

Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

Filipa Alexandra Martins Rocha

Dissertação de Mestrado

Orientador na FEUP: Prof. Rui Jorge de Lemos Neto

Coorientadora na FEUP: Prof. Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte

Orientador na Zollern & Comandita: Eng. João Bernardo Ferreira



Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Julho 2017

Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

Resumo

A presente dissertação surge de uma parceria entre o INEGI e a Zollern & Comandita e tem como objetivo principal a melhoria do processo de fabrico de próteses de joelho em ligas CoCr por fundição por cera perdida. O trabalho desenvolvido insere-se no projeto AESCULAP®, onde a empresa deseja aprovar o processo de fabrico de próteses de joelho, tendo em vista a obtenção de componentes femorotibiais sem defeitos, tais como filmes de óxidos e carbonetos.

Numa primeira fase foi feita uma revisão bibliográfica, começando por apresentar os tipos de próteses de joelho existentes, as normas e os biomateriais metálicos utilizados no seu fabrico. Além disso, foi feita uma breve descrição do processo de fundição por cera perdida. O foco da pesquisa bibliográfica consistiu em estudar mais aprofundadamente o tema: a presença de carbonetos nas ligas CoCr utilizadas em próteses de joelho. Foram apresentados os tipos de carbonetos presentes na liga CoCr, os processos de precipitação e dissolução dos mesmos e a sua influência nas propriedades mecânicas da liga.

A parte experimental da presente dissertação iniciou-se com a exposição do método de fabrico das próteses de joelho na Zollern & Comandita. Seguidamente, foi feito o diagnóstico das peças rejeitadas pelo cliente e foram apresentadas possíveis causas e soluções para os defeitos encontrados. Nesta parte prática da presente dissertação foram executados dois planos de ação distintos. O plano de ação I consistiu em fabricar componentes femorotibiais por fundição por cera perdida com fusão e vazamento em atmosfera controlada. Foram efetuados ensaios com diferentes métodos de aplicação de barbotina, para verificar a sua influência no aparecimento de fissuras na moldação e foram testados dois tratamentos térmicos no forno em vácuo e com atmosfera controlada, com temperaturas e tempos de estágios diferentes. O plano de ação II permitiu estudar uma alternativa ao processo de fabrico utilizado na empresa. Fizeram-se diversos ensaios para obter componentes femorotibiais através de fundição por cera perdida, mas com fusão e vazamento atmosféricos. Após a exposição dos diversos ensaios realizados apresentam-se os tratamentos térmicos realizados às peças numa mufla e os resultados obtidos. Para este plano de ação efetuaram-se ensaios de tração para conhecer as propriedades mecânicas da liga antes e depois do tratamento térmico. Ao longo da parte experimental foram apresentados os resultados microestruturais obtidos e as composições químicas das fases encontradas, nomeadamente dos carbonetos e dos filmes de óxidos.

Depois do plano de ação I concluiu-se que alterar o programa de revestimento cerâmico da 2ª e 3ª camada permitiu obter moldações com menos fissuras e que depois dos dois tratamentos térmicos houve solubilização parcial de carbonetos, desaparecendo os carbonetos massivos. No plano de ação II, dois dos tratamentos térmicos realizados conduziram a uma dissolução quase total de carbonetos, enquanto os outros dois não o conseguiram. Os carbonetos encontrados nas peças femorotibiais eram ricos em crómio e molibdénio e deixaram de ser carbonetos massivos depois dos tratamentos térmicos.

Assim, os objetivos que esta dissertação apresentava inicialmente foram concluídos, na medida em que se obtiveram melhorias significativas depois das alterações e ajustes realizados ao processo de fabrico. Além disso, as peças tratadas termicamente não apresentavam carbonetos massivos.

Palavras-chave: fundição por cera perdida, próteses de joelho, liga CoCr, tratamento térmico, carbonetos, filmes de óxidos.

Abstract

This thesis arises from a partnership between INEGI and Zollern & Comandita and its main goal is the improvement of manufacturing process of knee prosthesis in CoCr alloy by lost wax casting process. The developed work is part of AESCULAP® project, as the company is seeking for the manufacturing process approval, by obtaining components free from defects, like oxides and carbides.

Firstly, a literature review was developed, starting with the types of knee prosthesis, normalization and metallic biomaterials used in their manufacture. In addition, a brief description of lost wax casting process was presented. Literature review enabled the consolidation of knowledge, more specifically about the existence of carbides in knee prosthesis CoCr alloys. Different types of carbides that may appear in CoCr alloys were presented, as well as their precipitation and dissolution processes and their influence on the alloy mechanical properties.

The experimental component of this project began with the presentation of Zollern & Comandita knee prosthesis manufacturing process. Then, a diagnosis of costumer's rejected pieces was carried out, followed by the solutions considered for the defects founded. These solutions were held by two different actions plans. Plan I consisted on manufacturing femorotibial components by lost wax casting, performing melting and casting steps under controlled atmosphere. Different methods of slip casting were tested, in order to verify their influence in the appearance of cracks in the ceramic mold. Besides, two heat treatments were carried out, for different times and temperatures stages, in a vacuum oven with controlled atmosphere. Plan II allowed to study an alternative process to the one performed in the company. Several tests were carried out to obtain femorotibial components through lost wax casting, but with atmospheric melting and casting. Afterwards, heat treatments accomplished in a muffle furnace and results are exposed. For this action plan, tensile tests were made to find out the alloy mechanical properties before and after heat treatment. Over this experimental part, microstructural results and phases chemical compositions are presented, namely the carbides and oxide films.

By implementing Plan I, it was possible to conclude that changing the coating program from the second to the third layer allowed the attainment of molds with less cracks. Besides, after two heat treatments, it was noticeable a partial solubilization of carbides and the disappearance of blocky carbides. Executing Plan II, two of the heat treatments lead to an almost complete dissolution of carbides, in opposition to the other trials. Carbides found in femorotibial components were rich in chromium and molybdenum and blocky morphology was nonexistent after heat treatments.

Therefore, objectives set up at the beginning of the project were fulfilled, as far as there were significant improvements after the adjustments in the manufacturing process. Moreover, after performing heat treatments, knee prosthesis were free from blocky carbides

Key words: lost wax casting, knee prosthesis, CoCr alloy, heat treatment, carbides, oxide films.

Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

Agradecimentos

Ao Professor Rui Neto, orientador deste trabalho na FEUP, quero expressar a minha gratidão por ter tornado este desafio numa realidade, pelos conselhos transmitidos e pela colaboração no solucionar de dúvidas que surgiram ao longo da realização da dissertação.

À Professora Teresa Duarte, coorientadora na FEUP, agradeço a total disponibilidade, as palavras de apoio dadas e as suas contribuições para o trabalho.

Ao Eng.º João Ferreira, orientador na Zollern & Comandita, pelo seu acompanhamento incondicional ao longo deste projeto, pela troca de ideias e pelos conselhos e sugestões transmitidas.

Ao Eng.º Virgílio Oliveira, diretor-geral da Zollern & Comandita, um especial agradecimento pela oportunidade de estágio curricular e a possibilidade de contacto com o mundo empresarial.

Agradeço também ao Eng.º Rui Félix, ao Eng.º Bruno Alves e ao Sr. Salazar pela valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À equipa do laboratório metalográfico, em particular ao Isaque, pelos ensinamentos proporcionados, que foram indispensáveis para a conclusão deste trabalho.

A todas as pessoas da empresa que tive oportunidade de contactar. A todos, obrigada pela oportunidade de aprender e crescer.

À Eng.ª Daniela, do CEMUP, pela colaboração na análise das amostras através de microscopia eletrónica de varrimento e através da espectrometria de raios-x por dispersão de energia.

À Armanda Marques, colaboradora do INEGI, pelo apoio e tempo despendido na preparação metalográfica de várias amostras de matéria prima.

Aos meus amigos, Ana, André e Catarina, pelo companheirismo e apoio ao longo destes cinco anos.

Ao Diogo, um agradecimento especial pela paciência demonstrada, pela companhia e pela confiança que sempre me proporcionou.

Aos meus pais e irmãos, agradeço sinceramente todo o apoio e incentivo transmitidos ao longo desta caminhada. Sem eles, nada disto teria sido possível.

Por fim, agradeço ao projeto NORTE-01-0145-FEDER-000022-SciTech-Science and Technology for Competitive and Sustainable Industries, co-financiado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020), através Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).



Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Apresentação do grupo Zollern.....	1
1.2	Apresentação da Zollern & Comandita Portugal	1
1.3	Enquadramento do projeto.....	2
1.4	Objetivos do projeto	2
1.5	Estrutura da dissertação	2
1ª	Parte: Pesquisa Bibliográfica	5
2	Próteses de joelho	7
2.1	Evolução das próteses de joelho.....	7
2.1.1	Abordagem anatómica	8
2.1.2	Abordagem funcional	9
2.2	Tipos de próteses de joelho	11
2.3	Normalização.....	13
3	Biomateriais metálicos.....	14
3.1	Principais requisitos	14
3.1.1	Biocompatibilidade.....	15
3.1.2	Resistência à corrosão	15
3.1.3	Biofuncionalidade	15
3.1.4	Processabilidade	16
3.2	Principais biomateriais metálicos.....	16
3.2.1	Titânio e suas ligas.....	16
3.2.2	Aços Inoxidáveis.....	17
3.2.3	Ligas à base de cobalto	18
3.2.3.1	Principais ligas à base de cobalto para aplicações biomédicas	18
3.2.3.2	Estrutura e efeito dos elementos de liga nas ligas à base de cobalto	19
3.2.4	Comparação das principais propriedades mecânicas entre materiais.....	20
3.3	Futuro dos biomateriais metálicos.....	22
4	Fundição de precisão por cera perdida	23
5	Defeitos críticos nas ligas CoCr	25
5.1	Carbonetos	25
5.1.1	Tipos de carbonetos	25
5.1.2	Precipitação e dissolução de carbonetos	26

5.1.3	Efeito dos carbonetos nas propriedades mecânicas da liga	40
5.1.4	Comparação dos estudos existentes	44
2ª	Parte: Parte Experimental	47
6	Procedimento experimental	49
6.1	Fabrico de próteses em ligas à base de cobalto na ZCP	49
6.1.1	Fabricos dos moldes	50
6.1.2	Injeção e colagem	50
6.1.3	Revestimento cerâmico	51
6.1.4	Descerificação e pré-queima	52
6.1.5	Sinterização, fusão e vazamento	52
6.1.6	Abate e acabamentos	52
6.2	Métodos de análise	52
6.2.1	Preparação Metalográfica	52
6.2.2	Caracterização da microestrutura	53
7	Diagnóstico das peças rejeitadas	55
7.1	Resultados, análise e discussão.....	56
7.2	Causas e possíveis soluções	61
8	Avaliação da matéria prima	63
8.1	Procedimento experimental	63
8.2	Resultados, análise e discussão.....	63
9	Plano de ação I	69
9.1	Ensaio relativos ao processo de fabrico das carapaças	69
9.2	Ajuste ao tratamento térmico.....	70
9.2.1	Tratamentos térmicos no forno em vácuo com atmosfera controlada	70
9.2.1.1	Ensaio 1	70
9.2.1.2	Ensaio 2	72
9.2.2	Resultados, análise e discussão	73
9.2.2.1	Bruto de fundição	73
9.2.2.2	Tratamento térmico 1	74
9.2.2.3	Tratamento térmico 2	75
10	Plano de ação II	77
10.1	Ensaio realizados	77
10.1.1	Alterações feitas e procedimento.....	77
10.1.2	Análise das peças metálicas obtidas.....	81
10.2	Ajuste do tratamento térmico.....	84

10.2.1 Análise microestrutural das peças no estado bruto de fundição sem ataque	84
10.2.2 Tratamentos térmicos na mufla	87
10.2.2.1 Tratamento térmico 1	88
10.2.2.2 Tratamento térmico 2	89
10.2.2.3 Tratamento térmico 3	90
10.2.2.4 Tratamento térmico 4	91
10.2.3 Resultados, análise e discussão	92
10.2.3.1 Resultados metalográficos	92
10.2.3.2 Resultados SEM e EDS	100
10.2.3.3 Ensaaios de tração	105
11 Conclusões	111
12 Trabalhos Futuros	113
Referências Bibliográficas	115
Anexos	119

Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ϵ_r	Ductilidade
ρ	Densidade
$\sigma_{0.2}$	Tensão limite de elasticidade
σ_R	Tensão de rutura
Al	Alumínio
APJ	Artroplastia parcial do joelho
ATJ	Artroplastia total do joelho
BF	Bruto de fundição
C	Carbono
CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de faces centradas
Co	Cobalto
CoCr	Cobalto-Crómio
Cr	Crómio
E	Módulo de Young
EDS	Espectrometria de raios x por dispersão de energia
Fe	Ferro
HC	Hexagonal compacta
LCP	Ligamento cruzado posterior
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
Ni	Níquel
OF	Ordem de fabrico
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
Si	Silício
TT	Tratamento térmico
W	Tungsténio
ZCP	Zollern & Comandita Portugal

Lista de Figuras

Figura 1: Articulação do joelho (Rico 2015; B. Braun 2016).....	7
Figura 2: Prótese total do joelho em marfim, desenvolvida por Themistocles Gluck (Brand 2011).	8
Figura 3: Polycentric Knee. (Ranawat e Ranawat 2012)	8
Figura 4: (a) The anatomical knee (b) UCI Knee (c) The leeds knee (Hamelynck 2012).	9
Figura 5: Duopatella Knee (Hamelynck 2012).	9
Figura 6: PCA (Porous Coated anatomical) (Ranawat e Ranawat 2012).	9
Figura 7: ICLH Knee (Ranawat e Ranawat 2012).	10
Figura 8: a) Prótese condilar total; b) Prótese total de joelho redesenhada em 1976, para pacientes com deformações graves (Ranawat e Ranawat 2012).	10
Figura 9: Insall-Burstein I (Ranawat e Ranawat 2012).	10
Figura 10: Low contact stress knee system (Amendola et al. 2012).	11
Figura 11: Comparação das próteses de ligamento com conservação do ligamento cruzamento e sem preservação (Hatten 2016).	12
Figura 12: Prótese de joelho unicompartmental (Arthro Health 2016).	12
Figura 13: Gráfico que compara os diferentes biomateriais com o osso humano em termos de módulo de Young. Dados de (CES EduPack 2016).	21
Figura 14: Gráfico que compara os diferentes biomateriais com o osso humano em termos de densidade. Dados de (CES EduPack 2016).	22
Figura 15: Sequência das etapas do processo de fundição por cera perdida. Adaptado de (PPCP 2017).	23
Figura 16: Microestrutura típica da amostra bruto de fundição (Clemow e Daniell 1979).	27
Figura 17: Microestrutura da liga CoCr tratada termicamente a 1165°C durante 64h (Clemow e Daniell 1979).	27
Figura 18: Microestrutura da liga CoCr onde houve completa dissolução (Clemow e Daniell 1979).	27
Figura 19: Microestrutura da espécie tratada a 1250°C (Clemow e Daniell 1979).	28
Figura 20: Microestrutura da espécie tratada a 1270°C (Clemow e Daniell 1979).	28
Figura 21: Análise da amostra bruto de fundição (Kilner et al. 1982).	28
Figura 22: Material interdendrítico depois de 1h a 1220°C (têmpera em água). Ampliação original do artigo 20 000X (TEM) (Kilner et al. 1982).	29
Figura 23: Material interdendrítico depois de 1h a 1300°C. Ampliação original do artigo 3600X (SEM) (Kilner et al. 1982).	29
Figura 24: Fronteira de grão serrilhada depois de 1h a 1274°C. Ampliação original do artigo 4500X (SEM) (Kilner et al. 1982).	29
Figura 25: Microestrutura da liga no estado bruto de fundição (Caudillo et al. 2002).	30
Figura 26: Gráfico que representa a evolução do teor de carbonetos durante os tratamentos térmicos de solubilização (Caudillo et al. 2002).	31
Figura 27: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo-6% Mo-C a 1220°C (Caudillo et al. 2002).	31
Figura 28: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo- 15% Mo-C para a 1220°C (Caudillo et al. 2002).	31
Figura 29: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo-6% Mo-C a 1150 e 1220°C (Caudillo et al. 2002).	32
Figura 30: Imagens SEM da microestrutura da liga no estado bruto de fundição (Cawley et al. 2003).	32
Figura 31: Imagens SEM da microestrutura da liga tratada termicamente (Cawley et al. 2003).	33
Figura 32: Imagens SEM da microestrutura da liga sinterizada, prensada isostaticamente a quente e tratada (Cawley et al. 2003).	33
Figura 33: Microestrutura da amostra no estado bruto de fundição (Bedolla et al. 2009).	34
Figura 34: Imagens SEM que evidenciam o progresso da dissolução de carbonetos para os diferentes tempos de tratamento térmicos. a) 30 min; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 6 horas (Bedolla et al. 2009).	34
Figura 35: Microestrutura obtida para o tratamento parcial de solubilização. a) 1 hora; b) 2 horas (Bedolla et al. 2009).	35
Figura 36: Imagens SEM que representam a evolução da morfologia dos carbonetos depois do tratamento térmico parcial de solubilização. a) Carbonetos do estado bruto de fundição; b) Carbonetos depois do tratamento parcial de solubilização (Bedolla et al. 2009).	35
Figura 37: Microestrutura do estado bruto de fundição, evidenciando a estrutura bifásica constituída pela matriz e pelos carbonetos (Band 2009).	35

Figura 38: Morfologia de um carboneto massivo (blocky) no espaço interdendrítico, numa amostra no estado bruto de fundição. Fase clara rica em molibdénio e fase escura rica em crómio (Band 2009).....	36
Figura 39: Microestrutura da amostra C1 (Giacchi et al. 2011).	37
Figura 40: Fases detetadas na amostra C1 por coloração metalográfica (Giacchi et al. 2011).	37
Figura 41: Microestrutura da amostra C2 (Giacchi et al. 2011).	37
Figura 42: Fases detetadas na amostra C2 por coloração metalográfica (Giacchi et al. 2011).	37
Figura 43: Identificação das diferentes fases presentes na amostra C2 (Giacchi et al. 2011).	37
Figura 44: Análise EDS das inclusões não metálicas de sílica (Giacchi et al. 2011).	38
Figura 45: Microestrutura da amostra C3 (Giacchi et al. 2011).	38
Figura 46: Fases principais detetadas na amostra C3 (Giacchi et al. 2011).	38
Figura 47: Gráfico da análise EDS do carboneto presente na amostra C3 no estado bruto de fundição (Giacchi et al. 2011).	38
Figura 48: Microestrutura da amostra C1 depois do tratamento térmico de solubilização durante 45 min (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).	39
Figura 49: Gráfico da análise EDS do carboneto presente na amostra C3, no estado tratado (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).	39
Figura 50: Evolução do teor em carbonetos (percentagem da redução), em função do tempo de tratamento térmico para as três ligas estudadas (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).	40
Figura 51: Caso (1) – Carbonetos contínuos ao longo da fronteira. Ampliação origina do artigo 500X (Asgar e Peyton 1961).	41
Figura 52: Caso (2) – Carbonetos esféricos e descontínuos. Ampliação origina do artigo 500X (Asgar e Peyton 1961).	41
Figura 53: Caso (3) – Áreas eutectóides próximas e ao longo da fronteira (Asgar e Peyton 1961).	41
Figura 54: Caso (4) – Áreas eutectóides lamelares (Asgar e Peyton 1961).	41
Figura 55: Gráfico representativo do efeito da temperatura do tratamento térmico na tensão limite de elasticidade na liga CoCr (Lee et al. 2005).	42
Figura 56: Gráfico representativo do efeito da temperatura do tratamento térmico na ductilidade da liga CoCr (Lee et al. 2005).	42
Figura 57: Gráfico que representa o comportamento mecânico da liga sujeita ao tratamento térmico combinado (Bedolla et al. 2009).	42
Figura 58: Gráfico que relaciona a percentagem de carbonetos, com a ductilidade e a dureza da liga sujeita ao tratamento térmico combinado (Bedolla et al. 2009).	43
Figura 59: Prótese de joelho femoral (esquerda) e tibial (direita).	49
Figura 60: Parte do desenho de definição do componente femoral de uma prótese de joelho.	49
Figura 61: Parte do desenho de definição do componente tibial de uma prótese de joelho.	49
Figura 62: Representação dos dois planos de corte da articulação femorotibial, de acordo com a especificação interna de qualidade.	53
Figura 63: Esquema representativo das zonas utilizadas no plano de corte 1 do fémur, para análise da microestrutura e carbonetos.	54
Figura 64: Esquema representativo das zonas utilizadas no plano de corte 1 da tíbia, para análise da microestrutura e carbonetos.	54
Figura 65: Peças polidas pelo cliente, com defeitos encontrados à superfície.	55
Figura 66: Esquema representativo da localização dos defeitos encontrados nos componentes femorais polidos pelo cliente.	55
Figura 67: Esquema representativo da localização dos defeitos encontrados nos componentes tibiais polidos pelo cliente.	56
Figura 68: Defeito superficial 1 observado na peça F3 (MO 40X).	56
Figura 69: Defeito superficial 2 observado na peça F3 (MO 40X).	56
Figura 70: Defeito superficial 1 observado na peça T1 (MO 40X).	56
Figura 71: Defeito superficial 2 observado na peça T2 (MO 80X).	56
Figura 72: Microestrutura da peça F1, na zona 3 (MO 400X).	57
Figura 73: Microestrutura da peça F2, na zona 2 (MO 400X).	57
Figura 74: Microestrutura da peça F3, na zona 3 (MO 400X).	57
Figura 75: Microestrutura da peça T1, na zona 3 (MO 400X).	57
Figura 76: Microestrutura da peça T2, na zona 2 (MO 400X).	57
Figura 77: Microestrutura da peça T3, na zona 2 (MO 400X).	57

