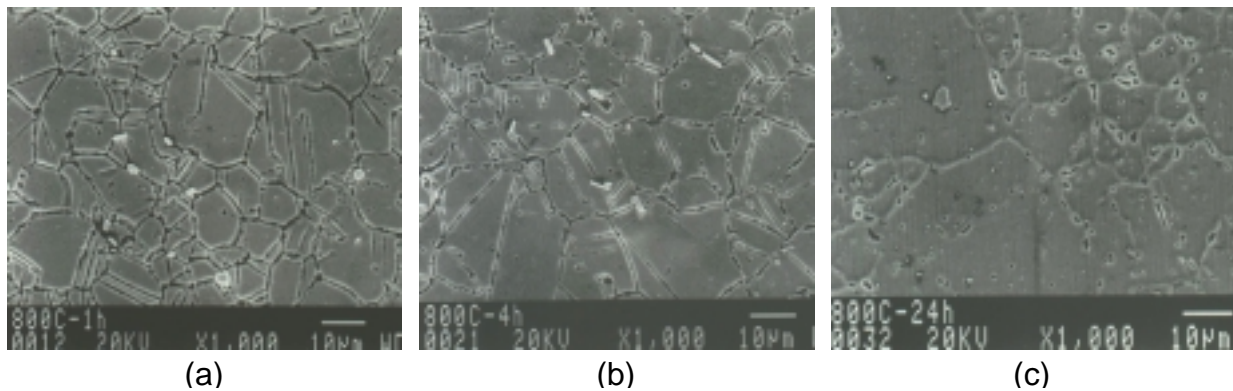


Figura 3. Micrografia obtida por microscopia óptica e eletrônica do aço inoxidável ISO 5832-9, solubilizado a 1030°C durante 1 hora, resfriada em água e envelhecida a 800°C, durante 1 hora, 4 e 24 horas. Ataque eletrolítico HNO₃.

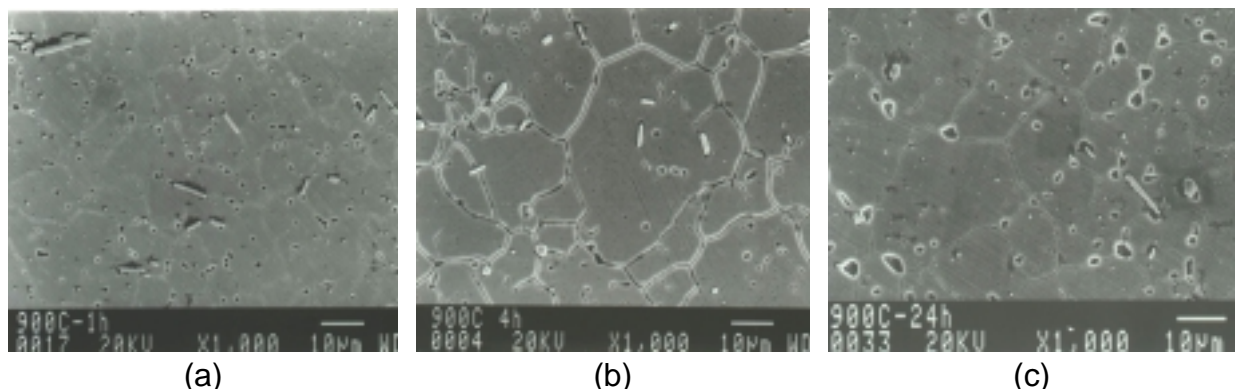


Figura 4. Micrografia obtida por microscopia óptica e eletrônica do aço inoxidável ISO 5832-9, solubilizado a 1030°C durante 1 hora, resfriada em água e envelhecida a 900°C, durante 1 hora, 4 e 24 horas. Ataque eletrolítico HNO₃.

Microanálises pontuais (entre 1 a 2µm²) por energia dispersiva (EDS) foram realizados nas partículas das Figuras 1 a 4. Estas revelaram que as partículas eram compostas pelos seguintes elementos (% em peso), conforme mostra a Tabela 2.

As Figuras 5 a 10 mostram os resultados obtidos das amostras de aço inoxidável ISO 5832-9, através dos ensaios de difração de raios-X nas condições de envelhecidas a 600, 700, 800 e 900°C durante 1 hora, 4 e 24 horas.