Figura 78: Análise SEM da peça F1, defeito superficial 2.	58
Figura 79: Análise SEM da peça F1, defeito superficial 2, zoom.	58
Figura 80: Espectro proveniente da zona Z1, para identificação da matriz da peça F1.	58
Figura 81: Espectro proveniente da zona Z2 (fase clara) da peça F1, defeito superficial 2.	58
Figura 82: Análise SEM da peça F2, defeito superficial 1. Note-se a semelhança com uma fissura, que parecia um óxido no MO.	59
Figura 83: Análise SEM da peça F2, defeito superficial 1, zoom.	59
Figura 84: Espectro proveniente da zona Z3 (fase escura) da peça F2, defeito superficial 1.	59
Figura 85: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 1.	59
Figura 86: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 1, zoom.	59
Figura 87: Espectro proveniente da zona Z6 da peça T1, defeito superficial 1.	60
Figura 88: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 2.	60
Figura 89: Espectro proveniente da zona Z1 da peça T1, defeito superficial 2.	60
Figura 90: Microestrutura da amostra 1 do lote de matéria prima (MO 50X).	63
Figura 91: Microestrutura da amostra 1 do lote de matéria prima (SEM).	63
Figura 92: Análise SEM da amostra 1 do lote de matéria prima.	63
Figura 93: Espectro proveniente da zona Z1, da amostra 1 do lote de matéria prima.	63
Figura 94: Análise SEM da amostra 1 do lote de matéria prima, outra zona.	64
Figura 95: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 1 do lote da matéria prima.	64
Figura 96: Espectro proveniente da zona Z7, da amostra 1 do lote da matéria prima.	64
Figura 97: Microestrutura da amostra 2 do lote de matéria prima (MO 200X).	65
Figura 98: Análise SEM da amostra 2 do lote de matéria prima.	65
Figura 99: Espectro proveniente da zona Z3, da amostra 2 do lote da matéria prima.	65
Figura 100: Microestrutura da amostra 3 do lote de matéria prima (MO 200X).	65
Figura 101: Análise SEM da amostra 3 do lote de matéria prima, zoom 1.	65
Figura 102: Espectro proveniente da zona Z1, da amostra 3 do lote da matéria prima.	66
Figura 103: Espectro proveniente da zona Z2, da amostra 3 do lote da matéria prima.	66
Figura 104: Análise SEM da amostra 3 do lote de matéria prima, zoom 2.	66
Figura 105: Espectro proveniente da zona Z4, da amostra 3 do lote da matéria prima.	66
Figura 106: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 3 do lote da matéria prima.	66
Figura 107: Microestrutura da amostra 4 do lote de matéria prima (MO 200X).	67
Figura 108: Análise SEM da amostra 4 do lote de matéria prima.	67
Figura 109: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 4 do lote da matéria prima.	67
Figura 110: Espectro proveniente da zona Z6, da amostra 4 do lote da matéria prima.	67
Figura 111: Exemplares de carapaças cerâmicas com fissuras.	69
Figura 112: Curva standard do tratamento térmico especificado pela AESCULAP®.	70
Figura 113: Representação da carga do tratamento térmico no forno de vácuo.	71
Figura 114: Curva do 1º tratamento térmico realizado no forno a vácuo com atmosfera controlada, com estágio a 1217±6°C durante 4h.	71
Figura 115: Curva do 2º tratamento térmico realizado no forno a vácuo com atmosfera controlada, com um primeiro estágio a 1179±5,5°C durante 1h e segundo estágio a 1217±7° C durante 6h.	72
Figura 116: Microestrutura BF de um componente femoral, na zona 3_1 (MO 160X).	73
Figura 117: Microestrutura BF de um componente femoral, na zona 3_2 (MO 160X).	73
Figura 118: Microestrutura BF de um componente tibial, na zona 3_A (MO 160X).	73
Figura 119: Microestrutura BF de um componente tibial, na zona 1_A (MO 160X).	73
Figura 120: Microestrutura da peça FF 45 (Fémur), após o tratamento térmico 1, na zona 3 (MO 160X).	74
Figura 121: Microestrutura da peça FF 45 (Fémur), após o tratamento térmico 1, na zona 3 (MO 160X).	74
Figura 122: Microestrutura da peça FT 12 (Tíbia), após o tratamento térmico 1, na zona 2 (MO 160X).	74
Figura 123: Microestrutura da peça FT 12 (Tíbia), após o tratamento térmico 1, na zona 4 (MO 160X).	74
Figura 124: Microestrutura da peça FF45 (Fémur), após o tratamento térmico 2, na zona 3_1 (MO 160X).	75
Figura 125: Microestrutura da peça FF45 (Fémur), após o tratamento térmico 2, na zona 3_2 (MO 160X).	75
Figura 126: Microestrutura da peça FT35 (Tíbia), após o tratamento térmico 2, na zona 1 (MO 160X).	75
Figura 127: Microestrutura da peça FT35 (Tíbia), após o tratamento térmico 2, na zona 1 (MO 160X).	75
Figura 128: Cacho 1 – Tíbia A3 fina, para revestir com areia S2.	78
Figura 129: Cacho 2 – Tíbia A3 fina, para revestir com areia S3.	78
Figura 130: Cacho 3 e 4 – Tíbia A3 grossa, para revestir com areia S2.	78
Figura 131: Cacho 5 e 8 – Fémur A3 grossa, peças inclinadas.	78

Figura 132: Cacho 6 e 7 – Fémur A3 fina, peças na horizontal.....	79
Figura 133: Cacho 9 – Tíbia A3 grossa, areia S3 e peças inclinadas na direção oposta à bacia.....	79
Figura 134: Peças do fémur com zona de ataque inclinada e com normal.	79
Figura 135: Carga no forno de indução gravítico e SPAL.	81
Figura 136: Uso de SPAL para proteger o banho de metal fundido.	81
Figura 137: Vazamento gravítico em carapaça tibial.....	81
Figura 138: Vazamento gravítico em carapaça femoral.	81
Figura 139: Aplicação de ISOPULVER na bacia de vazamento.....	81
Figura 140: Bidão colocado por cima do cacho para criar atmosfera redutora.	81
Figura 141: Esquema representativo da posição das peças no cacho.	81
Figura 142: Representação das zonas onde apareciam os defeitos no componente tibial.	82
Figura 143: Representação da má queima na zona 3 e zona 1.	82
Figura 144: Representação do mal cheio nas peças do cacho 9.	82
Figura 145: Representação da rebarba na zona 2, resultado de fissuras nas carapaças.	82
Figura 146: Componente femoral com má queima.	83
Figura 147: Componente femoral com mal cheio.	83
Figura 148: Inclusão encontrada na peça C1_B, cacho nº1 tíbia, na zona 4 (MO 160X).	85
Figura 149: Microrechupe observado na peça C5_32, cacho nº5 fémur, na zona 2 (MO 80X).....	85
Figura 150: Microrechupe e inclusão encontrada na peça C2_2,3, cacho nº2 tíbia, na zona 2 (MO 60X).....	85
Figura 151: Microrechupe observado na peça C2_2,3, cacho nº2 tíbia, na zona 4 (MO 30X).	85
Figura 152: Microestrutura observada na peça C3_23, cacho nº3 tíbia, na zona 2 (MO 60X).....	85
Figura 153: Inclusão encontrada na peça C3_23, cacho nº3 tíbia, na zona 4 (MO 120X).	85
Figura 154: Inclusões encontradas na peça C4_21, cacho nº4 tíbia, na zona 4 (MO 30X).	85
Figura 155: Microrechupes encontradas na peça C4_21, cacho nº4 tíbia, na zona 2 (MO 60X).....	85
Figura 156: Microrechupes encontrados na peça C9_33, cacho nº 9 tíbia, na zona 2 (MO 30X).	86
Figura 157: Microrechupes encontrados na peça C9_33, cacho nº 9 tíbia, na zona 4 (MO 30X).	86
Figura 158: Microestrutura observada na peça C5_23, cacho nº 5 fémur, na zona 1 (MO 80X).	86
Figura 159: Microestrutura observada na peça C5_23, cacho nº5 fémur, na zona 3 (MO 40X).....	86
Figura 160: Microestrutura observada na peça C6_21, cacho nº 6 fémur, na zona 3 (MO 80X).	86
Figura 161: Microrechupe observado na peça C6_21, cacho nº 6 fémur, na zona 3 (MO 40X).....	86
Figura 162: Microrechupe observado na peça C8_31, cacho nº 8 fémur, na zona 2 (MO 40X).....	87
Figura 163: Microrechupe observado na peça C8_31, cacho nº 8 fémur, na zona 3 (MO 40X).....	87
Figura 164: Esquema da carga do tratamento térmico 1 realizado no plano de ação II.	88
Figura 165: Gráfico que representa o primeiro tratamento térmico realizado na mufla.	89
Figura 166: Esquema da carga do tratamento térmico 2 realizado no plano de ação II.	89
Figura 167: Gráfico que representa o segundo tratamento térmico realizado na mufla.	90
Figura 168: Esquema da carga do tratamento térmico 3 realizado no plano de ação II.	90
Figura 169: Gráfico que representa o terceiro tratamento térmico realizado na mufla.	91
Figura 170: Esquema da carga (com provetes) do tratamento térmico 4 realizado no plano de ação II.....	91
Figura 171: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).....	92
Figura 172: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 3_A, com ataque. Fenómeno de arrancamento de carbonetos. (MO 160X).	92
Figura 173: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 1_A, com ataque. (MO 160X).....	92
Figura 174: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 1_A, com ataque. Fenómeno de arrancamento de carbonetos. (MO 160X).	92
Figura 175: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).....	93
Figura 176: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).....	93
Figura 177: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 1_A, com ataque (MO 160X).....	93
Figura 178: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 1_A, com ataque (MO 160X).....	93
Figura 179: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_1, com ataque. (MO 160X).	93
Figura 180: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_1, com ataque. (MO 160X).	93
Figura 181: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).	94
Figura 182: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_2, com ataque. (MO 160X).	94
Figura 183: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_1, com ataque (MO 160X).	94
Figura 184: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_1, com ataque (MO 160X).	94
Figura 185: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).	94
Figura 186: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).	94

Figura 187: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 40X).	95
Figura 188: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 160X).	95
Figura 189: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 80X).	95
Figura 190: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 160X).	95
Figura 191: Microestrutura depois do TT2 da peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 80X).	96
Figura 192: Microestrutura BF da peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).	96
Figura 193: Carbonetos de pequenas dimensões na peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).	96
Figura 194: Carbonetos de pequenas dimensões na peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).	96
Figura 195: Microestrutura depois do TT2 da peça C5_31 (fémur), na zona 1 (MO 80X).	96
Figura 196: Microestrutura depois do TT2 da peça C5_31 (fémur), na zona 2 (MO 80X).	96
Figura 197: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).	97
Figura 198: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).	97
Figura 199: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 2 (MO 160X).	97
Figura 200: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 2 (MO 160X).	97
Figura 201: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).	97
Figura 202: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).	97
Figura 203: Carbonetos “starlike” na peça da tíbia C3_33, depois do TT 3, zona 2. (MO 160X).	98
Figura 204: Fronteira de grão com carbonetos com morfologia rendilhada, encontrados na peça C3_33, depois do TT 3 na zona 3, (MO 160X).	98
Figura 205: Carbonetos presentes na peça C3_33, depois do TT 3, na zona 3 (MO 160X).	98
Figura 206: Carbonetos de grandes dimensões observados junto à fronteira de grão e com uma morfologia rendilhada, depois do TT 3 na peça C3_33, zona 3 (MO 160X).	98
Figura 207: Fronteira de grão observada na peça do fémur C6_22 depois do tratamento térmico 3, zona 3 (MO 160X).	98
Figura 208: Fronteira de grão da peça C6_22, também com carbonetos rendilhados ao longo desta, zona 3 (MO 160X).	98
Figura 209: Carbonetos com morfologia “Starlike” observados na peça C6_22 depois do TT 3, na zona Z3_2 (MO 160X).	99
Figura 210: Carbonetos com morfologia “Starlike” observados na peça C6_22 depois TT 3, na zona Z3_2 (MO 160X).	99
Figura 211: Carbonetos observados na peça C3_32 da tíbia, depois do TT 4 na zona 4 (MO 160X).	99
Figura 212: Carbonetos observados na peça C3_32 da tíbia, depois do TT 4 na zona 4 (MO 160X).	99
Figura 213: Microestrutura observada na peça C6_3.2 do fémur, depois do TT 4 na zona 1 (MO 160X).	100
Figura 214: Microestrutura observada na peça C6_3.2 do fémur, depois do TT 4 na zona 1 (MO 160X).	100
Figura 215: Fronteira de grão observada na zona 2 da peça C6_3.2 do fémur depois do TT 4 (MO 160X).	100
Figura 216: Microestrutura da peça C6_3.2 do fémur, depois do TT 4 na zona 2 (MO 160X).	100
Figura 217: Microestrutura encontrada na peça C6_3.2, depois do TT 4 na zona 3 (MO 160X).	100
Figura 218: Fronteira de grão observada na peça C6_3.2, depois do TT 4 na zona 3 (MO 160X).	100
Figura 219: Inclusão envolvida por carbonetos (fase branca identificada como zona Z4). Amostra 1 da peça C1_B da tíbia no estado BF.	101
Figura 220: Inclusão envolvida por precipitados (zona Z6). Peça C3_23 da tíbia no estado BF.	101
Figura 221: Espectro proveniente da zona Z4 da amostra 1 da peça C1_B (bruto de fundição).	101
Figura 222: Espectro proveniente da zona Z6 da peça C3_23 (bruto de fundição).	101
Figura 223: Identificação das zonas dos carbonetos na amostra 2 da peça C1_B (bruto de fundição).	102
Figura 224: Espectro proveniente da zona Z3, da amostra 3 da peça C1_B (bruto de fundição).	102
Figura 225: Espectro proveniente da zona Z4, da amostra 3 da peça C1_B (bruto de fundição).	102
Figura 226: Carboneto encontrado na peça C3_3.3 tíbia, identificado pela zona Z1, depois do TT 2.	102
Figura 227: Espectro proveniente da zona Z1, da peça C3_3.3, depois do TT 2.	102
Figura 228: Microestrutura da peça C3_3.3 depois do TT 2, onde se notam as zonas escuras na matriz.	103
Figura 229: Porosidade encontrada na peça C6_2.3, depois do TT 2.	103
Figura 230: Partícula encontrada na peça C6_2.3, depois do TT2 com identificação das zonas analisadas.	103
Figura 231: Espectro proveniente da zona Z1.	103
Figura 232: Carboneto com morfologia rendilhada encontrado na peça C3_33, depois do TT3.	104
Figura 233: Identificação das zonas analisadas. Note-se a existência de inclusões que estão envolvidas pelo precipitado.	104
Figura 234: Inclusões de Si rodeadas por precipitados, obtidas em amostras refundidas (Giacchi et al. 2011).	104

Figura 235: Espectro proveniente da zona Z2, da peça C3_33, depois do TT3.	104
Figura 236: Espectro proveniente da zona Z3, da peça C3_33, depois do TT3.	104
Figura 237: Espectro proveniente da zona Z4, da peça C3_33, depois do TT3.	105
Figura 238: Identificação de zonas na microestrutura da peça C6_3.2, depois do TT4.	105
Figura 239 :Espectro proveniente da zona Z1, da peça C6_3.2, depois do TT4.	105
Figura 240: Esquema que representa as dimensões normalizada para um provete tipo B, segundo a norma DIN 50125.	106
Figura 241: Provete com superfície danificada.....	106
Figura 242: Provete submetido a radioscopia.	106
Figura 243: Provete maquinado (Esquerda).	106
Figura 244: Gráfico que compara os valores médios da tensão de rutura e da tensão limite de elasticidade do estado bruto de fundição e do tratamento térmico, do 1º vazamento.	108
Figura 245: Gráfico que compara os valores médios da ductilidade dos provetes no estado bruto de fundição e dos provetes tratados termicamente, do 1º vazamento.....	108
Figura 246: Gráfico que compara os valores médios da tensão de rutura e da tensão limite de elasticidade do estado bruto de fundição e do tratamento térmico, do 2º vazamento.	109
Figura 247: Gráfico que compara os valores médios da ductilidade dos provetes no estado bruto de fundição e dos provetes tratados termicamente, do 2º vazamento.....	109

Lista de Tabelas

Tabela 1: Calendarização das atividades para o plano de ação II.	4
Tabela 2: Composição química das principais ligas de titânio utilizadas em implantes (Freese, Volas, e Wood 2001).	17
Tabela 3: Composição química do aço inoxidável 316L (Chen e Thouas 2015).	18
Tabela 4: Composição química das ligas de CoCr utilizadas em aplicações biomédicas (Davis 2003).	19
Tabela 5: Vantagens e desvantagens dos três materiais mais utilizados no fabrico de próteses de joelho (Davis 2003).	21
Tabela 6: Comparação dos diferentes biomateriais utilizados no fabrico de próteses ortopédicas e comparação com o osso humano (CES EduPack 2016).	21
Tabela 7: Propriedades mecânicas e percentagem de carbonetos para as diferentes amostras tratadas termicamente (Bedolla et al. 2009).	34
Tabela 8: Composição química (% mássica) das ligas no bruto de fundição (Giacchi et al. 2011).	36
Tabela 9: Comparação dos estudos existentes sobre carbonetos.	44
Tabela 10: Composição química da liga Zollern Super N acreditada pela norma ISO 5832-4.	50
Tabela 11: Composição química da liga ASTM F75 acreditada pela norma ISO 5832-4.	50
Tabela 12: Propriedades mecânicas para as ligas CoCr acreditadas pela norma ISO 5832-4.	50
Tabela 13: Síntese dos parâmetros utilizados em cada tratamento térmico.	75
Tabela 14: Síntese dos ensaios realizados, os cachos marcados com cor verde foram os que apresentaram melhores resultados. As peças OK não apresentavam defeitos visíveis a olho nu.	83
Tabela 15: Conclusões retiradas dos estudos apresentados por Kilner et al. (1982) e Bedolla et al. (2009).	87
Tabela 16: Novas dimensões do provete maquinado, segundo a norma DIN 50125.	106
Tabela 17: Propriedades mecânicas mínimas especificadas para a liga CoCr.	107
Tabela 18: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes do estado bruto de fundição do 1º vazamento.	107
Tabela 19: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes do estado bruto de fundição do 2º vazamento.	107
Tabela 20: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes tratados termicamente, do 1º vazamento.	107
Tabela 21: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes tratados termicamente, do 2º vazamento.	107

1 Introdução

1.1 Apresentação do grupo Zollern

O grupo Zollern foi uma das primeiras siderurgias, sendo fundada em 1708 pelo príncipe Meinrad II de Hohenzollern no sul da Alemanha. Com a perspetiva contínua de desenvolvimento, ao longo do tempo, o grupo foi crescendo e no final do século passado possuía processos de fabrico como a fundição, estiragem de perfis de aço e produziam chumaceiras. Em meados dos anos 50 introduziu-se o processo de fundição de precisão, proveniente dos Estados Unidos. Nas duas décadas posteriores surgiram duas fábricas, uma para produção de transmissões e outra de produtos para a construção mecânica em geral.

Com o crescimento gradual da marca Zollern, em 1991 foi criada a primeira unidade fora da Alemanha, em Portugal, com a visão de transformar a Zollern numa referência mundialmente reconhecida. Nos anos seguintes o grupo continuou a crescer com novos investimentos, mais colaboradores e maior volume de vendas.

Atualmente, a casa mãe situa-se em Sigmaringenford, na Alemanha e o grupo detém quinze fábricas e sete subsidiárias em diversos países, tais como China, França, Inglaterra, Roménia, Brasil, entre outros. Este grupo emprega mais de três mil e duzentas pessoas pelos demais continentes e, em 2015, obteve um volume de vendas de, aproximadamente, 600 milhões de euros.

As áreas de produção atuais do grupo são diversas, fabricando peças para a indústria automóvel, aeroespacial, energética, medicinal e de construção mecânica (ZCP 2017)

1.2 Apresentação da Zollern & Comandita Portugal

A Zollern & Comandita Portugal (ZCP) é uma empresa de fundição de precisão pelo processo de cera perdida situada na Maia. Esta unidade de produção foi fundada em 1991 e atualmente conta com, aproximadamente, duzentas pessoas. Este grupo foi a primeira fundição por cera perdida em Portugal e permanece como a única em produção. Nesta fundição vazam-se diversos aços ligados, superligas de níquel e ligas de cobalto-crómio. Em média, produzem-se seiscentas referências diferentes por ano, desde de pequenos lotes de 10 peças, até grandes séries na ordem das 100.000 peças. As peças produzidas encontram-se sempre dentro das especificações do cliente e podem variar entre 1-5 g até 20 kg. A empresa trabalha diretamente para a casa mãe e com o mercado ibérico em que cerca de 50% de produção é destinada à indústria automóvel, sendo que a referência com um maior volume é a pá de turbina para turbocompressores de geometria variável dos automóveis. Os outros 50% da produção destinam-se a produtos diversos, desde peças para a indústria aeronáutica, energia, peças de engenharia e atualmente encontra-se em fase de desenvolvimento o fabrico de próteses de joelho. Em 2011, com o encerramento da produção de impulsores para turbocompressores em alumínio, surgiu um novo investimento, na fundição de precisão em que o vazamento é realizado em vácuo ou atmosfera controlada.

A empresa possui um setor de injeção de ceras e colagem de cachos, duas linhas de produção do revestimento cerâmico, um setor de fusão e vazamento atmosférico e outro em vácuo, linhas de acabamentos, uma secção de tratamentos térmicos, um setor de manutenção e maquinaria, fabrico e reparação de moldes de injeção e de ferramentas de endireitamento e, finalmente, um centro de ensaios destrutivos e não destrutivos, para controlo da qualidade.

A ZCP é reconhecida mundialmente pela qualidade de serviços prestados e a relação preço-qualidade e soluções técnicas fazem desta empresa um modelo a seguir. O objetivo desta organização é proporcionar um serviço de excelência, oferecendo ao Cliente produtos com qualidade. De tal forma que a ZCP aposta continuamente não só no desenvolvimento tecnológico como também humano (ZCP 2017)

1.3 Enquadramento do projeto

A presente dissertação realizada em ambiente empresarial, no contexto do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, surge na sequência de uma parceria entre a ZCP e o INEGI.

A ZCP tem investido na implementação do processo de fundição de precisão em atmosfera controlada para o fabrico de próteses de joelho em ligas de cobalto-crómio (CoCr). Já se produziram várias próteses femorotibiais, contudo, estas não obedecem a todas as especificações do cliente. Todas as peças produzidas têm que cumprir os requisitos estabelecidos pela AESCULAP® (empresa), sendo que existem especificações microestruturais, de propriedades mecânicas, dimensionais e químicas.

O tema inicialmente proposto para esta dissertação centrava-se em desenvolver processos de refinamento de grão nas ligas de cobalto-crómio, porém, o cliente excluiu esse requisito. Como se trata de um projeto em investigação e desenvolvimento aparecem novos desafios frequentemente. Depois do fabrico das próteses, o cliente realizou o seu polimento e deparou-se com microcavidades à superfície, impossibilitando a venda das mesmas. Assim, surgiu uma nova oportunidade de investigação, pois suspeitou-se que poderia estar a acontecer o fenómeno de arrancamento de carbonetos. Como tal, a empresa sentiu necessidade de otimizar o processo de fabrico, por forma a obter peças sem defeitos, tais como óxidos e carbonetos. Em paralelo foram feitos diversos ensaios com fusão e vazamento atmosférico, pois era vantajoso verificar a possibilidade de se obter próteses por um meio alternativo ao implementado. Apesar dos dois tipos de vazamento serem bastante distintos, o objetivo final era igual para ambos, ou seja, independentemente das medidas tomadas o ideal era tornar a microestrutura isenta de carbonetos.