As Figuras 11 e 12 mostram os resultados obtidos da análise no microscópio eletrônico de transmissão.

Tabela 2. Resultados da Análise por EDS mostrando os valores médios da porcentagem em peso (%P) e o desvio padrão (DP) e as correspondentes fases, em função da temperatura e tempo do envelhecimento.

T (°C)	t (h)	Fase	Fe		Cr		Ni		Mo		Si		Nb	
			%P	DP	%P	DP	%	DP	%	DP	%	DP	%P	DP
600	1	Z	9,0	0,4	32,	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,	0,7
600	4	Z	15,	4,0	31,	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,	4,1
600	24	Z	9,1	0,2	32,	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	58,	0,7
700	1	Z	10,	2,2	32,	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,	2,0
700	4	Z	9,9	0,2	33,	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	50,	0,8
700	24	Z	9,1	0,1	31,	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	58,	0,9
700	24	σ	58,	1,0	26,	2,5	7,5	0,6	6,7	0,9	0,2	0,0	0,3	0,1
800	1	Z	10,	1,8	32,	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	57,	2,6
800	4	Z	10,	1,1	33,	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	55,	1,7
800	4	σ	54,	0,2	32,	0,3	5,4	0,9	6,3	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
800	24	Z	10,	1,0	32,	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	54,	1,3
800	24	σ	52,	2,0	34,	3,6	4,4	0,4	5,9	0,8	0,9	0,1	1,6	0,1
900	1	Z	9,9	0,5	33,	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	58,	0,7
900	4	Z	9,0	0,5	34,	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,	1,4
900	4	σ	56,	0,4	25,	0,7	7,9	1,6	2,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
900	24	Z	10,	1,3	33,	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	55,	2,0
900	24	σ	53,	3,6	34,	1,8	4,6	0,6	7,1	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0
	Média	Z	10,	1,6	32,	0,7	-	-	-	-	-	-	56,	1,6
	Média	σ	55,	1,4	30,	1,8	6,0	0,8	5,6	0,2	-	-	-	-

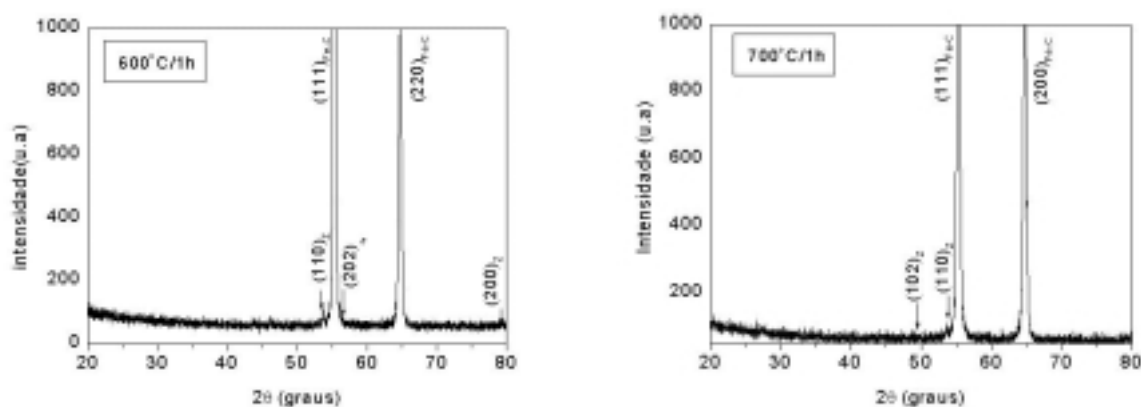


Figura 5. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 600°C e 700°C durante 1 hora.