Deste modo, foi possível desenvolver um projeto de mestrado centrado na identificação de defeitos, sua origem e possíveis soluções para os mesmos durante o fabrico das próteses de joelho em ligas de cobalto-crómio.

1.4 Objetivos do projeto

O tema abordado ao longo do projeto é “Melhoria do processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr”. Os objetivos são:

- Análise dos defeitos presentes nas próteses de joelho na liga de CoCr;
- Identificação da causa dos defeitos e apresentar possíveis soluções;
- Realização de alterações ao processo de fabrico, com o intuito de diminuir a presença dos mesmos defeitos;
- Ajuste do tratamento térmico para dissolução de carbonetos nas peças em CoCr.

1.5 Estrutura da dissertação

Tendo em conta os objetivos mencionados, a abordagem utilizada foi a seguinte:

- 1ª Parte: Pesquisa bibliográfica
 - Próteses de joelho: será apresentada a evolução destes implantes, os modelos existentes e as normas aplicadas;
 - Biomateriais metálicos: serão enunciados os principais requisitos e os biomateriais mais utilizados;
 - Fundição de precisão por cera perdida: será descrito o processo de fabrico de fundição de precisão por cera perdida;

- Defeitos críticos na liga CoCr: serão abordados vários artigos científicos sobre carbonetos presentes na liga de CoCr, abordando os seguintes aspetos: tipos de carbonetos existentes, processo de precipitação e dissolução dos mesmos e o seu efeito nas propriedades mecânicas da liga.
- 2ª Parte: Parte experimental: depois da ZCP se deparar com o problema imposto pelo cliente foi necessário elaborar um plano de ação para o mesmo, começando por identificar os defeitos que surgiram nas peças rejeitadas e, de seguida, avaliar as possíveis causas e soluções para os mesmos. Como tal, a estrutura da presente tese seguirá o mesmo raciocínio do plano de ação elaborado.
 - Procedimento experimental: exposição do processo de fabrico de próteses de joelho na ZCP e dos métodos de análise utilizados ao longo deste projeto, nomeadamente o procedimento experimental realizado aquando da preparação metalográfica e os métodos de caracterização microestrutural;
 - Diagnóstico das peças rejeitadas: serão expostos os resultados obtidos, a sua análise e possíveis causas e soluções para o problema. Estas soluções serão abordadas em capítulos próprios.
 - Avaliação da matéria prima: será apresentada uma análise à matéria prima das ligas utilizadas para o fabrico das próteses, pois esta era uma potencial causa para o aparecimento de óxidos;
 - Plano de ação I: a primeira abordagem ao problema teve uma intervenção standard, isto é, o processo de fabrico e posterior tratamento das peças foi realizado segundo o método especificado para estas peças. A fusão e vazamento foi em atmosfera controlada e os tratamentos térmicos foram feitos no forno em vácuo, metodologia standard imposta na ZCP. Assim, as possíveis soluções encontradas envolveram apenas modificações a nível do processo de revestimento cerâmico e ensaios de tratamentos térmicos. Desta forma, serão apresentadas as alterações ao processo de fabrico, o ajuste do tratamento térmico e, finalmente, os resultados obtidos;
 - Plano de ação II: este plano surgiu como forma de estudo de uma alternativa ao processo de fabrico standard imposto na ZCP, ou seja, investigar a possibilidade de fabricar próteses de joelho com recurso à fusão e vazamento atmosférico. Assim, inicialmente serão expostos os ensaios e metodologias seguidas durante o processo de fabrico alternativo e, de seguida, apresentados os tratamentos térmicos testados, bem como os seus resultados.

O plano de ação I foi calendarizado de acordo com o prazo imposto pelo cliente. Até à semana 17 teria que estar pronto um novo lote de aprovação para enviar ao cliente.

O plano de ação II apenas tinha como prazo a data de entrega da dissertação. Assim, foi elaborado um plano com as atividades calendarizadas, como se apresenta na Tabela 1.

Filipa Rocha

[illegible]

1ª PARTE: PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

- Apresentação da evolução histórica das próteses de joelho e os modelos existentes;
- Apresentação dos principais biomateriais utilizados no fabrico de próteses e os seus principais requisitos;
- Exposição das etapas do processo de fabrico de fundição de precisão por cera perdida;
- Análise de diversos artigos científicos sobre precipitação e dissolução de carbonetos em ligas à base de cobalto e influência dos mesmos nas propriedades mecânicas destas ligas.

2 Próteses de joelho

A cooperação entre a engenharia e a medicina é uma aliança crucial na atualidade, tendo como objetivo melhorar a qualidade de vida dos pacientes. Contudo, como a esperança média de vida tem aumentado gradualmente, o número de patologias ósseas e ortopédicas aumenta, fazendo desta aliança entre ciências um desafio de inovação permanente. Desta forma, existem dois fatores de risco que influenciam o aparecimento de doenças articulares, como a osteoartrite do joelho, sendo que o primeiro é o envelhecimento e o segundo o sedentarismo e obesidade na população (Marques 2012).

A osteoartrite do joelho é uma doença articular crónica que se caracteriza pela deterioração da cartilagem das articulações, resultando num desgaste dos ossos, rigidez articular, dor e liberdade de movimentos reduzida (Wittenauer, Smith, e Aden 2013). Segundo a Organização Mundial de Saúde, esta é a sexta causa de deficiência motora mais conhecida a nível mundial e a segunda maior patologia a originar incapacidade em população com idade superior a 60 anos (Marques 2012). A artroplastia das grandes articulações é, sem dúvida, um dos maiores sucessos cirúrgicos dos últimos 100 anos. A artroplastia de joelho é uma das intervenções médicas mais eficazes, sendo a principal forma de reabilitação de pacientes com osteoartrite severa e incapacitante (Marques 2012).

“Avanços nas técnicas cirúrgicas, tecnologia dos materiais e engenharia dos implantes continuam a aumentar as expectativas em relação ao desgaste das superfícies de contacto, à fixação das próteses e à sua longevidade. Tais avanços têm permitido uma expansão das indicações cirúrgicas para pacientes mais jovens, mais ativos e mais pesados.” (Sousa 2012). Porém, como o número total de artroplastias total do joelho realizadas por ano aumentou significativamente nos últimos anos, é essencial que se continue a inovar neste campo, para melhoria das próteses de joelho existentes. Na Figura 1 apresenta-se um exemplo de articulação de joelhos saudável e outra com a cartilagem danificada.

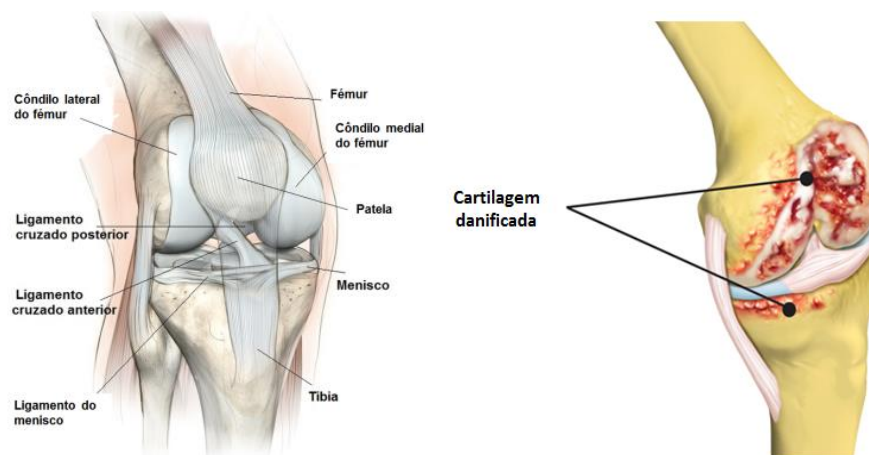


Figura 1:Articulação do joelho (Rico 2015; B. Braun 2016).

2.1 Evolução das próteses de joelho

A artroplastia total de joelho (ATJ) foi um passo muito importante na história dos implantes ortopédicos. A primeira ATJ foi realizada em 1890, com um implante desenvolvido por Themistocles Gluck, que se assemelhava à estrutura de uma dobradiça e era constituída por marfim e fixada com gesso e colofónia (Figura 2). Contudo, esta solução provocava várias infeções e a sua fixação era inadequada (Amendola et al. 2012).

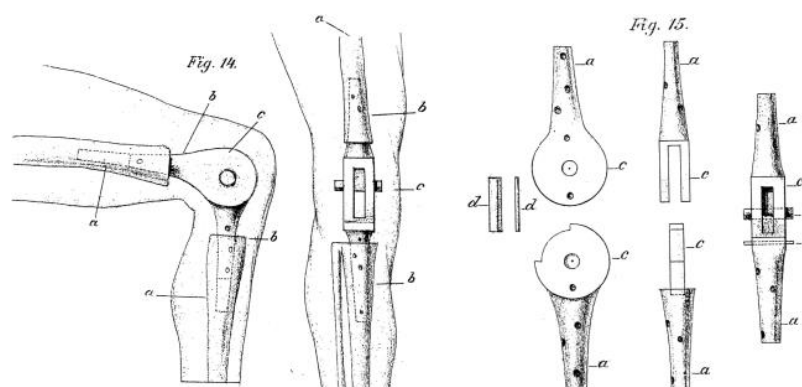


Figura 2: Prótese total do joelho em marfim, desenvolvida por Themistocles Gluck (Brand 2011).

Em 1950, McKeever criou uma prótese que consistia num componente metálico aplicado na tíbia, por forma a recriar a superfície de apoio.

Em 1951, o Dr. Walldius desenvolveu uma articulação feita em acrílico e, passados sete anos projetou-a em cobalto-crómio, porém esta foi apenas utilizada até 1970, pois falhava muito mecanicamente. Sete anos depois, MacIntosh desenvolveu um prato tibial acrílico de interposição femoro-tibial (Amendola et al. 2012).

No início dos anos 70 surgiram as próteses com um design semelhante ao côndilo femoral e, como pioneiro, o Dr. Frank Gunston desenvolveu o *Polycentric Knee* (Figura 3), que era composto por dois componentes femorais em aço inoxidável (medial e lateral) e o prato tibial polimérico. Todavia, esta solução construtiva foi abandonada, uma vez que as áreas de contacto eram reduzidas, havia pouca liberdade rotacional e a técnica cirúrgica era dolorosa (Amendola et al. 2012).

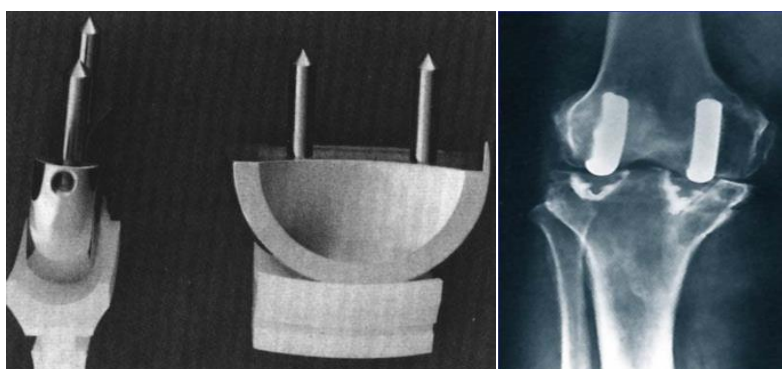


Figura 3: Polycentric Knee. (Ranawat e Ranawat 2012)

A partir desta década podemos dividir as próteses em dois grupos distintos, isto é, pode-se ter uma abordagem anatómica, preservando os ligamentos da articulação, ou possuir uma abordagem funcional, ou seja, simplificando a biomecânica do joelho através da remoção dos ligamentos cruzados (Amendola et al. 2012).

2.1.1 Abordagem anatómica

Começando pela abordagem anatómica, sabe-se que foi em 1970 que Yamamoto e Kodama desenvolveram a primeira prótese no Japão, sendo constituída por um componente tibial em polietileno e um componente femoral em cobalto-crómio. Em 1971 surgem dois novos conceitos, *The anatomical Knee*, desenvolvido por Townley e o *UCI Knee*, criado por Waugh e Smith. Um ano depois, aparece a prótese *The Leeds Knee*, desenvolvida por Seedhom (Figura 4) (Hamelynck 2012).

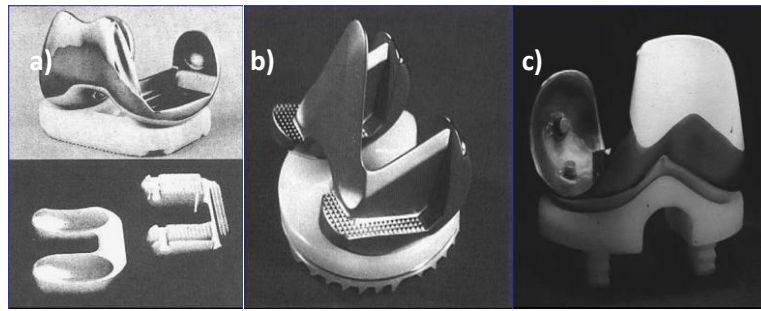


Figura 4: (a) The anatomical knee (b) UCI Knee (c) The leeds knee (Hamelynck 2012).

Já em 1974, os Drs. Chitranjan S. Ranawat, Allan Inglis, John Insall e Peter Walker desenvolveram as próteses unicondilar e duocondilar. Passados três anos, a versão duocondilar foi modificada para incluir a articulação patelofemoral, ficando conhecida como *Duopatella* (Figura 5) (Ranawat e Ranawat 2012).



Figura 5: Duopatella Knee (Hamelynck 2012).

No início dos anos 80, o Dr. David Hungerford e Robert Kenna introduziram a primeira prótese de joelho não cimentada com superfície porosa, permitindo uma melhor adesão ao osso, designada *PCA Total Knee System* (Figura 6). Ao mesmo tempo, outros investigadores melhoravam o conceito da *Duopatella* e, criaram distintas versões do mesmo, *Kinematic Knee* (Howmedica), *Kinematic II* e *Kinemax Plus Systems* (Howmedica). Em 1985, Scott e Thornhill, através da Johnson & Johnson desenvolveram o conceito *PFC Modular Knee, Press Fit Condylar*. Finalmente, no ano de 1986, a Zimmer introduz no mercado a prótese *Miller-Galante*, que permitia fixação com ou sem cimento. A característica inovadora deste implante consistia na existência de uma camada superficial de compósito de fibra de titânio, oferecendo melhor adesão ao osso (Ranawat e Ranawat 2012).



Figura 6: PCA (Porous Coated anatomical) (Ranawat e Ranawat 2012).

2.1.2 Abordagem funcional

A primeira prótese que surgiu para esta abordagem foi desenvolvida por Freeman e Swanson em 1971, *ICLH Knee* (Figura 7). Esta prótese era constituída por um componente femoral

metálico, que rolava sobre um componente tibial em polietileno. Como eram eliminados os ligamentos cruzados foi possível ter maior área de contacto e corrigir grandes deformações. Porém, não era substituída a articulação patelofemoral e o pino de fixação do componente tibial era muito pequeno, não garantindo uma fixação duradoura (Ranawat e Ranawat 2012).



Figura 7: ICLH Knee (Ranawat e Ranawat 2012).

Ainda em 1971, Walker, Ranawat e Insall sentiram a necessidade de ter uma prótese mais estável e, assim, produziram a prótese condilar total (Figura 8). Esta versão foi comercializada com muito sucesso e utilizada por todo o mundo para artroplastias de joelho, pois conseguia substituir todos os componentes do joelho, incluindo os côndilos e a articulação patelofemoral.

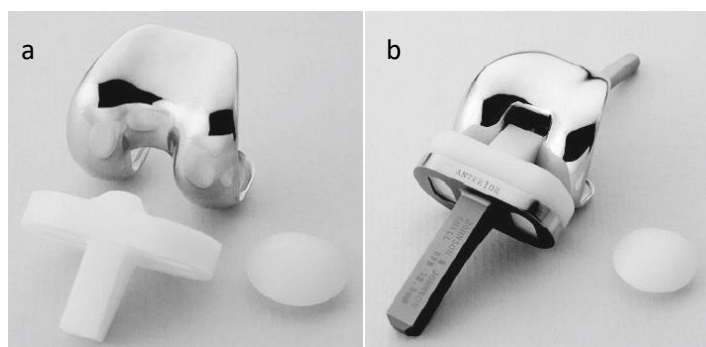


Figura 8: a) Prótese condilar total; b) Prótese total de joelho redesenhada em 1976, para pacientes com deformações graves (Ranawat e Ranawat 2012).

No ano de 1978, o Dr. John Insall e Al Burstein eliminaram problemas que apareciam em próteses desenvolvidas anteriormente, como instabilidade anterior, flexão insuficiente e carregamentos indesejáveis. Esta nova prótese (Figura 9) era constituída por um prato tibial em metal e permitia uma translação limitada mecanicamente, ou seja, quando o ângulo entre a tibia e o fémur chegava aos 70°, gerava-se uma ligação mecânica por meio de uma came, evitando deslocamentos. Assim, esta foi das próteses com maior sucesso na estabilização posterior do joelho (Ranawat e Ranawat 2012).



Figura 9: Insall-Burstein I (Ranawat e Ranawat 2012).

No início da década de 1980, Buechel e Pappas introduziram o conceito de prótese com baixa tensão de contacto (*Low contact stress* – LCS) (Figura 10). Esta foi a primeira abordagem completa para reposição total do joelho usando superfícies de suporte meniscais. Durante os anos seguintes conceberam-se outros conceitos com o intuito de melhorar a qualidade, biocompatibilidade e longevidade dos implantes (Ranawat e Ranawat 2012; Murray 1991)

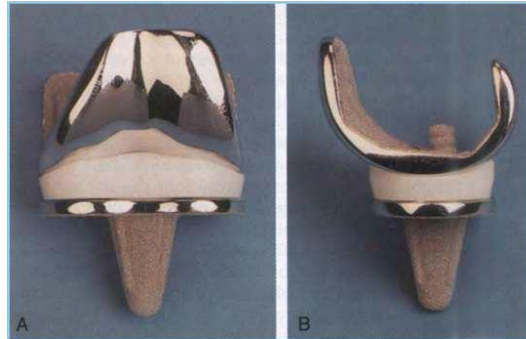


Figura 10: *Low contact stress knee system* (Amendola et al. 2012).

2.2 Tipos de próteses de joelho

Atualmente existem diversos fabricantes de próteses de joelho, existindo mais de 150 *designs* no mercado. Uma vez que existem vários modelos, a escolha da marca e do tipo de próteses é feita pelo médico responsável. Tal seleção é feita consoante diferentes fatores: situação física e anatómica do paciente, estabilidade dos ligamentos, idade, peso, estilo de vida, experiência do cirurgião e custos.

As próteses de joelho são constituídas por três componentes principais, componente femoral, componente tibial e o componente patelar. O componente femoral possui a curvatura da extremidade do osso do fémur e no centro tem um sulco troclear para que a patela se mova para cima e para baixo suavemente, enquanto o joelho dobra e estica. O componente tibial é uma plataforma plana metálica assente num espaçador polimérico (polietileno). Este componente varia de estrutura, dependendo do tipo da cirurgia necessária. Finalmente, o componente patelar possui uma forma abóbada em polietileno que imita a patela. Nem todas as próteses apresentam este último componente (FARM 2016; Leite 2014; Arthro Health 2016; Barreto 2011; Davis 2003).

Pode-se categorizar as próteses de joelho em três grupos principais: tipo de componente tibial, tipo de fixação e tratamento do ligamento cruzado posterior.

Os implantes podem ser de apoio fixo (*fixed-bearing implants*) ou de apoio móvel (*mobile-bearing implants*). A artroplastia de joelho mais comum utiliza o componente tibial de apoio fixo, ou seja, a plataforma de polietileno está fixa no prato tibial metálico e o componente femoral roda sobre o espaçador. Quando se pretende um implante de melhor desempenho com menos desgaste recomenda-se as próteses de apoio móvel, pois o espaçador de polietileno pode rodar pequenos ângulos dentro do componente tibial. Isto oferece ao paciente graus de maior rotação para os lados medial e lateral (FARM 2016; Leite 2014; Arthro Health 2016; Barreto 2011; Davis 2003).

Outra grande diferença entre o tipo de prótese de joelho é o método de fixação utilizado. Existem três soluções possíveis, cimentação, não cimentação e híbrido. As próteses utilizadas na artroplastia de joelho são na sua maioria cimentadas. Na fixação por cimentação o cirurgião utiliza cimento para ligar adesivamente a superfície da prótese e do osso, sendo que o cimento mais recorrente nesta aplicação é o polimetil-metacrilato (PMMA). Esta solução oferece uma excelente fixação precoce e grande estabilidade na transferência de cargas do osso para a prótese. A grande desvantagem desta construção reside na sua longevidade, pois o cimento ósseo pode enfraquecer com o avançar do tempo, surgindo fissuras e detritos. A fixação sem recurso a cimento é possível com ajuste por interferência, isto é, com o decorrer do tempo ocorre o crescimento ósseo em volta

superfície do implante (osteointegração). A maioria das próteses não cimentadas são texturizadas ou revestidas com um material poroso, que ajuda na osteointegração. Este tipo de fixação requer maior tempo de recuperação e pode gerar mais fraturas ósseas do que a solução anterior. Finalmente, a fixação híbrida consiste no componente femoral não cimentado e os componentes tibial e patelar cimentados (FARM 2016; Leite 2014; Arthro Health 2016; Barreto 2011; Davis 2003).

Por fim, o sacrifício ou não do ligamento cruzado posterior (LCP) permite também classificar os implantes existentes. Quando se remove o LCP durante a cirurgia recorre-se a mecanismos com estabilização posterior (PCLS– *Posterior Cruciate Ligament Stabilized*), sendo estes os mais comuns nas artroplastias de joelho. A estabilização posterior possibilita uma restauração da cinemática do joelho segura e fiável e reduz o desgaste da plataforma de polietileno. Além disso, apresenta melhor deslize e bloqueio do fémur sobre a tíbia durante a flexão, aumentando a resistência a subluxações e é indicada para pacientes com deformações graves. Nesta construção o componente tibial apresenta uma superfície elevada com um pino interno que encaixa na came do componente femoral, evitando que o fémur deslize demasiado para a frente na tíbia quando se dobra o joelho. Quando se preserva o LCP recorre-se a próteses com retenção do mesmo (PCLR – *Posterior Cruciate Ligament Retaining*). Estas requerem menor remoção óssea e são indicadas para pacientes cujo ligamento ainda é capaz de estabilizar a articulação. A sua construção difere das próteses com estabilização posterior, uma vez que não possuem o pino central no componente tibial. Na Figura 11 apresentam-se as diferenças entre estas próteses (FARM 2016; Leite 2014; Arthro Health 2016; Barreto 2011; Davis 2003).

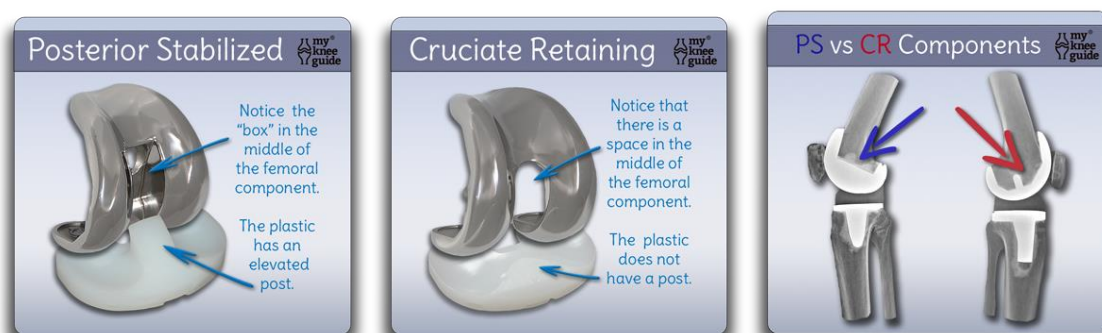


Figura 11: Comparação das próteses de ligamento com conservação do ligamento cruzamento e sem preservação (Hatten 2016).

Os *designs* atrás referidos fazem parte do grupo de próteses tricompartmentais e são aplicadas em artroplastia total de joelho. As próteses unicompartmentais são destinadas a artroplastia parcial de joelho e servem para substituir apenas a parte da articulação danificada (Figura 12).



Figura 12: Prótese de joelho unicompartmental (Arthro Health 2016).

2.3 Normalização

Um dos passos mais importantes da integração económica da União Europeia foi a eliminação progressiva das barreiras técnicas às trocas comerciais entre os países membros, a qual foi conseguida através da Resolução do Conselho Europeu aprovada em 1985, relativa à harmonização das regulamentações técnicas e normalização. Esta Resolução ficou conhecida como “Nova Abordagem”, pois impôs requisitos essenciais de saúde, segurança e ambientais às Diretivas comunitárias (Apormed 2017). Para que haja comércio de próteses e posterior implementação destas no organismo humano é imprescindível que estas obedeçam a um conjunto de especificações definidas por normas.

O fabrico de próteses de joelho envolve diversas áreas, portanto optou-se por mostrar as normas mais importantes, diretamente relacionadas com o processo de fabrico.

- ISO 13485: 2003 – *Medical Devices – Quality Management Systems – requirements for regulatory purposes*: estabelece os requisitos para um sistema de gestão da qualidade de uma organização que fabrique dispositivos médicos, sendo uma adaptação da norma ISO 9001 para estas aplicações.
- ISO 5832 – *Implants for surgery – Metallic Materials*: esta norma engloba um conjunto de catorze normas relacionadas com as características dos materiais metálicos empregues no fabrico das próteses. Algumas especificações presentes referem-se à microestrutura (tamanho de grão, fases constituintes, tamanho máximo de inclusões, entre outros), composição química e propriedades mecânicas do material. O projeto da presente dissertação tem que estar certificado com a parte 4 da norma ISO 5832 – *Cobalt-chromium-molybdenum casting alloy*.
- ISO 7207 – *Implants for surgery – Components for partial and total knee joint prostheses*
 - Part 1: 2007 – *Classification, definitions and designation of dimensions*: classifica os componentes femoral, tibial e patelar para próteses unicompartmentais e tricompartmentais. Oferece definições e dimensões dos componentes.
 - Part 2: 2011 – *Articulating surfaces made of metal, ceramic and plastics materials*: especifica os requisitos de acabamento da superfície da prótese e fornece um guia para validação do processo de produção.
- ISO 14879 – *Implants For surgery – Total knee-joint prostheses*
 - Part 1: 2000 – *Determination of endurance properties of knee tibial trays*
- ISO 9583: 1993 – *Implants for surgery – Non-destructive testing – Liquid penetrant inspection of metallic surgical implants*: método de deteção e avaliação de defeitos internos, de acordo com a norma ISO 3452.
- ISO 9584: 1993 – *Implants for surgery -- Non-destructive testing -- Radiographic examination of cast metallic surgical implants*: método de deteção e avaliação de defeitos internos de acordo com a norma ISO 1027 e ISO 5579.

3 Biomateriais metálicos

A proporção de idosos na população está a crescer rapidamente e prevê-se que haja um aumento no número de pacientes a sofrer devido a lesões provocadas por quedas ou deterioração das funções corporais. Para melhorar a qualidade de vida destes pacientes tem que se aperfeiçoar as técnicas de reconstrução do corpo humano e os biomateriais metálicos podem contribuir para este desenvolvimento, pois, devido às suas propriedades mecânicas e químicas permitem substituir tecidos duros. A seleção dos biomateriais depende das condições mecânicas, químicas e biológicas às quais o implante vai estar sujeito quando em contacto com os tecidos humanos. Esta seleção é um fator fundamental para o sucesso da prótese a longo prazo, permitindo o máximo conforto do paciente (Leite 2014). É sabido que mais de 70% dos implantes biomédicos são feitos em biomateriais metálicos (Hench e Jones 2005)

O termo biomaterial foi definido de diversas formas por diferentes autores ao longo dos últimos anos. Em 1974, em resposta a um pedido da Organização Mundial de Saúde, biomaterial foi definido como “substância sistêmica e farmacologicamente inerte concebida para implantação ou incorporação em tecidos vivos”. Dez anos depois, o Instituto Nacional da Saúde dos Estados Unidos da América surgiu com uma definição reformulada, sendo um biomaterial “qualquer substância (outra que não um medicamento) ou combinação de substâncias, de origem sintética ou natural, que possam ser usadas por qualquer período de tempo como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta, ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (Félix 2008). “No escopo desta revisão, os biomateriais são definidos como dispositivos que entram em contacto com sistemas biológicos, com aplicações diagnósticas, cirúrgicas ou terapêuticas, podendo ser constituídos por compostos de origem sintética ou natural.” (Pires, Bierhalz, e Moraes 2015).

A utilização de biomateriais não é recente e a sua aplicação na correção dos diversos tipos de problemas relacionados com saúde humana remonta à antiguidade (Pires, Bierhalz, e Moraes 2015). A aplicação de materiais metálicos em implantes médicos iniciou-se no século 19, com o crescimento da indústria metalúrgica durante a revolução industrial. Contudo, só em 1860 quando Joseph Lister desenvolveu a técnica cirúrgica asséptica é que estes implantes foram bem-sucedidos. Desde então, os materiais metálicos continuam a ser amplamente utilizados durante as cirurgias ortopédicas estando presentes em dispositivos temporários (placas de fixação óssea, pinos e parafusos) e em implantes permanentes (substituição total de articulações). Atualmente estes materiais também se empregam na medicina dentária, em endopróteses expansíveis (*stents*) e em válvulas cardíacas artificiais (Chen e Thouas 2015).

Esta classe de materiais apresenta diversas propriedades interessantes, podendo-se destacar o excelente desempenho mecânico, como a elevada resistência à fadiga e à fratura, que proporcionam um desempenho a longo prazo confiável em situações de grande carga de tração ou compressão. Além disso, estes materiais são fáceis de trabalhar e permitem obter geometrias complexas (Pilliar 2009). Todavia, apesar da grande gama de materiais metálicos existentes, apenas alguns são biocompatíveis e capazes de ter sucesso a longo prazo (Chen e Thouas 2015). Desta forma, aspetos relevantes acerca deste grupo de materiais serão abordados de seguida.

3.1 Principais requisitos

Os metais e suas ligas têm que satisfazer uma série de requisitos para que possam ser empregues com segurança no organismo humano. Fundamentalmente, pode-se classificar quatros requisitos principais: biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão, biofuncionalidade e processabilidade.

3.1.1 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade não é uma propriedade intrínseca do material, nem pode ser considerada como tal, pois, o grau de biocompatibilidade, é, também, dependente do tipo de aplicação médica. Esta propriedade representa a capacidade de um material desempenhar uma função, oferecendo uma resposta apropriada numa determinada aplicação com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contacto com tecidos vivos ou fluidos orgânicos (Davis 2003).

3.1.2 Resistência à corrosão

A corrosão é um fenómeno indesejável nas próteses, pois se as substâncias químicas do organismo humano reagirem com a liga metálica há formação de óxidos ou outros compostos resultantes da reação química, enfraquecendo o implante.

Os fluidos corporais consistem numa solução aquosa com oxigénio dissolvido, proteínas, vários iões e hidróxidos, podendo ser agressivos para os metais, provocando a sua corrosão e, consequentemente, libertação de partículas que se podem alojar nos tecidos junto à prótese metálica danificando-a e provocando complicações para o paciente. Os metais nobres, como o ouro e a platina, não são suscetíveis a processos corrosivos, porém, os restantes metais são sensíveis a tais processos quando são implantados no corpo humano.

De um modo geral, a resistência à corrosão é conseguida por meio de uma fina película de óxido formada pela reação do metal com o meio envolvente. Esta película, responsável pelo fenómeno de passivação, impede a troca de eletrões, protegendo a superfície (Pires, Bierhalz, e Moraes 2015).

Em suma, o material da prótese deve ser estável e apresentar resistência à corrosão apropriada, a fim de evitar a degradação no ambiente biológico.

3.1.3 Biofuncionalidade

Consiste na relação entre as propriedades mecânicas e físicas do material, compatíveis com a sua função específica no corpo humano. É necessário ter em conta os seguintes parâmetros de escolha das ligas: módulo de elasticidade, resistência à fadiga, resistência à fratura, resistência à tração, resistência ao desgaste e extensão após rutura (Rocha 2010).

- **Módulo de Young:** no caso das próteses metálicas, o valor do módulo de elasticidade deverá ser o mais próximo possível do valor do osso, isto é, entre 15 e 23 GPa (CES EduPack 2016). Porém, um inconveniente das ligas metálicas é o seu elevado módulo de elasticidade comparativamente com o osso. Esta disparidade pode provocar a reabsorção óssea (*Stress Shielding*), pois a carga que normalmente incidia sobre o osso vai ser absorvida pelo material, provocando a perda de densidade do osso e, consequentemente, o seu enfraquecimento.
- **Resistência à fadiga:** a resistência à fadiga refere-se à amplitude máxima das tensões cíclicas que pode ser aplicada a um material sem causar falha por fadiga. Esta propriedade varia sensivelmente com a microestrutura do material, com a qualidade da superfície e com as condições de serviço (frequência cíclica, desgaste, ambiente corrosivo do meio, entre outros). A falha por fadiga geralmente acontece nos locais com maior concentração de tensões e inicia-se com a propagação lenta de fissuras, originando falhas catastróficas. Logo, as fraturas por fadiga são perigosas pois ocorrem em condições normais de serviço sem aviso prévio de rutura. No que diz respeito a implantes metálicos, era de esperar que estes sobrevivessem a milhões de deformações ao longo da sua vida, porém, é imprescindível um exame minucioso da resistência à

fadiga, dado que a fratura por fadiga é a principal causa de falha prematura em implantes biomédicos (Chen e Thouas 2015).

- **Resistência à fratura:** representa outra propriedade do material muito importante, devendo ser considerada no *design* do implante. É uma medida da capacidade que um material tem para resistir à propagação de fissuras até que ocorra a fratura. A capacidade dos metais se deformarem plasticamente tem um forte efeito na resistência à fratura, uma vez que a deformação plástica pode originar falhas agudas, reduzindo a concentração local de tensões (Chen e Thouas 2015).
- **Resistência à tração:** descreve a capacidade que um material tem para resistir a uma tensão antes de atingir a rutura. É uma propriedade importante pois permite inferir a presença de defeitos nas peças, tais como a porosidades ou inclusões. A existência destes defeitos nos implantes metálicos induz um valor da tensão inferior ao habitual (Félix 2008).
- **Resistência ao desgaste:** grande parte das próteses trabalha sob a ação de cargas mecânicas que geram atrito, deslizamento e, conseqüentemente libertação de detritos. Assim, os implantes devem apresentar elevada resistência ao desgaste, para não comprometer a integridade mecânica e estrutural do mesmo (Pires, Bierhalz, e Moraes 2015).
- **Extensão após rutura:** permite saber a ductilidade de um material, isto é, mede o grau de deformação plástica que o material suporta até à rutura.

3.1.4 Processabilidade

A par das propriedades referidas anteriormente, referentes apenas às principais características que os metais devem ter para haver uma boa integração da prótese no corpo humano, tem que se ter em conta os processos de fabrico existentes. Os métodos mais comuns para obter os implantes são a fundição, maquinagem, forjamento e o fabrico de aditivo. Uma vez que todos os processos apresentam características diferentes, é necessário seleccionar o mais adequado para a aplicação em questão, pois dependendo da escolha pode-se melhorar ou não as características do material.

3.2 Principais biomateriais metálicos

Os três materiais metálicos mais utilizados no fabrico de próteses são o titânio e suas ligas, ligas à base de cobalto-crómio e o aço inoxidável.

3.2.1 Titânio e suas ligas

O titânio e suas ligas têm sido amplamente utilizados como biomateriais em próteses, dispositivos cardiovasculares e de fixação de fraturas. É um material com elevada biocompatibilidade, com baixa densidade, rigidez menor do que o aço inoxidável, permitindo uma melhor osteointegração, contudo é um material muito dispendioso. Além disso, apresenta elevada resistência à corrosão pois possui a capacidade de formar um filme de óxido estável na superfície, mesmo estando em contacto com os tecidos e fluidos corporais. Esta camada é principalmente constituída por dióxido de titânio (TiO₂) e a sua espessura varia entre 2 a 20 nm (Leite 2014).

Um inconveniente do titânio comercialmente puro (Ti-CP) é a baixa resistência ao desgaste, sendo, portanto, um material desapropriado para situações de elevadas solicitações. Com o propósito de melhorar a resistência mecânica, é recorrente utilizar o titânio comercialmente puro como elemento base e adicionar outros elementos para formar ligas (Leite 2014; Pires, Bierhalz, e Moraes 2015).

O titânio puro possui duas formas alotrópicas distintas: a fase α , que apresenta um arranjo hexagonal compacto (HC) até 882°C e a fase β surge acima desta temperatura, apresentando uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). As propriedades mecânicas das ligas de titânio dependem das proporções relativas das fases α e β , que variam consoante a adição de diferentes elementos de liga, alterando as temperaturas de transformação. Elementos como o alumínio (Al), estanho (Sn) e zircônio (Zr) estabilizam a fase α , enquanto elementos como vanádio (V), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) e manganês (Mn) estabilizam a fase β . Assim, de acordo com a estrutura após processamento, as ligas de titânio dividem-se maioritariamente em α , $\alpha + \beta$ e β . Resumidamente, as ligas do tipo α apresentam boa resistência à corrosão, mas possuem uma resistência mecânica limitada a baixas temperaturas. Já as ligas β detêm menor módulo de Young, desfavorecendo o processo de reabsorção óssea e apresentam elevada resistência (Leite 2014; Pires, Bierhalz, e Moraes 2015). A liga $\alpha + \beta$ (Ti6Al4V) é a mais comum para aplicações ortopédicas e contém um ou mais elementos estabilizadores β , sendo que à temperatura ambiente apresenta as fases α e β em equilíbrio. Além disso, é possível ajustar as características mecânicas destas ligas através de tratamentos térmicos (Félix 2008). A Tabela 2 apresenta as composições químicas das principais ligas de titânio.

Tabela 2: Composição química das principais ligas de titânio utilizadas em implantes (Freese, Volas, e Wood 2001).

Designação Comercial	Designação ASTM	Composição (% em peso)							
		Al	V	Fe	O	C	N	H	Ti
Ti CP –1	ASTM F67	-	-	<0,20	<0,18	<0,10	<0,03	<0,015	Base
Ti CP – 4	ASTM F67	-	-	<0,50	<0,40	<0,10	<0,05	<0,015	Base
Ti6Al4V	ASTM F1472	<6,00	<4,00	<0,20	<0,20	<0,10	<0,03	<0,015	Base
Ti6Al4V ELI	ASTM F136	<6,00	<4,00	<0,20	<0,13	<0,10	<0,03	<0,015	Base

3.2.2 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis apresentam boas propriedades mecânicas, têm fácil processamento, alta disponibilidade e baixo custo comparativamente com outros materiais. São ligas à base de ferro que contêm crómio em proporções superiores a 12%, sendo este último o responsável pela formação da camada passivadora (Cr_2O_3) na superfície do metal, garantindo a característica inoxidável. Assim, quanto maior for o teor de crómio na liga, maior será a resistência à corrosão. Estas ligas têm carbono na sua estrutura, podendo formar precipitados de carbonetos de crómio nas fronteiras de grão e, conseqüentemente, diminuir a resistência à corrosão (Pires, Bierhalz, e Moraes 2015).

O aço mais comum no fabrico de próteses ortopédicas é denominado 316L pelo Instituto Americano do Ferro e do aço (AISI) sendo descrita a sua composição química na Tabela 3. Este possui um teor máximo de carbono de 0.03% sendo, portanto, muito resistente à corrosão provocada pelos fluidos corporais. Além disso, a presença de Mo melhora a resistência à corrosão nas fronteiras de grão e a adição de níquel (Ni) estabiliza a fase austenítica do ferro à temperatura ambiente. Todavia, a biocompatibilidade deste elemento tem sido posta em causa, devido à possível toxicidade para o organismo humano, sendo que há casos de pacientes com reações adversas à presença de Ni. Por este motivo, têm sido feitos estudos para desenvolver ligas alternativas sem níquel (Hench e Jones 2005).

Tabela 3: Composição química do aço inoxidável 316L (Chen e Thouas 2015).

Designação Comercial	Designação ASTM	Composição (% em peso)									
		Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	N	C	P	S
316L	ASTM F138	17,0-19,0	13,0-15,0	2,25-3,0	<2,0	<0,75	<0,50	<0,10	<0,03	<0,025	<0,01

3.2.3 Ligas à base de cobalto

As ligas à base de cobalto foram descobertas em 1900 por Elwood Haynes, através da fusão de cobalto (Co) e cromo (Cr), e foram denominadas *Stellite*, tornando-se um material muito importante para aplicações de elevada resistência ao desgaste. Em 1930, desenvolveu-se a liga para fundição CoCr, *Vitallium*, para produção de próteses dentárias. Nos finais de 1930, Charles Venable e Walter Stuck mostraram que a mesma liga podia ser utilizada em implantes médicos. Assim, a liga *Vitallium* começou a ser usada para o fabrico de próteses acetabulares e, em 1960, introduziram-se os métodos de substituição total e parcial da anca. Estas ligas são não-magnéticas, altamente resistentes ao desgaste e à corrosão, proporcionando a sua utilização por longos períodos de tempo (Davis 2003).

3.2.3.1 Principais ligas à base de cobalto para aplicações biomédicas

Atualmente, as ligas CoCr são utilizadas para aplicações biomédicas ortopédicas, como próteses de anca ou joelho, sendo possível processar estas ligas por forjamento ou fundição por cera perdida. O processo de forjamento permite obter uma resistência mecânica e tenacidade máximas devido ao encruamento, no caso de se realizar trabalho abaixo da temperatura de recristalização, contudo, o tamanho de grão pode não ser uniforme. O processo de fundição por cera perdida induz uma microestrutura uniforme, porém o tamanho de grão é maior do que no caso anterior, logo a resistência mecânica das próteses poderá ser menor. Defeitos como porosidades também podem ser um problema na fundição, porém, é um aspeto que se pode controlar através da geometria da moldação ou com pós-tratamentos através de processos que vão ser referidos num capítulo posterior. Por outro lado, a fundição apresenta custos de processamento menores, pois as peças não necessitam de tantos acabamentos como no forjamento.

A escolha do processo de fabrico de próteses em CoCr será função do *trade-off* entre o custo e as propriedades pretendidas. Quando as propriedades obtidas por fundição são suficientes, a fundição domina. Todavia, quando é necessário ter a máxima resistência mecânica escolhe-se o forjamento e/ou prensagem a quente (Davis 2003).

A American Society for Testing and Materials (ASTM) lista quatro ligas à base de cobalto que são recomendadas para aplicações biomédicas:

- Liga ASTM F75, para fundição (*Haynes-Stellite alloy 21*)
- Liga ASTM F799, para forjamento
- Liga ASTM F90, para forjamento (*Haynes-Stellite alloy 25*)
- Liga ASTM F562, para forjamento.

A liga ASTM F75 (Co₂₈Cr₆Mo) destaca-se no fabrico de próteses devido à sua elevada resistência à corrosão em fluidos fisiológicos do corpo. Variações no processo de fundição podem gerar microestruturas diferentes, que influenciam fortemente as suas propriedades. Em primeiro lugar, o arrefecimento desequilibrado durante a solidificação pode induzir a formação de uma microestrutura nucleada, onde as regiões interdendríticas se tornam num soluto rico em cromo e molibdénio e as zonas dendríticas ficam desprovidas de cromo e ricas em cobalto. Esta variação é uma situação eletroquímica desfavorável, uma vez que as regiões desprovidas de cromo se tornam

anódicas em relação à restante microestrutura. Em segundo lugar, é um processo com dificuldade em controlar o tamanho de grão, podendo aparecer grãos grandes, que reduzem a tensão limite elasticidade. Pequenas adições de molibdênio podem ajudar a diminuir o tamanho de grão e, conseqüentemente, aumentar a resistência. Por último, defeitos de fundição, como inclusões e porosidades, podem surgir. A ZCP possui duas ligas para o fabrico de próteses, a ASTM F75 e a liga Zollern Super N, sendo que as duas têm composições muito semelhantes (Davis 2003; Freels et al. 2006).

A liga ASTM F799 (Co28Cr6Mo) é uma versão modificada da F75, que foi mecanicamente processada por forjamento a quente depois da fundição. A sua microestrutura tem grãos mais trabalhados do que a liga F75. A resistência à fadiga, tensão limite elasticidade e resistência à tração são superiores às da liga F75 (Davis 2003; Freels et al. 2006).

A liga ASTM F90 (Co20Cr15W10Ni) tem na sua constituição tungstênio e níquel, que melhoram a sua maquinabilidade e propriedades de fabrico. No estado recozido, as suas propriedades mecânicas são semelhantes à liga F75, mas em trabalho a frio estas características podem ser duplicadas. Estas tem elevada resistência à tração e à fadiga, o que as elege para próteses que requerem tempo de vida útil longo sem fratura ou tensões de fadiga, como próteses articulares totais (Davis 2003; Freels et al. 2006).