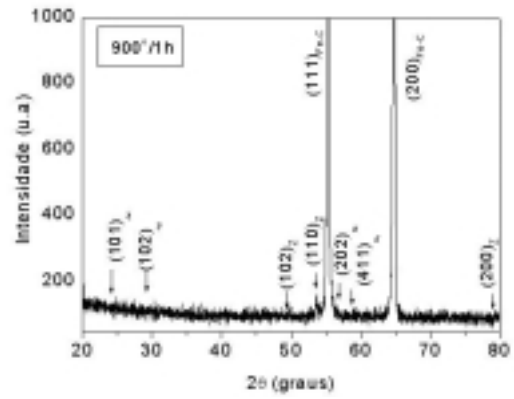
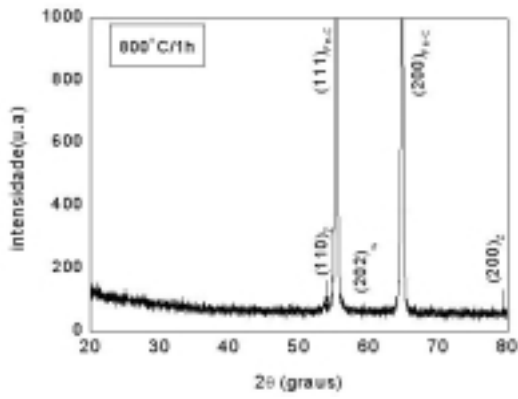


Figura 6. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 800°C e 900°C durante 1 hora.

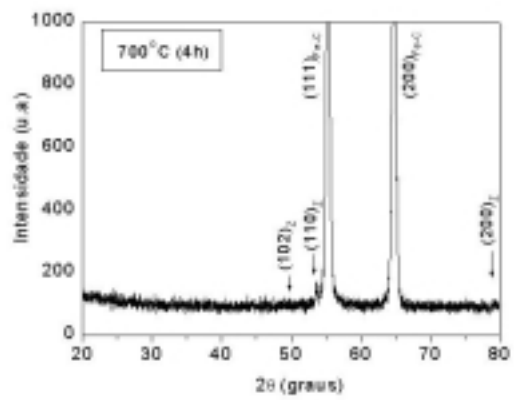
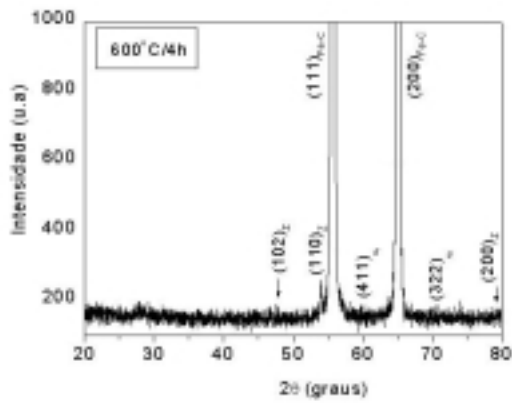


Figura 7. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 600°C e 700°C durante 4 horas.

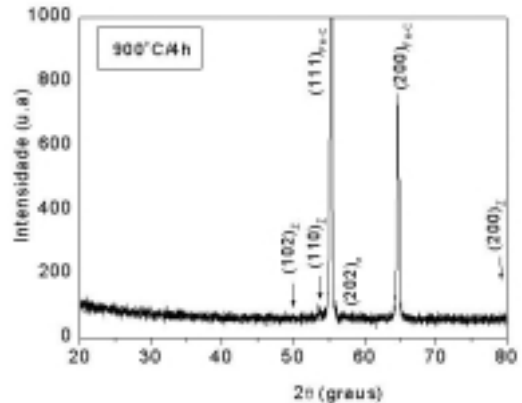
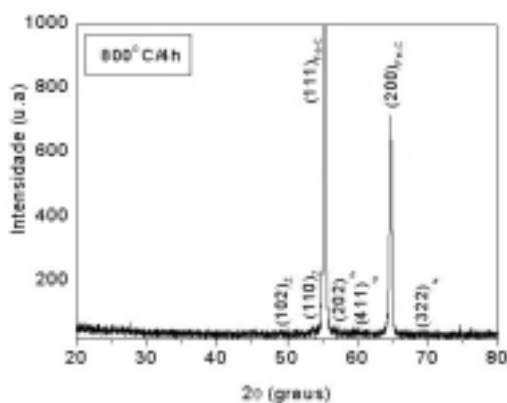


Figura 8. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 800°C e 900°C durante 4 horas.