A ASTM F562 (Co35Ni20Cr10Mo) combina resistência mecânica, com elevada ductilidade e resistência à corrosão. Se esta for sujeita a tratamentos térmicos pode-se obter uma microestrutura controlada e aumentar a resistência mecânica. Contudo, é muito difícil trabalhar esta liga a frio e, portanto, só se podem fabricar grandes implantes através de forjamento a quente. A elevada resistência à fadiga e à tração, tornam esta liga adequada para aplicações que requerem longas vidas de serviço, como as hastes das próteses de anca (Davis 2003; Freels et al. 2006).

A composição química das ligas à base de cobalto utilizadas em aplicações biomédicas é apresentada na Tabela 4. Destaca-se na tabela a liga utilizada nesta dissertação.

Tabela 4: Composição química das ligas de CoCr utilizadas em aplicações biomédicas (Davis 2003).

Designação ASTM	Designação Comercial	Composição (% em peso)										
		Co	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	P	S
F 75	Vitalium; Haynes 21	Bal.	21,0 - 30,0	5,0- 7,0	1,0	0,75	0,35	1,0	1,0	0,20	0,02	0,01
F 799	Co28Cr6Mo para forjamento	Bal.	26,0 - 30,0	5,0- 7,0	1,0	0,75	0,35	1,0	1,0	-	-	-
F 90	Haynes 25	Bal.	19,0 - 21,0	-	9,0- 11,0	3,0	0,05- 0,15	0,4	1,0- 2,0	14,0 - 16,0	0,04	0,03
F 562	MP35N	Bal.	19,0 - 21,0	9,0- 10,5	33,0 - 37,0	1,0	0,025	0,15	0,15	-	0,015	0,01

3.2.3.2 Estrutura e efeito dos elementos de liga nas ligas à base de cobalto

A biocompatibilidade e as propriedades mecânicas das ligas à base de cobalto são afetadas pela sua microestrutura e pelos tratamentos térmicos realizados, ou seja, estas dependem da estrutura das fases existentes e da precipitação de carbonetos.

As ligas CoCr fazem parte da família das superligas e são geralmente utilizadas a temperaturas superiores a 540°C. A sua microestrutura consiste numa matriz dendrítica rica em cobalto mais fases secundárias. As fases secundárias podem ser carbonetos ou fases intermetálicas presentes nas zonas interdendríticas e nas fronteiras de grão. Os carbonetos são fruto da combinação de Co, Cr e Mo e denominam-se M_nC_n , onde M representa os metais e C o carbono.

Dependendo da concentração de carbono e dos elementos de liga, o processo de precipitação pode ocorrer devido a transformações eutectóides ou simples precipitações. Devido à presença de Cr, os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ são os mais comuns nesta liga, contudo, podem existir outros carbonetos ricos em cromo, M_7C_3 e M_3C_2 . Os outros elementos presentes podem formar os carbonetos M_6C e MC. Os carbonetos $M_{23}C_6$ formam-se durante a solidificação em ligas com muito cromo e carbono. Depois de tratamentos térmicos é possível dissolver os carbonetos $M_{23}C_6$ na matriz ou então convertê-los em M_6C , que são uns carbonetos menos prejudiciais para as propriedades mecânicas da liga, pois são mais estáveis. Nas ligas de cobalto com tungstênio e molibdênio com concentrações mássicas superiores a 4% é mais comum formarem-se carbonetos do tipo M_6C em vez de $M_{23}C_6$. Os carbonetos M_7C_3 e M_3C_2 formam-se em ligas à base de cobalto com baixo teor de cromo, logo é raro estes dois tipos aparecerem nas ligas biomédicas (Podrez et al. 2010)

A temperatura de utilização das superligas é restringida não pelas transformações alotrópicas, mas sim pela temperatura de fusão incipiente (no caso das ligas à base de cobalto acima dos 1200°C) e pela dissolução de fases endurecedoras. A adição de elementos de liga permite controlar a temperatura das transformações alotrópicas, ou seja, os elementos de liga modificam a transformação da estrutura cúbica de faces centradas (CFC) para HC. Elementos como Cr, Mo, W e Si estabilizam a fase HC e outros como C, Ni, Mn e Fe estabilizam a fase CFC (Pilliar 2009). Abaixo são descritos os principais efeitos dos principais elementos de liga.

- **Crômio:** é o elemento que proporciona maior resistência ao desgaste, maior resistência mecânica (quando presente como soluto) e elevada resistência à corrosão e oxidação, através da formação da película de Cr_2O_3 . Porém, contribui muito para a formação de carbonetos ricos em cromo ($M_{23}C_6$, M_7C_3 e M_3C_2) (ASM 1992).
- **Molibdênio e tungstênio:** o molibdênio permite que a liga seja resistente a halogéneos e seus compostos, aumenta a resistência à corrosão e refina o tamanho de grão, melhorando a resistência mecânica. Ao adicionar tungstênio reduz-se a quantidade de rechupes, poros e segregações. Porém, este diminui a resistência à corrosão e a resistência à fadiga. O molibdênio e o tungstênio em conjunto servem para oferecer resistência adicional à matriz, devido ao seu grande raio atômico, que impede deslocamentos de fluxo entre os átomos do soluto. Além disso, proporcionam um endurecimento por solução sólida. Contudo, quando estão presentes em grandes quantidades é provável que haja formação de carbonetos durante a solidificação (M_6C) (Chen e Thouas 2015).
- **Níquel:** aumenta a resistência à corrosão e proporciona um endurecimento por solução sólida.

3.2.4 Comparação das principais propriedades mecânicas entre materiais

Como já foi referido, cada liga tem as suas vantagens e desvantagens, porém, a escolha do biomaterial ideal depende de vários fatores: custo, disponibilidade, propriedades mecânicas, biocompatibilidade com o paciente, necessidade do mesmo, entre outros. Como tal, na Tabela 5 são apresentadas as principais características e propriedades de cada um dos grupos acima mencionados.

Como síntese, elaborou-se uma tabela para comparar os diferentes biomateriais utilizados no fabrico de próteses ortopédicas com as propriedades do osso humano (Tabela 6). Para facilitar a comparação dos materiais elaboraram-se dois gráficos de barras presentes na Figura 13 e Figura 14.

Tabela 5: Vantagens e desvantagens dos três materiais mais utilizados no fabrico de próteses de joelho (Davis 2003)

	Titânio e suas ligas	Aços Inoxidáveis	Ligas de CoCr
Vantagens	Biocompatibilidade Menor módulo de Young Resistência à corrosão Resistência à fadiga	Menor custo Maior disponibilidade Facilidade de processamento	Resistência à corrosão Resistência ao desgaste Resistência à fadiga
Desvantagens	Baixa resistência à tensão de corte Resistência ao desgaste mais baixa Custo mais elevado	Elevado módulo de Young Comportamento a longo prazo	Biocompatibilidade Elevado módulo de Young

Tabela 6: Comparação dos diferentes biomateriais utilizados no fabrico de próteses ortopédicas e comparação com o osso humano (CES EduPack 2016).

	Ligas CoCr		Ligas Ti						
	ASTM F75	ASTM F90	ASTM F67 (Pure G4)	ASTM F136 (Ti-6Al-4V)	AISI 316L	Ouro	Prata	Osso trabecular da tibia	Osso trabecular do fémur
E [GPa]	220-230	225-240	105-120	113-115	195-205	77-81	70-73	15-23	13-20
$\sigma_{0.2}$ [MPa]	440-460	310-430	485-570	785-900	170-310	165-205	190-300	107-133	100-126
ϵ_r [%]	8-10	30-35	15-25	8-10	30-50	2-6	1-2	2-4	1-3
ρ [kg/m ³]	8000-8800	9000	4500	4000	7870-8000	19300	10500	1790-2100	1790-2100
Preço [€/kg]	6-10	27-30	12	20	4	3500	50-60	-	-

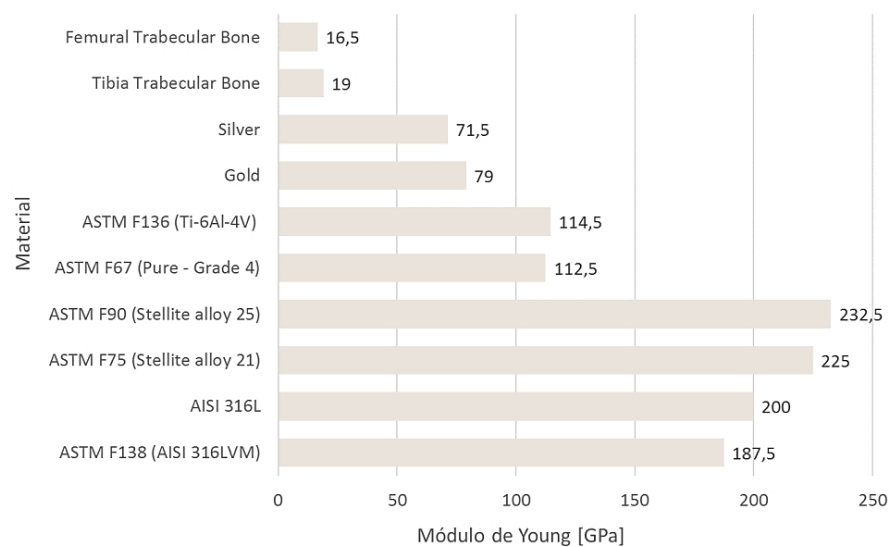


Figura 13: Gráfico que compara os diferentes biomateriais com o osso humano em termos de módulo de Young. Dados de (CES EduPack 2016).

Observando o gráfico da Figura 13 nota-se que as ligas CoCr são, em termos de rigidez, as piores. Estas apresentam um valor de módulo de Young muito elevado comparativamente com o osso, o que é um problema. Ao apresentar uma rigidez muito superior à do osso poderá dar-se a reabsorção óssea. Assim, quanto menor foi o módulo de Young melhor é. Para além dos biomateriais considerados materiais preciosos, o titânio é o que melhor se adequa ao valor da rigidez do osso humano.

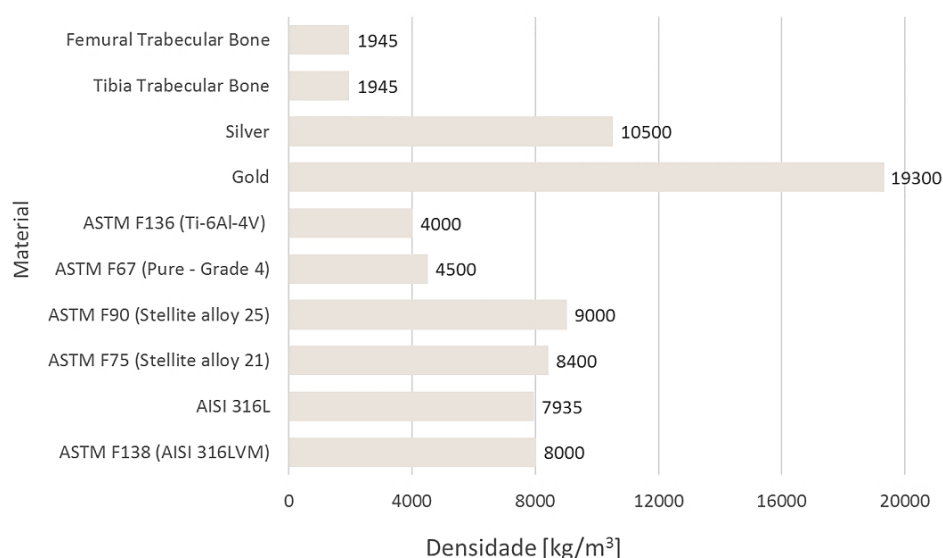


Figura 14: Gráfico que compara os diferentes biomateriais com o osso humano em termos de densidade. Dados de (CES EduPack 2016).

Analisando a Figura 14 constata-se que as ligas de titânio são as que têm menor densidade, permitindo fazer as próteses mais leves. Mais uma vez, as ligas CoCr ficam em desvantagem relativamente ao titânio, pois são mais densas. O ouro, apesar de ser um material muito biocompatível é um metal muito pesado.

3.3 Futuro dos biomateriais metálicos

O uso de metais como biomateriais remonta há muitas décadas, contudo ainda há resquícios da ideia de metais como material não ideal, devido às memórias dos danos ambientais e humanos causados por metais pesados. Adicionalmente, os metais são tipicamente materiais artificiais e não têm biofunções, tornando-os ainda menos atrativos como biomateriais. Por outro lado, a rápida evolução tecnológica dos cerâmicos e polímeros possibilitou a sua aplicação em dispositivos médicos nas últimas três décadas. Contudo, mais de 70% dos implantes ainda são feitos em metal e esta percentagem continuará inalterada devido à sua elevada resistência mecânica, tenacidade e durabilidade (Hanawa 2010). Era ideal que os biomateriais metálicos não contivessem elementos metálicos tóxicos para o corpo humano, que possam ter efeitos nefastos, tais como toxicidade aguda, carcinogenicidade e híper sensibilidade. Apesar de não haver pesquisas que corroborem, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro da Organização Mundial de Saúde suspeita que constituintes como berílio, cádmio, crómio (VI) e níquel são cancerígenos.

Têm sido feitas investigações para desenvolver biomateriais metálicos sem elementos considerados tóxicos para o corpo humano, sendo que já houve resultados positivos como os exemplos seguintes: aços inoxidáveis isentos de níquel; ligas CoCr isentas de níquel; ligas de titânio isentas de vanádio; desenvolvimento de ligas amorfas que apresentam elevada resistência à rutura, baixo módulo de Young e maior resistência à corrosão do que as ligas cristalinas (Teoh 2004).

4 Fundição de precisão por cera perdida

O processo de fundição de precisão por cera perdida tem um lugar importante no fabrico de componentes metálicos. A utilização de moldações descartáveis faz com que todos os erros, derivados de partes móveis das moldações permanentes, sejam eliminados, pois as superfícies são lisas, macias e sem juntas. Trata-se de um processo de fundição bastante interessante no fabrico de próteses devido à capacidade de vaziar qualquer tipo de liga, obter geometrias complexas e com grande precisão dimensional (Ferreira 1999; ASF 1993). Este processo de fabrico é muito laborioso e envolve um grande número de etapas, como se observa na Figura 15.

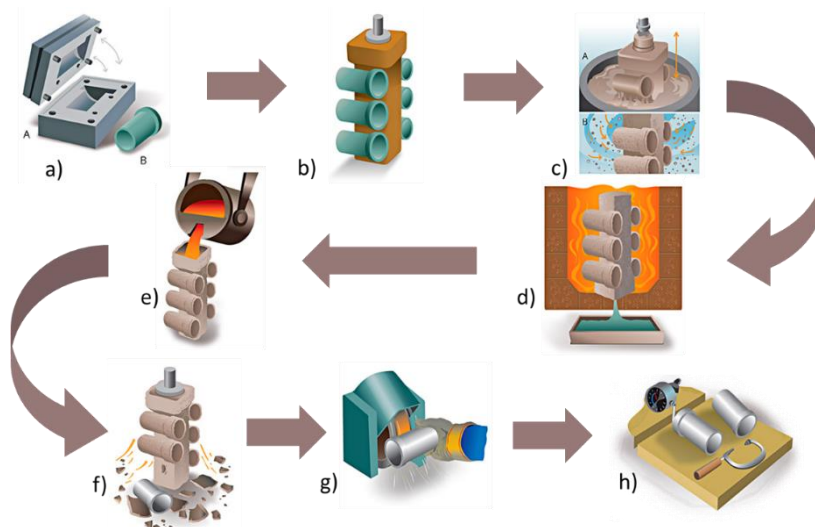


Figura 15: Sequência das etapas do processo de fundição por cera perdida. Adaptado de (PPCP 2017).

- a) **Fabrico dos moldes para obtenção dos modelos perdidos:** os moldes geralmente são em ligas de alumínio e fabricados por processos de maquinagem. Mas para pequenas séries podem utilizados moldes de resinas poliméricas. No caso de séries muito grandes, torna-se viável a utilização de aço (Ferreira 1999; ASF 1993).
- b) **Injeção e colagem:** a cera dos modelos perdidos pode ser natural ou sintética e a pressão de injeção é na ordem dos 20-30 bar. Os parâmetros mais importantes a ter em conta são a pressão, a temperatura de injeção, o caudal e o tempo de solidificação da cera dentro do molde. Os vários modelos perdidos são ligados a canais de gitagem por processos de fusão local das ceras (Ferreira 1999; ASF 1993).
- c) **Revestimento cerâmico:** as carapaças cerâmicas são produzidas por uma série de sucessivas imersões num banho de pasta cerâmica, seguido de polvilhamento de areias, com tempos de secagem intermédios (Ferreira 1999; ASF 1993).
- d) **Descerificação e pré-queima:** as carapaças são aquecidas a partir do exterior, fundindo a cera mais próxima da superfície cerâmica, permitindo a dilatação do núcleo de cera. A pré-queima realiza-se para queimar eventuais resíduos de cera (Ferreira 1999; ASF 1993).
- e) **Sinterização, fusão e vazamento:** as carapaças cerâmicas são sinterizadas, isto é, colocadas em fornos com temperaturas entre 870°C a 1095°C, sendo removida toda a humidade presente. O vazamento da liga pode ser um vazamento gravítico ou com *roll-over*, com uma atmosfera inerte ou então com o auxílio de vácuo (Ferreira 1999; ASF 1993).
- f) **Abate:** destruição da carapaça cerâmica, geralmente recorrendo a martelos pneumáticos.
- g) **Acabamentos:** corte e rebarbagem dos canais de gitagem, polimento e endireitamento.
- h) **Inspeção:** geralmente são feitos controlos dimensionais e ensaios destrutivos ou não destrutivos (Ferreira 1999; ASF 1993).

5 Defeitos críticos nas ligas CoCr

Apesar do processo de fundição por cera perdida ser bastante controlado é normal surgirem peças com defeitos ao longo do mesmo. Alguns dos defeitos mais comuns que podem aparecer nas peças são: porosidades, mal cheio, rechupes e microrechupes, rebarba devido às fissuras existentes na carapaça cerâmica, óxidos, inclusões não metálicas e cerâmicas, deformações, defeitos de superfície, carbonetos, entre outros.

Ao longo desta dissertação serão abordados apenas dois destes defeitos: óxidos e carbonetos. Este último tema será o mais explorado, pois é o que está a causar problemas de arrancamento à superfície das próteses em CoCr, impedindo o cumprimento das especificações do cliente.

5.1 Carbonetos

Como já foi referido, as ligas de CoCr apresentam uma microestrutura dendrítica rica em cobalto e fases secundárias, que podem ser carbonetos ou fases intermetálicas, presentes nas zonas interdendríticas e nas fronteiras de grão.

A presença de carbono numa superliga faz com que se precipitem carbonetos na matriz. Dependendo do teor em carbono e dos elementos de liga adicionados pode-se ter distintos tipos de carbonetos. O tamanho e a forma dos carbonetos dependem fortemente da influência do arrefecimento e das mudanças químicas provocadas pela adição de elementos. Contudo, a morfologia e constituição dos carbonetos é ainda um tema em investigação devido à complexidade da liga CoCr. Até à data presente existem alguns estudos e artigos científicos acerca deste assunto, porém, muitos dos resultados são discordantes. A nomenclatura utilizada para um carboneto é M_nC_n , onde M representa o metal ($M = Cr, Mo, Co$) e C o carbono.

Os carbonetos presentes nas superligas podem ter três funções principais. Primeiro, os carbonetos intergranulares, quando formados corretamente, permitem um endurecimento da fronteira e previnem ou retardam o deslizamento das fronteiras de grão. Segundo, se precipitarem carbonetos finos na matriz existe um endurecimento da mesma. Finalmente, os carbonetos podem fixar certos elementos que, de certa forma, promoveriam a instabilidade das fases em serviço (Donachie e Donachie 2002). Contudo, quando os carbonetos estão presentes em quantidades exageradas ou apresentam dimensões muito grosseiras (carbonetos massivos), estes são um grave problema, uma vez que fragilizam o material (Liao et al. 2012). Apesar da precipitação de carbonetos ser o principal mecanismo de endurecimento, este é responsável pela baixa ductilidade muitas vezes verificada nestas ligas e por interações de deslocações com falhas de empilhamento da malha (*stacking faults*) (Giacchi et al. 2011). Assim, os tratamentos térmicos são utilizados para aumentar a ductilidade e melhorar outras propriedades (tensão de rutura e tensão limite elasticidade) que foram reduzidas devido à existência de carbonetos massivos (Caudillo et al. 2002).

5.1.1 Tipos de carbonetos

Os carbonetos que podem precipitar nas ligas à base de cobalto são, comumente, os do tipo M_6C , M_7C_3 , M_3C_2 e $M_{23}C_6$ (Donachie e Donachie 2002). Uma vez que o teor em cromo nas ligas utilizadas em próteses é geralmente elevado, os carbonetos do tipo M_7C_3 e M_3C_2 são raramente encontrados, mas se estiverem presentes podem ser facilmente dissolvidos por tratamento térmico (Disegi, Kennedy, e Pilliar 1999).

Os carbonetos podem surgir pelo processo de precipitação ou por solidificação eutética. O carboneto $M_{23}C_6$ é o tipo de carboneto mais comum nestas ligas e apresenta uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC). A microestrutura ideal é uma cadeia de pequenas

partículas globulares discretas nos contornos de grão, porém, filmes, lamelas, placas e células também são observados. Neste carboneto intergranular “M” é normalmente representado pelo crômio, contudo, o elemento molibdênio também pode promover a formação deste carboneto. Estes carbonetos são favorecidos quando as temperaturas rondam os 760°C e os 816°C, dependendo da composição química da liga (Donachie e Donachie 2002).

O carboneto M_6C , também com uma estrutura CFC apresenta uma distribuição aleatória e pode aparecer rosado. Contudo, este pode precipitar numa forma massiva (*blocky*) nas fronteiras de grão. Os elementos “M” são geralmente o molibdênio e o tungstênio (Donachie e Donachie 2002). Este carboneto pode ser considerado estável devido à presença de tungstênio (Disegi, Kennedy, e Pilliar 1999). Além disso, surge a temperaturas na ordem dos 816-982°C (Donachie e Donachie 2002).

O carboneto do tipo M_7C_3 , com estrutura hexagonal compacta, é intergranular e exibe uma morfologia massiva (Donachie e Donachie 2002).