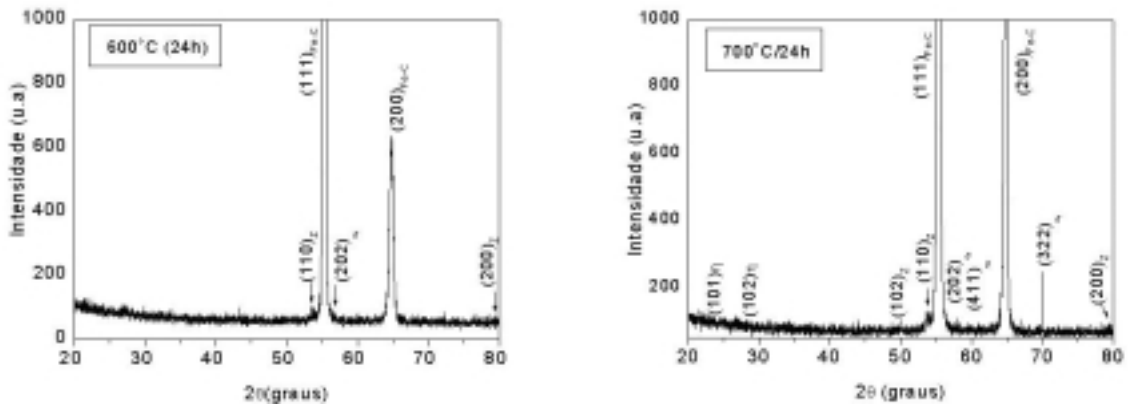


Figura 9. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 600°C e 700°C durante 24 horas.

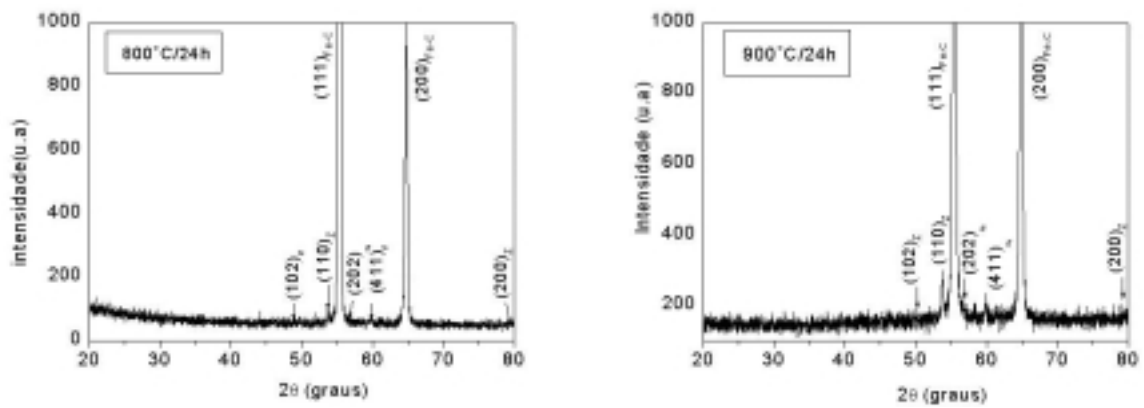


Figura 10. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecida a 800°C e 900°C durante 24 horas.