5.1.2 Precipitação e dissolução de carbonetos

É durante o processo de arrefecimento que a microestrutura da liga se forma. Como o metal fundido tem uma temperatura superior à da carapaça cerâmica, o arrefecimento inicia-se na interface metal-carapaça cerâmica. A nucleação dos grãos começa pela precipitação dos braços dendríticos, que crescem no seio do metal fundido. O processo de solidificação inicia-se à temperatura *liquidus* (~1395° C) e termina quando se atinge a temperatura *solidus* (~1230°C). As temperaturas *liquidus* e *solidus* variam subtilmente consoante as variações da composição química da liga. As dendrites são predominantemente ricas em elementos com elevado ponto de fusão e podem ser vistas como elementos nucleantes na microestrutura no estado bruto de fundição. À medida que o sistema arrefece e os braços dendríticos continuam a crescer, a fase sólida começa a ganhar volume dentro da carapaça cerâmica e o metal líquido residual entre as dendrites é rico em elementos com menor ponto de fusão. Quando estes resíduos solidificam, formam principalmente carbonetos interdendríticos ricos em crômio, molibdênio e carbono (Band 2009).

A temperatura típica utilizada para o tratamento térmico da liga CoCr é, aproximadamente, 1210±10°C e a duração do tratamento varia entre 4 a 6 horas. Com estes parâmetros há tempo suficiente para que as fases metalúrgicas presentes na microestrutura (carbonetos e matriz) atinjam uma temperatura próxima da temperatura *solidus*. Assim inicia-se o processo de difusão e movimento dos átomos dentro da microestrutura. Neste processo há difusão de átomos de crômio e molibdênio provenientes dos carbonetos para a malha da matriz e difusão de átomos de carbono para os espaços intersticiais na malha. À medida que a liga arrefece, existe oportunidade para reprecipitação dos carbonetos. Contudo, se a liga sofrer um arrefecimento rápido depois do tratamento térmico, por exemplo uma têmpera em água ou em gás, a reprecipitação dos carbonetos é restrita, ficando estes em solução na matriz (Band 2009). Foi verificado que para taxas de arrefecimento rápidas (6,7°C/s) se obtém precipitados com dimensões inferiores, comparativamente a taxas de arrefecimento lentas (23,2°C/s) (Alvarez et al. 2016).

Dado que os estudos existentes apresentam resultados divergentes acerca deste tema, será feita uma análise individual para cada artigo e, como conclusão, será apresentada uma comparação sintetizada, sob a forma de tabela.

Clemow e Daniell (1979) investigaram a influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico na liga CoCr, como forma de otimização destes parâmetros. Ensaíram tratamentos térmicos em atmosfera inerte (árgon) num forno de resistências elétricas às temperaturas de 1165°C, 1210°C, 1230°C, 1250°C e 1270°C com os seguintes tempos: ¼, ½, 1, 2, 4, 8, 16, 32 e 64h.

As amostras no estado bruto de fundição demonstraram uma matriz com dispersões interdendríticas de carbonetos $M_{23}C_6$ (Figura 16). Depois de uma análise verificaram que o

elemento principal era o cromo, que variava entre 19 e 35%, o molibdénio variava apenas entre 4% nas dendrites a 6% nas regiões interdendríticas e o carbono rondava os 1% (Clemow e Daniell 1979).

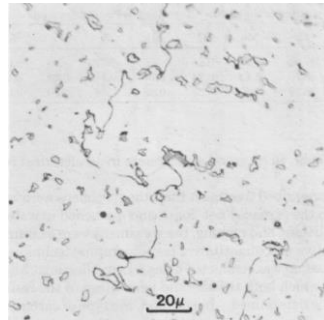


Figura 16: Microestrutura típica da amostra bruto de fundição (Clemow e Daniell 1979).

No tratamento térmico realizado à temperatura mais baixa, 1165°C, não se observou dissolução de carbonetos, mesmo depois de 64h. Pelo contrário, houve maior precipitação de carbonetos à volta dos carbonetos originais, como se pode observar na Figura 17. Através da difração de raios-x os autores verificaram que houve transformação parcial dos carbonetos $M_{23}C_6$ em M_6C . Esta transformação resulta da substituição do carbono por um forte elemento formador de carbonetos, o molibdénio (Clemow e Daniell 1979).

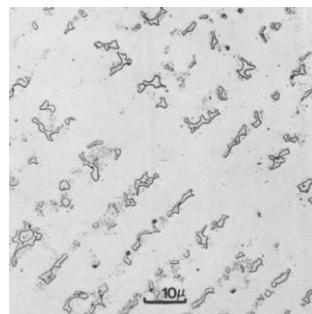


Figura 17: Microestrutura da liga CoCr tratada termicamente a 1165°C durante 64h (Clemow e Daniell 1979).

Aquando do tratamento a 1210°C, só se atingiu uma microestrutura homogénea após 64h. Para tratamentos de menor duração, Clemow e Daniell (1979) verificaram que nos primeiros minutos há uma elevada taxa de dissolução de carbonetos, mantendo-se depois constante. Os autores acreditam que este comportamento se deve ao facto dos carbonetos $M_{23}C_6$ se dissolverem rapidamente no início do tratamento e se transformarem em carbonetos M_6C , mais estáveis, a uma velocidade menor. Para a temperatura de 1230°C observaram uma transformação completa dos carbonetos $M_{23}C_6$ em M_6C depois de ¼ h (Figura 18).

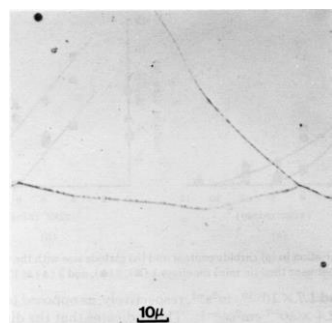


Figura 18: Microestrutura da liga CoCr onde houve completa dissolução (Clemow e Daniell 1979).

Para o tratamento térmico a 1250°C houve dissolução irregular de carbonetos devido à fusão incipiente nas proximidades do carboneto M_6C , originando carbonetos com uma forma “starlike” (Figura 19). O mesmo se verificou para a temperatura de 1270°C (Figura 20).

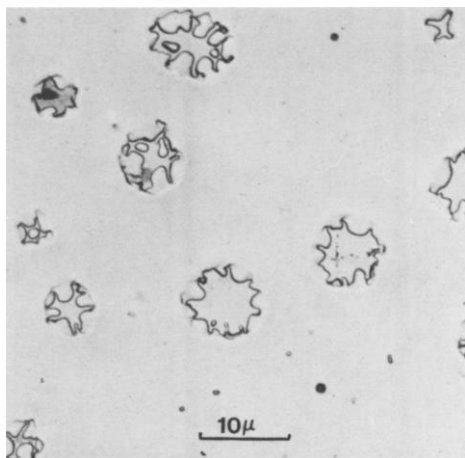


Figura 19: Microestrutura da espécie tratada a 1250°C (Clemow e Daniell 1979).

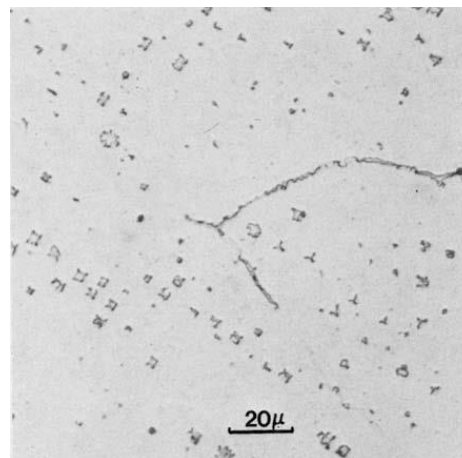


Figura 20: Microestrutura da espécie tratada a 1270°C (Clemow e Daniell 1979).

Os investigadores concluíram que a gama de temperaturas ideais para o tratamento térmico da liga CoCr é 1210-1230°C. Para estas temperaturas verificaram que os carbonetos interdendríticos $M_{23}C_6$ inicialmente presentes na liga no estado bruto de fundição se transformavam em M_6C . Foi também observado que a formação de carbonetos M_6C era promovida pelo aumento da temperatura do tratamento térmico (Clemow e Daniell 1979).

Kilner et al. (1982) investigaram a influência de diferentes tratamentos térmicos numa liga de CoCr dentro da especificação da liga ASTM F75. Inicialmente identificaram a fase interdendrítica no bruto de fundição da liga. Assim, no estado bruto de fundição identificaram carbonetos M_6C com forma massiva e lamelas de $M_{23}C_6$ (Figura 21) (Kilner et al. 1982).

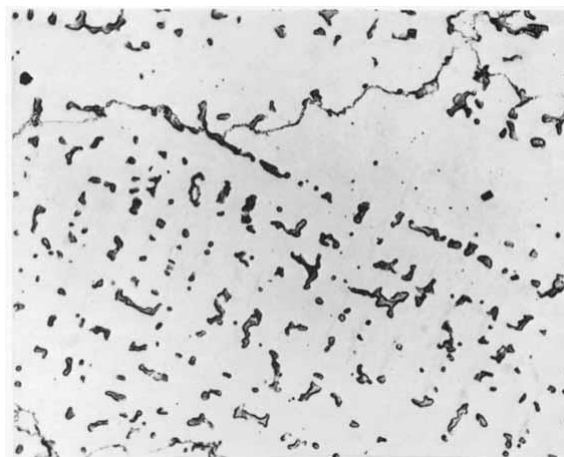


Figura 21: Análise da amostra bruto de fundição (Kilner et al. 1982).

Peças tratadas a 1220°C ± 5°C durante 1h, seguidas de tempera em água resultaram em diferentes morfologias. Surgiram muitos cristais massivos (*blocky*) com uma aglomeração central e ilhas individuais (Figura 22). Através da difração de elétrons identificaram apenas o carboneto $M_{23}C_6$ e um enriquecimento em Cr e C nos cristais. Os autores referem ainda que este enriquecimento pode resultar do engrossamento das lamelas de $M_{23}C_6$ durante o tratamento térmico, tornando a contribuição da matriz de cobalto menor para essas zonas (Kilner et al. 1982).



Figura 22: Material interdendrítico depois de 1h a 1220°C (têmpera em água). Ampliação original do artigo 20 000X (TEM) (Kilner et al. 1982).

Para tratamentos térmicos de longa duração (24-48h a 1220°C) verificaram o desaparecimento do material interdendrítico, resultando numa microestrutura homogênea, como foi reportado por Clemow and Daniell (1979) e por Lorenz et al. (1978).

A utilização de temperaturas acima de 1240°C resultou numa aparência serrilhada entre a fronteira e a matriz. Este fenómeno foi denominado como “starlike” pelos autores Clauss et al. (1955) e pelo investigador Thorley (1974) e, no presente estudo, Kilner et al. (1982). designaram-no como “star phase”(Figura 23). Estes carbonetos serrilhados surgiram também ao longo da fronteira de grão (Figura 24).

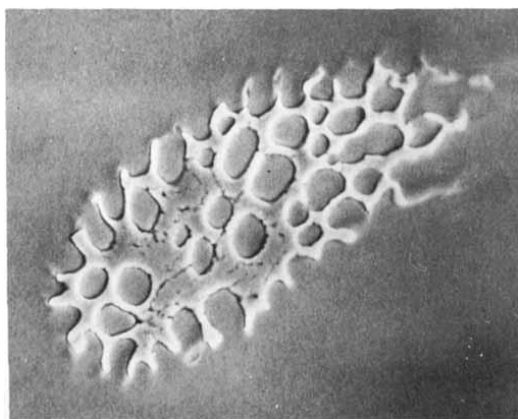


Figura 23: Material interdendrítico depois de 1h a 1300°C. Ampliação original do artigo 3600X (SEM) (Kilner et al. 1982).

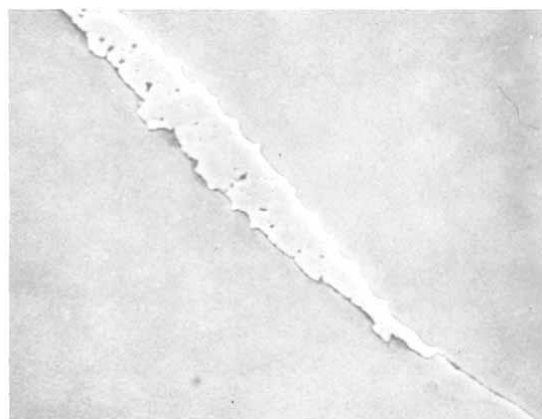


Figura 24: Fronteira de grão serrilhada depois de 1h a 1274°C. Ampliação original do artigo 4500X (SEM) (Kilner et al. 1982).

Através dos resultados obtidos, os autores concluem que o material interdendrítico pode ter quatro fases distintas: agulhas longas prismáticas de M_7C_3 , colónias lamelares de $M_{23}C_6$, fase rica em Mo, identificada como carboneto M_6C e a matriz CFC de cobalto. Além disso, concluíram que o material interdendrítico se dissolvia, ficando uma microestrutura homogênea, para os seguintes parâmetros: 1220°C durante 24h e 1300°C durante 1h, seguido de têmpera em água. Estes autores concluíram que o carboneto tinha na sua constituição cerca de 49% de crómio, 20% de molibdénio e 3.5% de carbono (Kilner et al. 1982).

Taylor e Waterhouse (1986) estudaram os mecanismos de precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ na liga CoCr depois de um tratamento térmico de 2h a 1250°C seguido de têmpera em água. Através de difração de raios-x e difração de eletrões verificaram que apenas existia o carboneto $M_{23}C_6$.

Os carbonetos em crescimento apresentaram maiores concentrações em átomos de soluto (crómio e molibdénio), que aumentaram com o tempo e temperatura do tratamento. Os

carbonetos intergranulares continham mais molibdénio do que os intragranulares (Taylor e Waterhouse 1986).

Identificaram três tipos de precipitação diferentes, contudo apenas apresentam dois no artigo científico. O primeiro, para baixas temperaturas (925°C), designado por falhas de empilhamento nucleadas (*Stacking-fault nucleated*), onde carbonetos com estrutura fina cresciam nas zonas interdendríticas dentro dos grãos, como resultado de segregações residuais, resultantes da solidificação. O crescimento excessivo dos carbonetos foi limitado pela difusão de crómio e molibdénio, mas foi assistido por uma reação descontínua que ocorre em certas fronteiras de grão. Isto é, as fronteiras de grão atuaram como depósitos para átomos de soluto com taxas de difusão elevadas, originando uma morfologia lamelar. A difração de eletrões nas lamelas mostrou $M_{23}C_6$ na matriz CFC de cobalto, o que exclui a possibilidade de haver reações eutectóides. Quando as temperaturas do tratamento térmico eram superiores a 925°C os mecanismos de precipitação passavam de falhas de empilhamento nucleadas para deslocações nucleadas (*Dislocation nucleated*), devido ao aumento da estabilidade termodinâmica da estrutura CFC alotrópica (Taylor e Waterhouse 1986).

Noutro artigo científico, tal como os investigadores Clemow e Daniell (1979) e Kilner et al. (1982), Caudillo et al. (2002) também verificaram que a temperatura máxima para o tratamento térmico de solubilização rondava os 1220°C. As pequenas diferenças encontradas nos valores dos três estudos residem nas variações químicas das ligas estudadas. Este valor foi selecionado depois da análise térmica durante o arrefecimento da liga, que determinava que os precipitados interdendríticos solidificavam a 1225°C. Desta forma, a temperatura do tratamento térmico deveria estar perto da temperatura de fusão dos carbonetos, 1220°C. A liga no estado bruto de fundição consistia numa matriz rica em cobalto com precipitados dendríticos e interdendríticos (a cinza na Figura 25) e precipitados na fronteira de grão (a preto na Figura 25). A presença de carbonetos lamelares deriva das condições térmicas utilizadas durante o vazamento da liga como, por exemplo, a elevada temperatura da carapaça e do metal fundido (Caudillo et al. 2002).

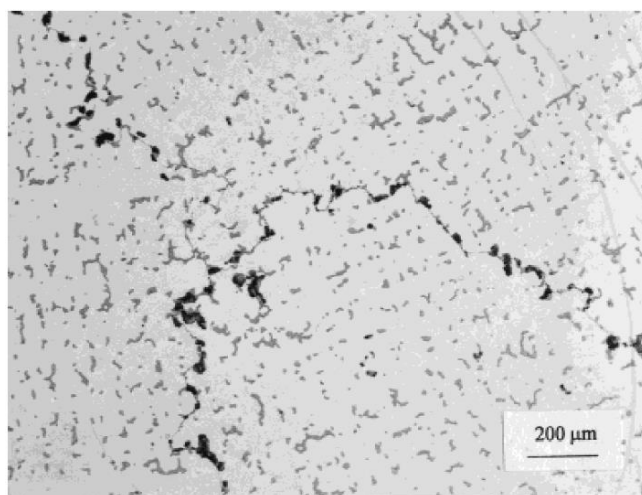


Figura 25: Microestrutura da liga no estado bruto de fundição (Caudillo et al. 2002).

Neste estudo as temperaturas de tratamento térmico variaram entre 1150°C e 1220°C e, para além disso, foram utilizadas três taxas de aquecimento diferentes, para verificar o impacto destes parâmetros na dissolução de carbonetos. Nos ensaios realizados todas as amostras foram arrefecidas por têmpera em água. Na Figura 26 apresenta-se um gráfico referente às diversas situações (Caudillo et al. 2002).

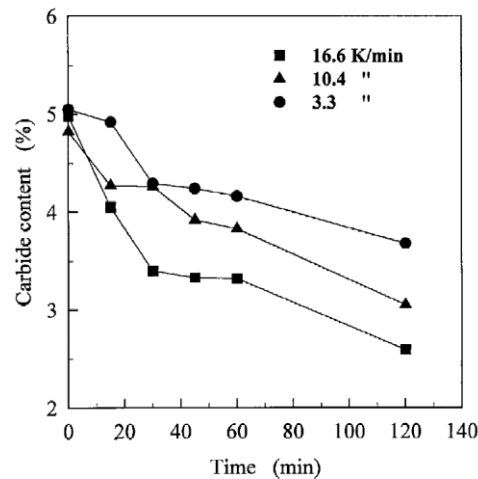


Figura 26: Gráfico que representa a evolução do teor de carbonetos durante os tratamentos térmicos de solubilização (Caudillo et al. 2002).

Através do gráfico da Figura 26, os autores concluíram que o teor em carbonetos diminuiu com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esta diminuição dos precipitados lamelares era previsível dado que a temperatura de precipitação determinada era inferior a 1220°C. Além disso, verificaram que quanto maior a taxa de aquecimento mais acelerado é o processo de dissolução dos carbonetos. Depois dos tratamentos, todos os casos apresentavam morfologias de carbonetos muito semelhantes, independentemente da taxa de aquecimento aplicada. Esta morfologia caracterizava-se por aglomerados cujo tamanho diminuía com o aumento da taxa de aquecimento.

Independentemente do tempo de tratamento e da taxa de aquecimento, os precipitados interdendríticos consistiam no carboneto $M_{23}C_6$. Estes autores pretendiam saber a composição química deste carboneto, porém, os estudos anteriormente realizados neste assunto apresentavam discrepância de resultados. Por exemplo, Clemow e Daniell (1979) referiam que os precipitados interdendríticos continham 6, 1 e 35% de Mo, C e Cr, respetivamente, enquanto que Devine e Wulff (1975) determinaram 20% de Mo e 35% de Cr. Já Kilner et al. (1982), reportaram 20% de Mo, 49% de Cr e 3.5% de C. Desta forma, Caudillo et al. (2002) fizeram uma análise quantitativa para esclarecer esta incoerência de resultados. Assim, através de técnicas computacionais construíam os diagramas de fases presentes na Figura 27 e Figura 28, para 6 e 15% de Mo (Caudillo et al. 2002).

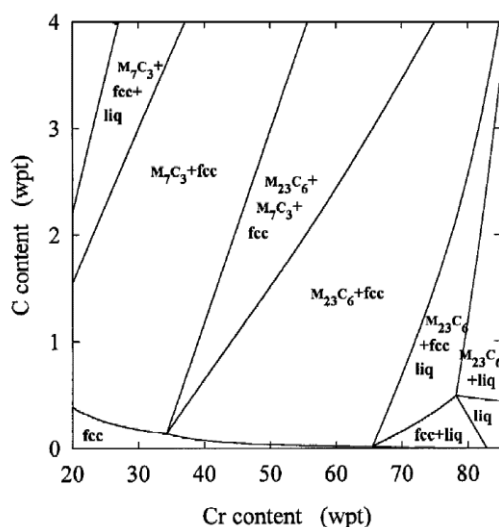


Figura 27: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo-6% Mo-C a 1220°C (Caudillo et al. 2002).

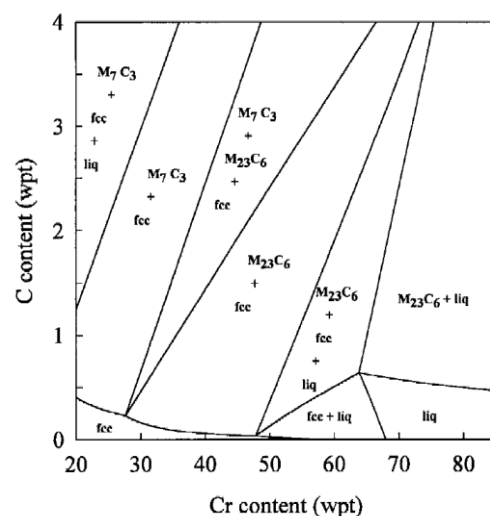


Figura 28: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo-15% Mo-C para a 1220°C (Caudillo et al. 2002).

Os autores concluíram que o Mo altera apreciavelmente o tamanho do equilíbrio das fases. Além disso, refutaram o resultado apresentado por Clemow e Daniell (1979), que mencionavam que o carboneto M_6C era uma fase estável. Através da análise dos dois diagramas apresentados nas figuras acima é possível verificar que o carboneto M_6C não aparece como fase estável. Já o carboneto $M_{23}C_6$ pode existir para diferentes composições e foi considerado estável pelos autores. É de notar que um aumento no teor de Mo altera o máximo de teor em C para valores superiores. Verificaram, também, que para um teor de 15% de Mo o teor de 3,5% de C é válido, tal como proposto por Kilner et al. (1982). Estudos anteriores referem a existência do carboneto $M_{23}C_6$, contudo, através dos diagramas da Figura 27 e Figura 28 é possível verificar que o carboneto M_7C_3 pode aparecer na liga para diferentes composições. Por exemplo, na Figura 27, verifica-se que para um dado teor em Cr, a formação de M_7C_3 é promovida pelo aumento de teor de C.

Para a temperatura de 1150°C e 6% de Mo foi elaborado outro diagrama de fases, apresentado na Figura 29. Como se verifica, a forma do diagrama é muito semelhante para as duas temperaturas. A diferença reside no facto de que com a diminuição da temperatura diminui-se o teor em Cr e C para as mesmas fases. Através da Figura 29 pode-se inferir que a força motriz para a dissolução de carbonetos é aumentada quando a temperatura aumenta e, consequentemente, desloca o campo CFC da liga. Assim, uma elevada taxa de aquecimento aliada à maior temperatura promove uma dissolução de carbonetos mais rápida (Caudillo et al. 2002).