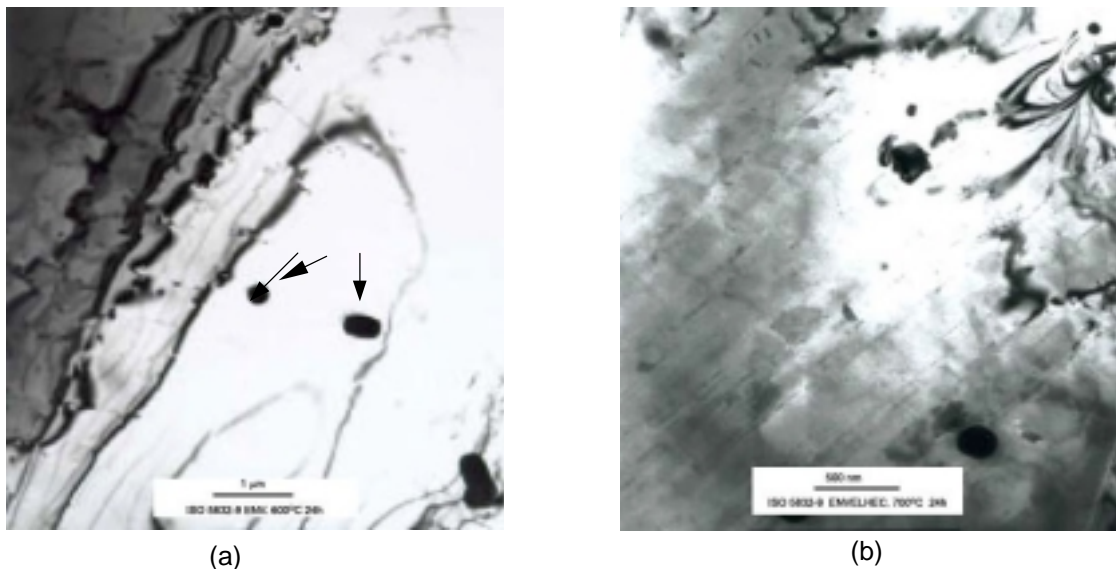


Figura 11. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecidas a 800°C e a 900°C durante 4 horas. Em (a) observa-se a fase Z e em (b) a fase Qui.

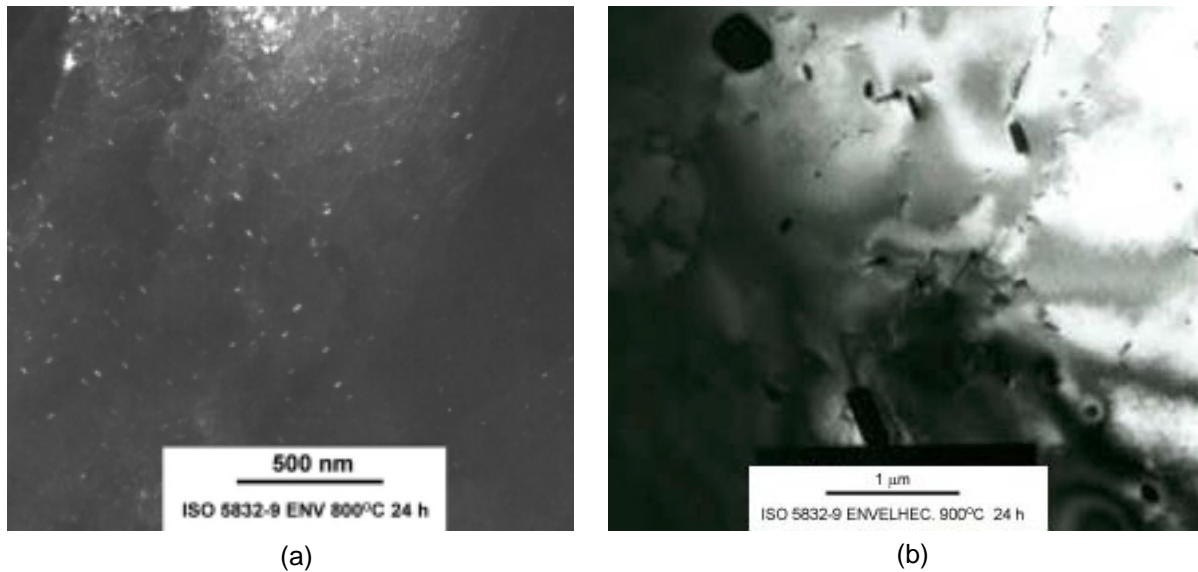


Figura 12. Resultado obtido através do ensaio de Raios – X do Aço inoxidável ISO 5832-9, envelhecidas a 800°C e a 900°C durante 24 horas. Em (a) tem-se NbN na forma de bastonetes e em (b) o Cr₂N .

DISCUSSÃO

Através da análise por EDS verificou a presença da fase Z em todas as temperaturas e tempos de envelhecimento com composição média em peso 56,36%Nb 32,78%Cr 10,72%Fe, além disso foram constatada também a presença da fase sigma a partir da temperatura de 700°C em tempo de envelhecimento de 24 horas, e nas temperaturas de 800°C e 900°C em tempos de 4 e 24 horas com composição média em peso 55,15%Fe 30,88%Cr 6,0%Ni 5,67%Mo.