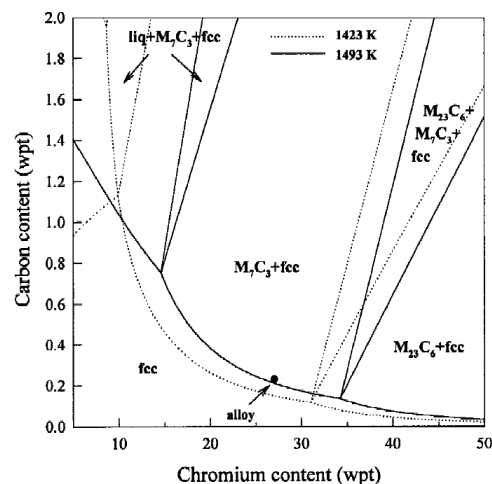


Figura 29: Diagrama de fases para o sistema CoCr-Mo-6% Mo-C a 1150 e 1220°C (Caudillo et al. 2002).

Já nos estudos de Cawley et al. (2003), utilizou-se uma liga CoCr classificada como liga de alto teor em carbono, uma vez que continha 0.28% de carbono. A liga no estado bruto de fundição possuía carbonetos ricos em cromo e molibdénio, com uma morfologia massiva nos grãos e na fronteira de grão (Figura 30) (Cawley et al. 2003).

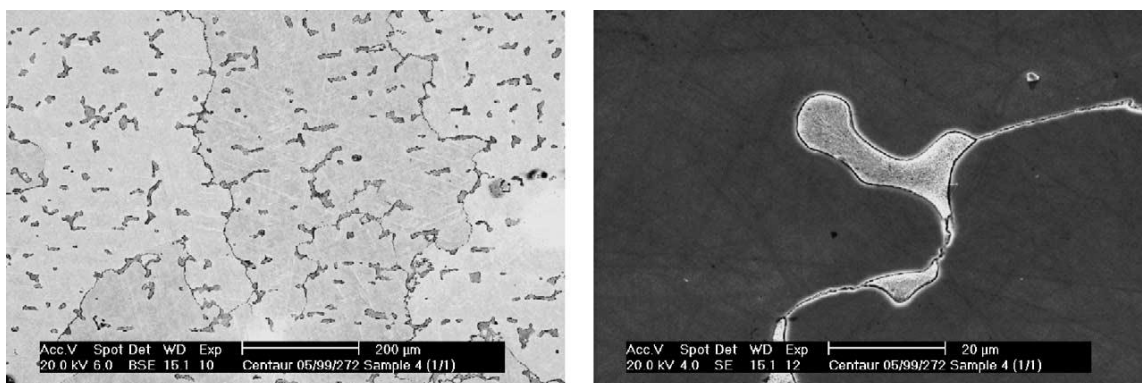


Figura 30: Imagens SEM da microestrutura da liga no estado bruto de fundição (Cawley et al. 2003).

As amostras foram tratadas termicamente (recozimento) a $1200 \pm 10^\circ\text{C}$ num forno em vácuo durante 4h e arrefecidas rapidamente em azoto de 1200°C até 800°C (Figura 31). A morfologia da liga tratada termicamente consistia num aglomerado de carbonetos, intergranulares e intragranulares. A diferença residia na constituição destes carbonetos, pois eram mais ricos em cromo do que molibdénio (Cawley et al. 2003).

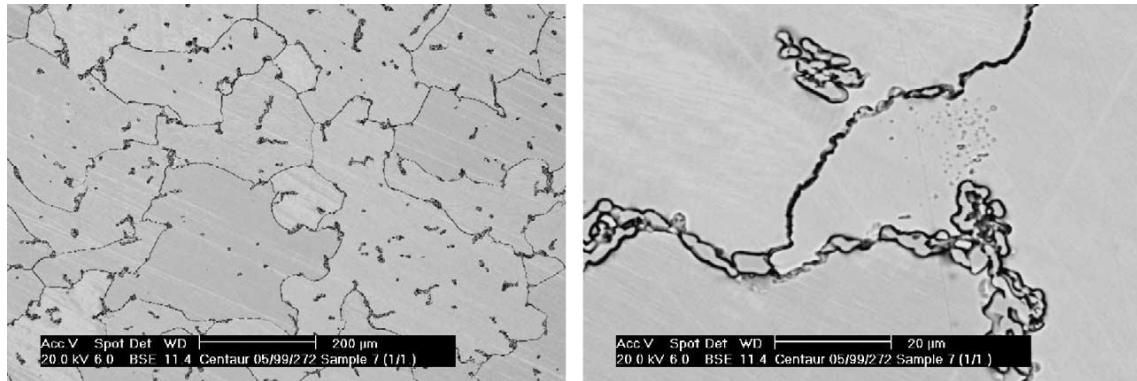


Figura 31: Imagens SEM da microestrutura da liga tratada termicamente (Cawley et al. 2003).

Outro teste realizado por estes investigadores foi o seguinte: sinterizar a liga no estado bruto de fundição a 1300°C , submetê-la a prensagem isostática a quente e, de seguida, sujeitá-la a um tratamento térmico de recozimento (Figura 32). O processo de sinterização consistia em simular um método aplicado aos acetábulo para próteses de anca. Este processo consiste em fundir esferas de CoCr na superfície do material para produzir uma superfície porosa, capaz de promover melhor a osteointegração e a fixação da prótese. Estas amostras foram as que obtiveram melhores resultados, pois a quantidade de carbonetos encontrada era menor e estes estavam dispersos intragranularmente (Cawley et al. 2003).

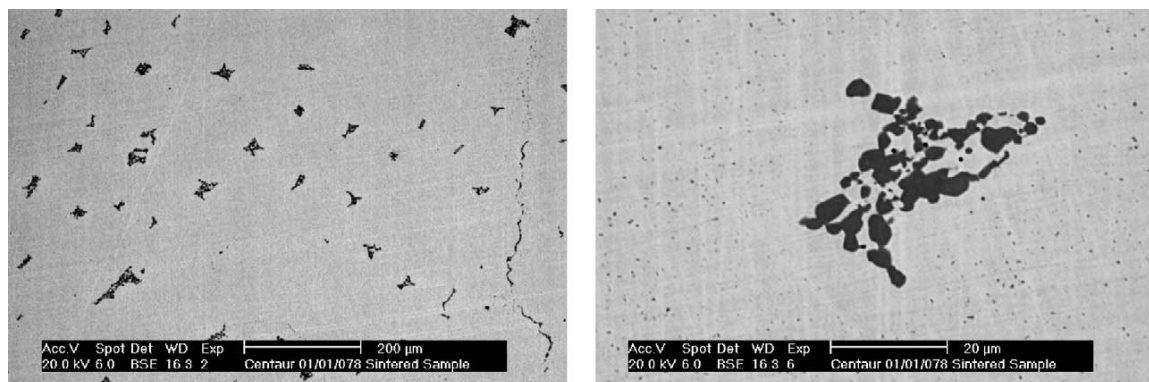


Figura 32: Imagens SEM da microestrutura da liga sinterizada, prensada isostaticamente a quente e tratada (Cawley et al. 2003).

Em 2009, Bedolla et al., estudaram a influência dos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento na microestrutura da liga, assim como na dissolução de carbonetos e influência nas propriedades mecânicas. Mais uma vez, estes autores corroboram outros anteriormente mencionados, pois afirmam que a liga CoCr no estado bruto de fundição apresenta carbonetos M_{23}C_6 segregados nas fronteiras de grão, com uma morfologia massiva (*blocky*) e lamelar. Além disso, no estudo referem que estes carbonetos são o principal mecanismo para atribuir resistência à liga e, como já foi dito anteriormente, o seu tamanho, distribuição, morfologia e extensão na fronteira de grão tem um grande impacto nas propriedades mecânicas da liga. Os investigadores experimentaram dois tratamentos térmicos: o primeiro designado por tratamento combinado e o segundo como tratamento de solubilização parcial. O tratamento combinado consistia num

tratamento de envelhecimento a 815°C durante 4 horas seguido de um tratamento de solubilização a 1220°C para diferentes períodos (0,5, 1, 2, 4 e 6 horas). O tratamento de solubilização parcial decorreu a 1220°C durante 1 e 2 horas. Todos os ensaios acabaram com têmpera em água. A liga no estado bruto de fundição apresentava carbonetos lamelares e com morfologia massiva (Figura 33) (Bedolla et al. 2009).

Nas amostras sujeitas ao tratamento combinado evidenciou-se uma alteração na morfologia dos carbonetos, pois deixou de se observar lamelas, passando estes a ter uma forma mais arredondada (Figura 34). Todas as amostras, à exceção da amostra e), cumpriam os requisitos mínimos de acordo com as especificações impostas para a liga ASTM F75, como se pode verificar na Tabela 7. É também de notar que o teor de carbonetos diminui progressivamente com o tempo do tratamento térmico (Bedolla et al. 2009).

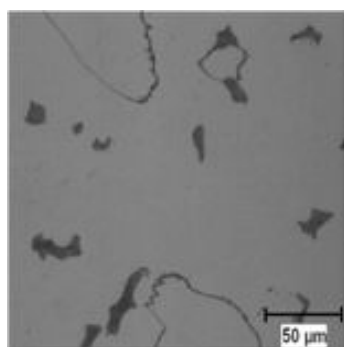


Figura 33: Microestrutura da amostra no estado bruto de fundição (Bedolla et al. 2009).

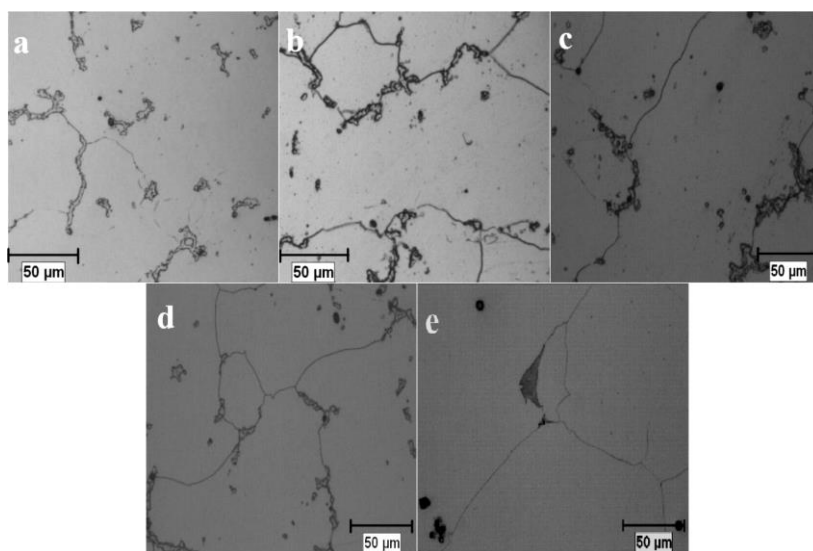


Figura 34: Imagens SEM que evidenciam o progresso da dissolução de carbonetos para os diferentes tempos de tratamento térmico. a) 30 min; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 6 horas (Bedolla et al. 2009).

Tabela 7: Propriedades mecânicas e percentagem de carbonetos para as diferentes amostras tratadas termicamente (Bedolla et al. 2009).

Amostras	σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]	HRC	% Carbonetos
ASTM F75	450	655	8	-	-
a)	542	670	6.37	28	9
b)	482	684	7.8	32	7.2
c)	615	745	8.5	31	3.7
d)	610	741	8.3	21	2.2

No tratamento térmico parcial de solubilização o teor em carbonetos ainda era significativo, devido ao curto tempo de tratamento (Figura 35). A dissolução de carbonetos não foi conseguida, apenas houve alteração da morfologia destes carbonetos, de lamelar para globular, como se pode constatar pela Figura 36 (Bedolla et al. 2009).

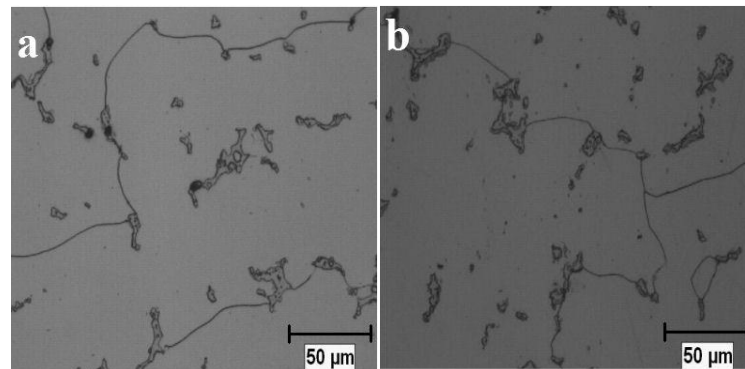


Figura 35: Microestrutura obtida para o tratamento parcial de solubilização. a) 1 hora; b) 2 horas (Bedolla et al. 2009).

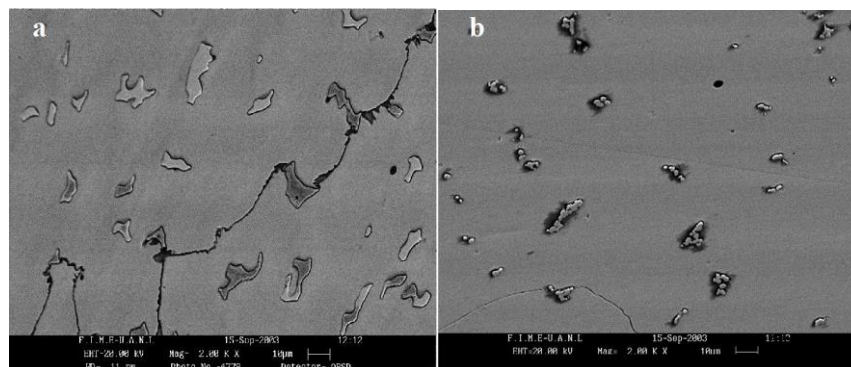


Figura 36: Imagens SEM que representam a evolução da morfologia dos carbonetos depois do tratamento térmico parcial de solubilização. a) Carbonetos do estado bruto de fundição; b) Carbonetos depois do tratamento parcial de solubilização (Bedolla et al. 2009).

Os resultados ótimos conseguidos por estes investigadores foram obtidos no tratamento térmico combinado a 815°C durante 4h seguidos de 1h a 1220°C. Para concluir a investigação, estes autores analisaram ainda a evolução das propriedades mecânicas consoante os tratamentos térmicos. Contudo essa análise será apenas apresentada no subcapítulo 5.1.3, onde se aborda este assunto (Bedolla et al. 2009).

Em 2009, Tim Band estudou as ligas de CoCr para utilizar em próteses *metal-on-metal*. Através da análise da liga encontrou uma estrutura bifásica (Figura 37 e Figura 38). A matriz era rica em cobalto e a segunda fase, os carbonetos, eram ricos em crómio, molibdénio e carbono (Band 2009).

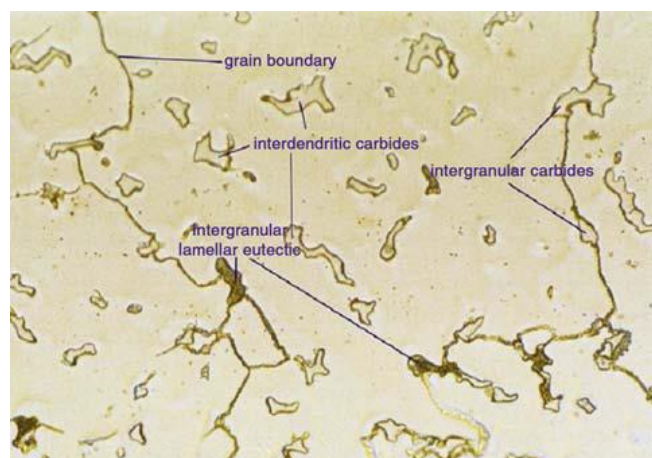


Figura 37: Microestrutura do estado bruto de fundição, evidenciando a estrutura bifásica constituída pela matriz e pelos carbonetos (Band 2009).

Os carbonetos possuem uma morfologia massiva, uma vez que estes são os últimos a solidificar, visto serem o soluto com o menor ponto de fusão nos espaços interdendríticos.

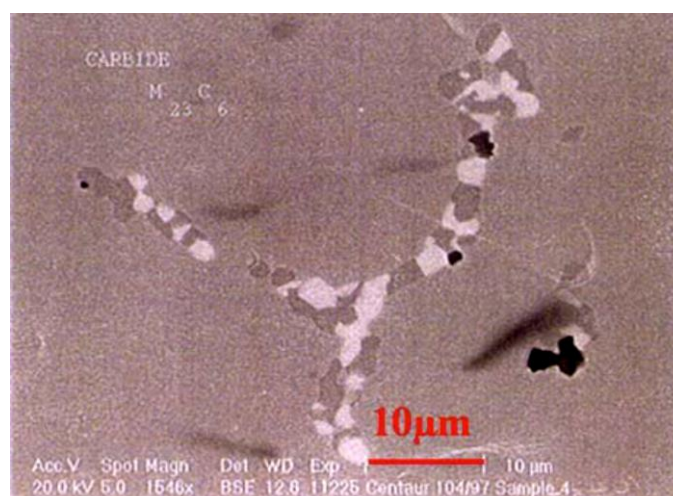


Figura 38: Morfologia de um carboneto massivo (blocky) no espaço interdendrítico, numa amostra no estado bruto de fundição. Fase clara rica em molibdénio e fase escura rica em crómio (Band 2009).

Através de microscopia eletrónica de transmissão revelou-se que o carboneto era do tipo $M_{23}C_6$ (Band 2009).

Giacchi et al., em 2011, realizaram um estudo para conhecer melhor a microestrutura da liga CoCr, através da deteção de diferentes fases e morfologias presentes. Assim, poderiam avaliar possíveis transformações durante a sua solidificação e arrefecimento.

Estes autores produziram três ligas diferentes, todas elas dentro das especificações da liga ASTM F75. A amostra C1 foi obtida através da fusão de elementos comercialmente puros, o material C2 foi conseguido através da refundição dos restos da C1 e, finalmente, a amostra C3 foi obtida utilizando a liga certificada ASTM F75. As composições químicas obtidas para as diferentes ligas estão presentes na Tabela 8 (Giacchi et al. 2011).

Tabela 8: Composição química (% mássica) das ligas no bruto de fundição (Giacchi et al. 2011).

Sample	Co	Cr	Mo	C	W	Si
C1	60.75	30.60	6.14	0.13	0.36	1.29
C2	62.99	28.93	5.83	<0.021	0.38	1.05
C3	64.13	27.01	6.30	<0.021	0.40	1.08
F75	59.0/69.0	27.0/30.0	5.0/7.0	Max 0.35	Max 0.2	Max 1

A amostra C1 apresentava uma matriz dendrítica com precipitados nas fronteiras de grão e nas zonas interdendríticas (Figura 39). Depois da identificação de fases estes autores verificaram que esta amostra incluía carbonetos $M_{23}C_6$, uma fase lamelar e a fase σ nos espaços interdendríticos e nas fronteiras de grão (Figura 40). Recorrendo à espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS) os autores conseguiram verificar os elementos presentes nestas fases. O carboneto $M_{23}C_6$ era rico em crómio e a na matriz destacava-se o Co, Cr, Mo e Si (Giacchi et al. 2011).

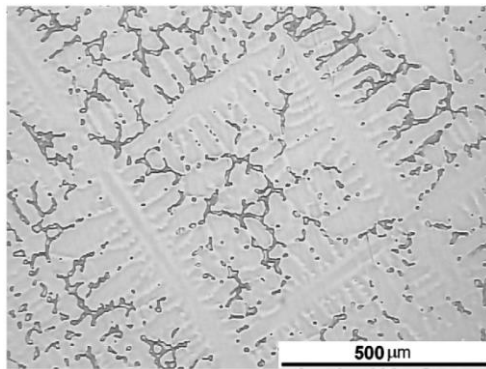


Figura 39: Microestrutura da amostra C1 (Giacchi et al. 2011).

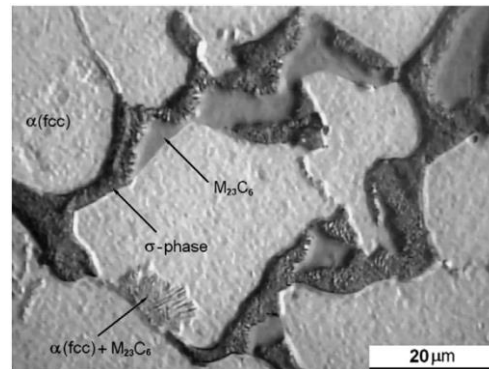


Figura 40: Fases detetadas na amostra C1 por coloração metalográfica (Giacchi et al. 2011).

A amostra refundida também apresentava uma matriz rica em cobalto dendrítica, semelhante à amostra C1, contudo, esta tinha presentes dois tipos de carbonetos ($M_{23}C_6$ e M_6C) (Figura 41). Os autores corroboraram este facto devido às diferentes cores que eram visíveis através de microscopia ótica (Figura 42). Além disso, uma vez que esta liga resultou da refusão de retornos da liga C1, surgiram inclusões não metálicas (sílica) (Figura 43 e Figura 44). Estas inclusões foram detetadas principalmente no meio dos precipitados. Os autores propuseram duas hipóteses para este acontecimento: estas inclusões não metálicas promovem a nucleação destes precipitados ou são arrastadas para os espaços interdendríticos. Novamente, através da análise EDS, os autores verificaram que as inclusões não metálicas eram ricas em silício, oxigénio, manganês e crómio. Outros elementos presentes eram o alumínio, molibdénio e cobalto (Figura 44) (Giacchi et al. 2011).

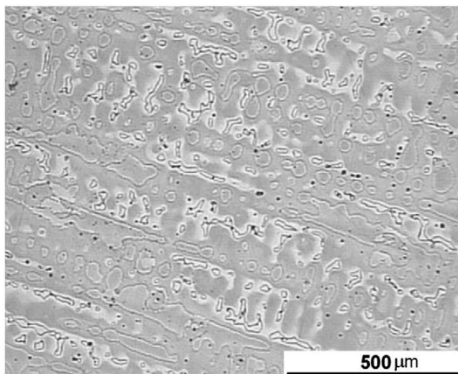


Figura 41: Microestrutura da amostra C2 (Giacchi et al. 2011).

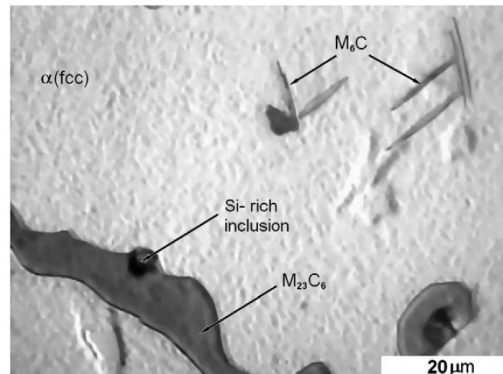


Figura 42: Fases detetadas na amostra C2 por coloração metalográfica (Giacchi et al. 2011).