Através do ensaio de difração de raios-X foram detectados a presença de precipitados, que não apareceram nos exames por microscopia óptica, eletrônica de varredura e EDS nas temperaturas de ensaios de 600 a 900°C durante 1 hora e temperaturas de 600 a 900°C durante 4 e 24 horas. A fase sigma só não apareceu na temperatura de 700°C durante 1 e 4 horas. Na análise por EDS na temperatura de 600°C e 800°C durante 1 hora de envelhecimento a fase sigma até então não tinha sido detectado. A fase de Laves (η) não tinha sido detectado em nenhuma temperatura de envelhecimento, apareceu nas temperaturas de 700°C durante 24 horas e 900°C durante 1 hora de envelhecimento, isto porque as dimensões tanto da fase sigma como da fase de Laves eram tão pequenos que não puderam ser analisados pelo feixe eletrônico, que estava incorporando parte da matriz na sua análise, mascarando portanto o resultado da análise.

A análise no MET foram realizadas somente em tempos de 24 horas, pois nestas temperaturas foram constatadas em trabalhos anteriores uma queda acentuada na tenacidade, principalmente nas temperaturas de 700, 800 e 900°C. Através da análise no MET em amostras envelhecidas entre 600°C e 900°C durante 24 horas,

observou-se que a fase Z estava presente em todas as temperaturas de envelhecimento. O nitreto de nióbio (NbN) foi observado nas temperaturas de 600°C, 800°C e a 900°C. A fase Qui foram observados na temperatura de 700°C a 900°C e nitreto de cromo (Cr₂N) somente foram observados na temperatura de 900°C. Estes resultados concordam parcialmente com os obtidos por Örnhagen et al. (1996), onde observados a presença da fase Z e da fase Qui.

Neste trabalho não foi detectado a presença de carbonetos como ocorreu no trabalho de Machado (1999), e a composição química da fase Z diferiu do trabalho de Giordani(2001), que analisou a fase Z sem a interferência da matriz.

CONCLUSÕES

As conclusões que podem ser tiradas deste trabalho são:

1. A fase Z apareceu em todas as temperaturas e tempos de envelhecimento, mas a fase sigma não foi tão fácil de localizar. Para o tempo de envelhecimento de 1 hora a fase sigma não foi localizada a 600°C, 700°C e 800°C, através da microscopia óptica, pelo MEV e pelo EDS, mas em outras temperaturas e tempos de envelhecimento foi facilmente detectada a sua presença, tendo maiores porcentagens a 900 e 800°C durante 24 horas. No tempo de envelhecimento de 4 horas a 700°C também não foi possível identificar a fase sigma, nem usando a difração de raios-X. Através da difração de raios-X as fases sigma puderam ser identificadas nas temperaturas de 600°C.
2. Para o tempo de envelhecimento de 24 horas foi possível observar a partir de 700°C, e a maior taxa de precipitados ocorreu para a temperatura de 800°C. A precipitação de fase sigma, nos aços inoxidáveis austeníticos, ocorre em regiões de elevada energia, como pontos triplos e junto aos carbonetos e nitretos, pois a fase sigma apresenta dificuldade de nucleação. Quanto menor o tamanho de grão maior a tendência à formação de sigma, pois a etapa crítica é a nucleação. A fase sigma forma-se mais facilmente em contornos de grão e interfaces de alta energia.
3. . Pela análise por EDS, os precipitados que apareceram com ataque de reativos de HNO₃ foram analisados , e em todas as temperaturas analisadas a fase Z esteve presente (Tabela 3), já a fase σ , foi detectado nas temperaturas de 700°C somente no tempo de envelhecimento de 24 horas. Na temperatura de 800°C, a fase σ apareceu a partir do tempo de envelhecimento de 4 horas. Na temperatura de 900°C, a fase σ pode ser detectado em todos os tempos de envelhecimentos, aumentando a sua densidade com o aumento do tempo de envelhecimento. A fase σ , cuja composição média em peso é de: 55,15%Fe 30,88%Cr 6,0%Ni 5,67%Mo, e a fase Z apresentou uma composição média em peso de : 56,36%Nb 32,78%Cr 10,72%Fe.

4. Através da difração de raios-X, os precipitados que não apareceram nos exames por microscopia óptica, eletrônica de varredura e EDS nas temperaturas de ensaios de 600 a 900°C durante 1 hora e temperaturas de 600 a 900°C durante 4 e 24 horas puderam ser identificados. A fase sigma apareceu na temperatura de 600°C em todos os tempos de envelhecimento, na temperatura de 800°C durante 1 hora só foi detectado através da difração de raios-X. A fase de Laves (η) não havia sido detectado em nenhuma temperatura e puderam ser identificados nas temperaturas de 700°C durante 24 horas e 900°C durante 1 hora de envelhecimento.
5. Os Nitretos de Cr e Nb observados no MET são muito importante no aumento da resistência mecânica, visto que eles funcionarão como bloqueadores aos movimentos das discordâncias, por outro lado, precipitados como a fase σ , a fase Qui e a fase Z, que retiram o cromo da matriz diminuindo a resistência à corrosão e a resistência mecânica do aço ISO5832-9.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM F 138–86; Standard specification for stainless steel bar and wire for surgical implants (Special Quality). Philadelphia, 3 p., 1986.
- 2.CHOHFI, M. et al. Prótese metal/metal: uma tendência? **Revista Brasileira de Ortopedia**, v.32, n.10, p.760-766, 1997.
- 3.FRAKER, A.C., RUFF, A.W. Metallic surgical implants: state of art. **Journal of Metals**, p.22-28, 1977.
- 4.GIORDANI, E. J., **Propriedades e Mecanismos de Nucleação de Trincas por Fadiga em Meio Neutro e Meio Fisiológico Artificial de Dois Aços Inoxidáveis Austeníticos Utilizados como Biomateriais**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas; 2001, 300p. Tese (Doutorado).
- 5.GUIMARÃES, Vagner Alves. **Influência da Microestrutura sobre as Propriedades Mecânicas e Resistência à Corrosão de um Aço Inoxidável ISO 5832-9 - Utilizado na Fabricação de Implantes Ortopédicos**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas; 2002, 296p. Tese (Doutorado).
- 6.INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, Geneva. ISO 5832-9; Implants for surgery – Metallic materials. Part 9: **Wrought high nitrogen stainless steel**. Geneva, 7 p., 1992.
- 7.LEE, T. , OH, C., LEE, C. G., KIM, S., TAKAKI, S. P Precipitation of σ -phase in high-nitrogen austenitic 18Cr-18Mn-2Mo-0,9N stainless steel during isothermal aging. **Scripta Materialia** v.50, p. 1325-1328, 2004.

8. MACHADO, I. F. **Reações de precipitação no estado sólido em um aço 25%Cr-5,5%Ni contendo 0,87% de nitrogênio.** São Paulo, 1995. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica Universidade de São Paulo.
9. MACHADO, I. F. **Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (dúplex) contendo altos teores de nitrogênio.** São Paulo, 1999, 176p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
10. ÖRNHAGEN, C., Nilson, J. O., Vannevik, H. Characterization of a nitrogen-rich austenitic stainless steel used for osteosynthesis devices. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.31, p.97-103, 1996.
11. PADILHA, A. F., GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos – Microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus Editora, 1994. p.170.
12. RAMIRES, I., ACCIARI, H. A., VAZ, L.G., BEATRICE, C. R. S., GUASTALDI, A. C. Pesquisas com materiais não ferrosos utilizados como biomateriais. In: **IX Seminário de metais Não Ferrosos.** 1996, São Paulo. ABM, Anais São Paulo, p.59-70.
13. RATNER, B. (Edit.), **Biomaterials Science**, Academic Press, 1996.
14. SUNDARARAMAN, D., SHANKAR, P., RAGHUNATHAN, V. S. Electron Microscopic Study of Cr₂N Formation in Thermally Aged 316LN Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 27A, p.1175-1186, 1996.
15. TAIRA, M., LAUTENSCHLAGER, E. P. In vitro corrosion fatigue of 316 L cold worked stainless steel, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.26, p.1131-1139, 1992.
16. ZAVAGLIA, C. A. C. **Aplicações de biocerâmicas em próteses ortopédicas.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Tese (Livre docência), 116 p., 1993.