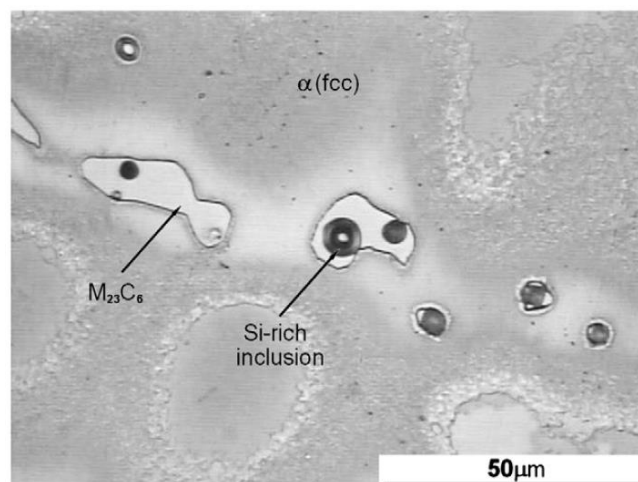


Figura 43: Identificação das diferentes fases presentes na amostra C2 (Giacchi et al. 2011).

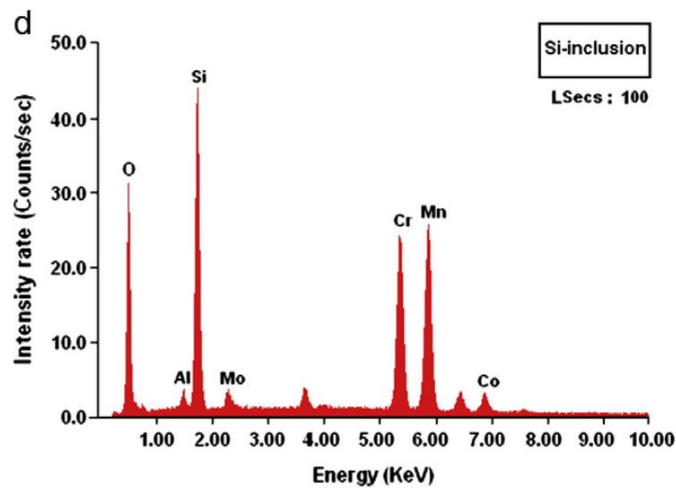


Figura 44: Análise EDS das inclusões não metálicas de sílica (Giacchi et al. 2011).

A amostra C3 apresentava uma microestrutura muito semelhante à C2, contudo os precipitados apresentavam um tamanho inferior (Figura 45). Os carbonetos identificados foram do tipo $M_{23}C_6$. A distribuição dos carbonetos nesta amostra era mais uniforme do que a verificada nas anteriores (Figura 46). Através da análise EDS verificaram que os carbonetos eram ricos em cromo (Figura 47) (Giacchi et al. 2011).

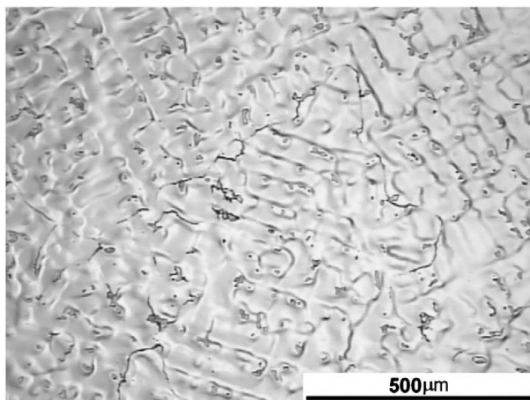


Figura 45: Microestrutura da amostra C3 (Giacchi et al. 2011).

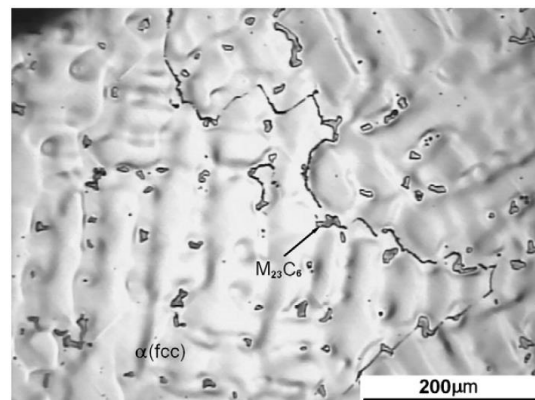


Figura 46: Fases principais detetadas na amostra C3 (Giacchi et al. 2011).

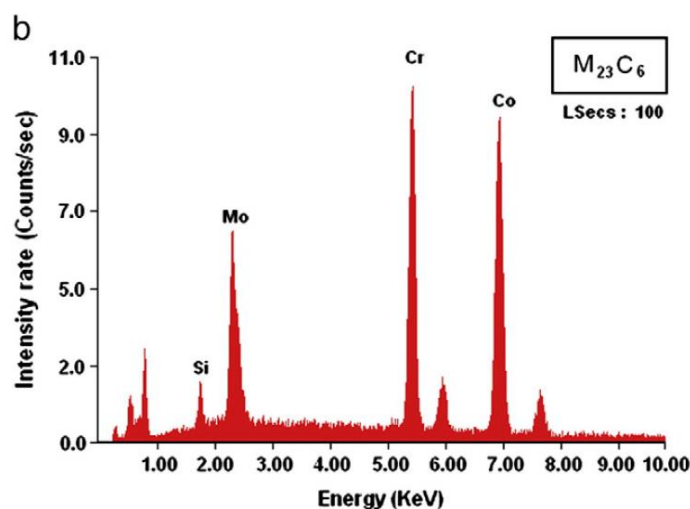


Figura 47: Gráfico da análise EDS do carboneto presente na amostra C3 no estado bruto de fundição (Giacchi et al. 2011).

Em 2012, Giacchi et al. continuaram os estudos que realizaram em 2011. Depois de identificarem as fases presentes nas ligas, em 2012 tinham como objetivo investigar a influência do tratamento térmico de solubilização na microestrutura das mesmas.

As três amostras foram submetidas a um tratamento térmico de solubilização a 1225°C durante diferentes períodos, 15, 30, 45, 60, 120 e 240 min. Todas as amostras foram temperadas em água (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

Durante o tratamento térmico da amostra C1, os carbonetos $M_{23}C_6$ adquiriam uma estrutura esferoidizada e transformaram-se em M_6C . Através da análise EDS verificaram que este carboneto era rico em molibdénio. Além disso, os autores verificaram que para um tratamento térmico com 45 min houve recristalização como efeito secundário (Figura 48) (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

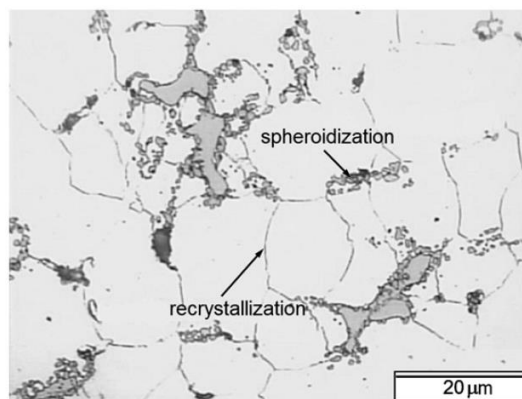


Figura 48: Microestrutura da amostra C1 depois do tratamento térmico de solubilização durante 45 min (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

Na amostra C2 apenas houve diminuição do tamanho dos carbonetos. Além disso, verificaram que à medida que o tempo de tratamento aumentava formava-se uma camada de óxido na superfície da amostra C2. Recorrendo à análise EDS constataram que era um óxido de crómio.

Na amostra C3 os autores verificaram que havia uma distribuição muito homogênea dos carbonetos depois do tratamento. Nesta amostra, para o tratamento térmico com duração de 4h, grande quantidade de carbonetos foi dissolvida, sendo que os restantes apresentavam pequenas dimensões. Uma diferença encontrada recorrendo à análise EDS foi que os carbonetos presentes depois do tratamento eram mais ricos em molibdénio do que crómio, contrariamente ao que acontecia no estado bruto de fundição (Figura 49) (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

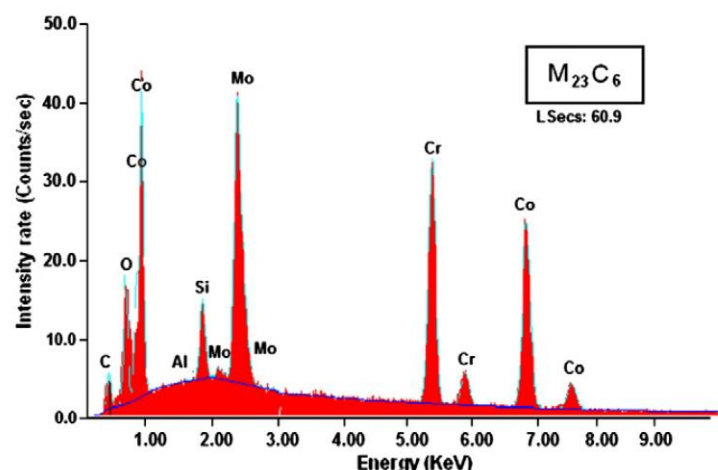


Figura 49: Gráfico da análise EDS do carboneto presente na amostra C3, no estado tratado (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

Os autores avaliaram também a variação do teor em carbonetos para cada duração de tratamento térmico. Concluíram que a fração de carbonetos diminui significativamente em tratamentos térmicos curtos, pois para uma duração de 2 e 4h a variação foi pequena. O tratamento térmico que promoveu uma diminuição maior no teor de carbonetos foi o de 90 minutos. O decréscimo obtido para o teor de carbonetos nas amostras C1, C2 e C3 foi de 62%, 71% e 97%, respetivamente, para uma duração de 4h (Figura 50) (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

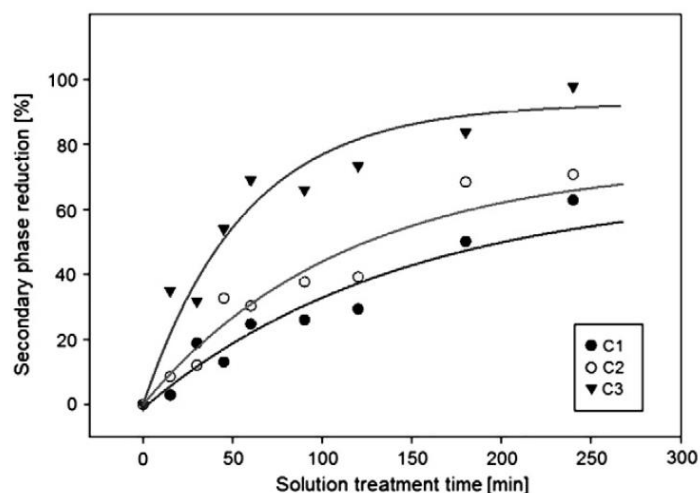


Figura 50: Evolução do teor em carbonetos (percentagem da redução), em função do tempo de tratamento térmico para as três ligas estudadas (Giacchi, Fornaro, e Palacio 2012).

5.1.3 Efeito dos carbonetos nas propriedades mecânicas da liga

Vários estudos confirmaram que os carbonetos são partículas que afetam significativamente as propriedades mecânicas das ligas de CoCr. Fatores como falta de homogeneidade na distribuição dos carbonetos, o seu tamanho, morfologia e tipo de carboneto podem afetar as propriedades mecânicas. Carbonetos na fronteira de grão podem causar concentração de tensões ao longo desta, podendo resultar em fraturas da liga. Esta concentração de tensões pode induzir o fenómeno de corrosão sob tensão entre o carboneto e a matriz. Estes acontecimentos reduzem fortemente a resistência à fadiga e ductilidade da liga. Todavia, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com tratamentos térmicos, que permitem dissolver carbonetos grosseiros e produzir uma microestrutura mais homogênea (Lee et al. 2005).

Além disso, uma preocupação dum sistema tribológico está focada no meio como os materiais se comportam na superfície de contacto. O desgaste médio, rugosidade da superfície e outros fatores extrínsecos facilmente influenciam o atrito. Num modelo simplificado, que considera apenas a deformação plástica, a taxa de desgaste é inversamente proporcional à dureza. Contudo, num sistema tribológico real o atrito é muito mais complicado, na medida em que muitos outros fatores como, superfície de fratura, fadiga, rotação do grão e corrosão devido às reações triboquímicas, podem levar à perda de material. Todos estes fatores estão relacionados com a estrutura e composição química das fases constituintes, da fronteira de grão e das suas propriedades mecânicas. Nas próteses de anca em serviço, os carbonetos normalmente servem como rugosidades de contacto no fluido sinovial humano, devido à sua natureza dura. Portanto, as propriedades estruturais e mecânicas dos carbonetos individuais afetam diretamente o desempenho do desgaste (Liao et al. 2012).

Por forma a perceber a influência da microestrutura nestas propriedades acima mencionadas, serão apresentados alguns estudos realizados por investigadores sobre este assunto.

Em 1961 Asgar e Peyton realizaram o primeiro estudo sobre a influência da microestrutura na ductilidade das ligas à base de cobalto utilizadas em odontologia. Nesta análise foram vazadas

mais de 120 amostras em condições diferentes e foram executados diversos ensaios variando a temperatura de fusão e vazamento (Asgar e Peyton 1961).

Em geral, a microestrutura da liga apresentou quatro morfologias diferentes: (1) temperatura de fusão = 1430°C e temperatura da moldação=870°C, com arrefecimento natural. Obtiveram-se carbonetos contínuos ao longo da fronteira (Figura 51); (2) temperatura de fusão=1430°C e temperatura da moldação=700°C, com arrefecimento forçado. Obtiveram-se carbonetos esféricos e descontínuos, como “ilhas” (Figura 52); (3) temperatura de fusão=1540°C e temperatura da moldação = 870°, com arrefecimento forçado. Obtiveram-se áreas eutectóides escuras, próximas e ao longo da fronteira (Figura 53); (4) temperatura de fusão=1430°C e temperatura de vazamento = 870° C, com arrefecimento forçado. Obtiveram-se áreas eutectóides lamelares (Figura 54) (Asgar e Peyton 1961).

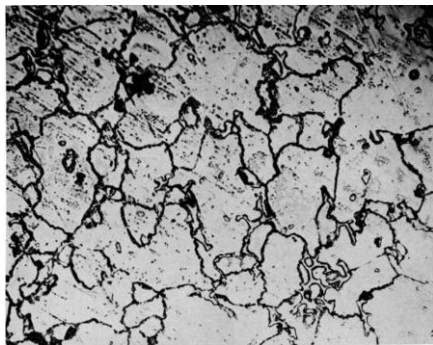


Figura 51: Caso (1) – Carbonetos contínuos ao longo da fronteira. Ampliação original do artigo 500X (Asgar e Peyton 1961).

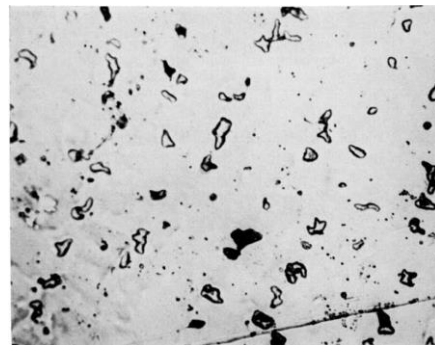


Figura 52: Caso (2) – Carbonetos esféricos e descontínuos. Ampliação original do artigo 500X (Asgar e Peyton 1961).

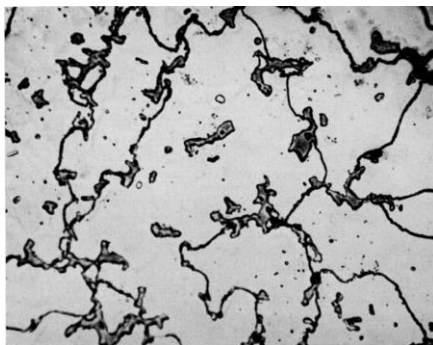


Figura 53: Caso (3) – Áreas eutectóides próximas e ao longo da fronteira (Asgar e Peyton 1961).

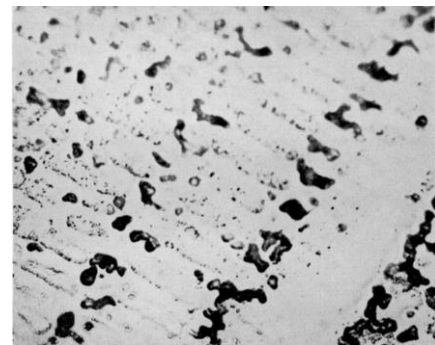


Figura 54: Caso (4) – Áreas eutectóides lamelares (Asgar e Peyton 1961).

Estes autores concluíram que a microestrutura e a presença de porosidades influenciam fortemente as propriedades mecânicas da liga. Verificaram que para temperaturas de vazamento superiores a microestrutura da liga se enquadrava no caso (2), onde os carbonetos são esféricos e descontínuos. Esta morfologia evidenciou valores de ductilidade superiores ($\approx 12\%$), comparativamente com as amostras com carbonetos contínuos ($\approx 3.4\%$) e de áreas eutectóides (Asgar e Peyton 1961).

Um estudo mais recente realizado por Sang-Hak Lee et al. (2005), analisou a influência da temperatura e tempo de tratamento térmico na tensão limite de elasticidade e na ductilidade da liga. Os tratamentos térmicos foram realizados num forno em vácuo às temperaturas de 1170, 1200, 1230 e 1260°C para três condições temporais diferentes: 2, 6 e 15h, seguidos de têmpera em água. Estes autores concluíram que para maiores períodos de tratamento (6 e 15h) a 1260°C havia uma grande taxa de dissolução dos precipitados, resultando numa microestrutura homogênea da liga. Além disso, verificaram que a tensão limite de elasticidade diminuiu com o aumento da

temperatura e do tempo do tratamento térmico, como se pode verificar pelo gráfico apresentado na Figura 55. Relativamente à ductilidade, constataram que o valor desta propriedade era de, aproximadamente, 7% no estado bruto de fundição e para as amostras tratadas termicamente variava entre 2 a 8%. Verificaram que a ductilidade aumentava com o aumento da temperatura e do período de tratamento, como se observa na Figura 56 (Lee et al. 2005).

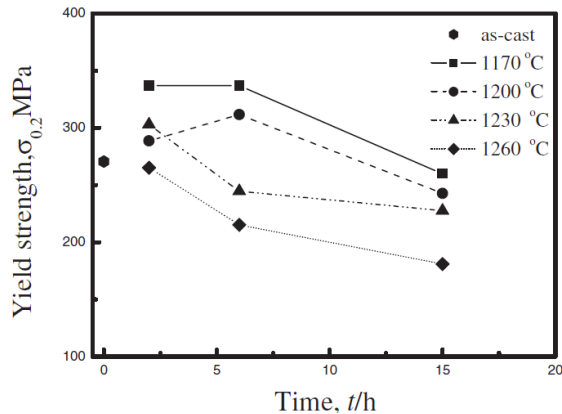


Figura 55: Gráfico representativo do efeito da temperatura do tratamento térmico na tensão limite de elasticidade na liga CoCr (Lee et al. 2005).

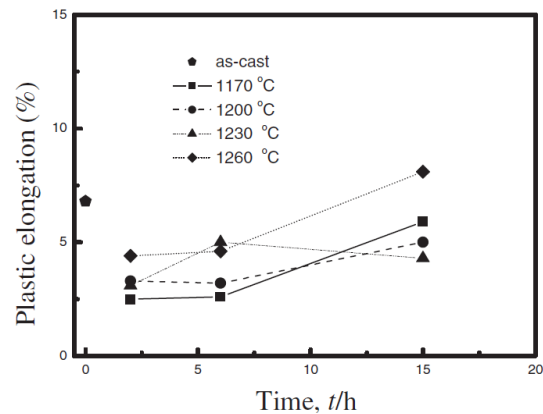


Figura 56: Gráfico representativo do efeito da temperatura do tratamento térmico na ductilidade da liga CoCr (Lee et al. 2005).

Na sequência dos estudos realizados em 2008 por Bedolla et al., apresenta-se de seguida a evolução das propriedades mecânicas obtidas para os ensaios mencionados no subcapítulo anterior. Através do gráfico da Figura 57, que mostra a evolução do comportamento mecânico em função do tempo do tratamento térmico combinado, é possível verificar que a tensão limite de elasticidade (YTS) e a tensão de rutura (UTS) apresentam um comportamento semelhante, excluindo para o período de 30 minutos. Já na Figura 58 está representada a evolução da percentagem de carbonetos, da ductilidade e da dureza. Os autores afirmam que os carbonetos são os principais constituintes para aumentar a resistência da liga, e recorrendo aos dois gráficos já mencionados, constata-se que depois de 6 horas de tratamento térmico quase todos os carbonetos estão dissolvidos. A percentagem de carbonetos diminui devido à progressiva dissolução por mecanismos de difusão em função do tempo. Desta forma, as propriedades mecânicas obtidas são baixas, como se verifica novamente pelo gráfico da Figura 57 (Bedolla et al. 2009).

Os resultados obtidos para o tratamento térmico parcial de solubilização pouco se diferenciam das amostras no estado bruto de fundição.

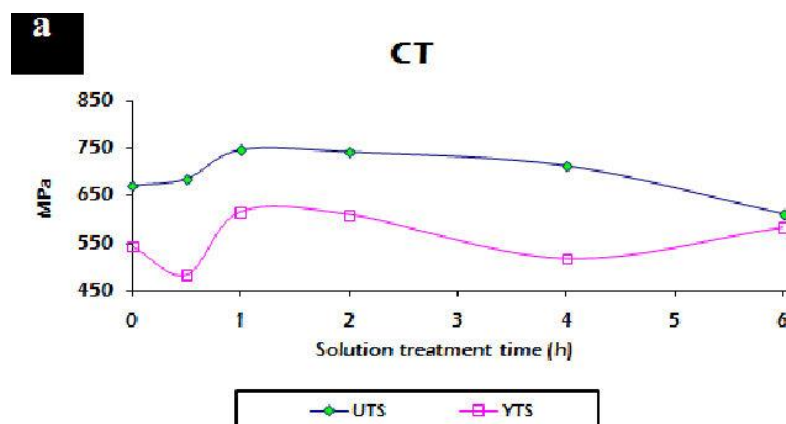


Figura 57: Gráfico que representa o comportamento mecânico da liga sujeita ao tratamento térmico combinado (Bedolla et al. 2009).

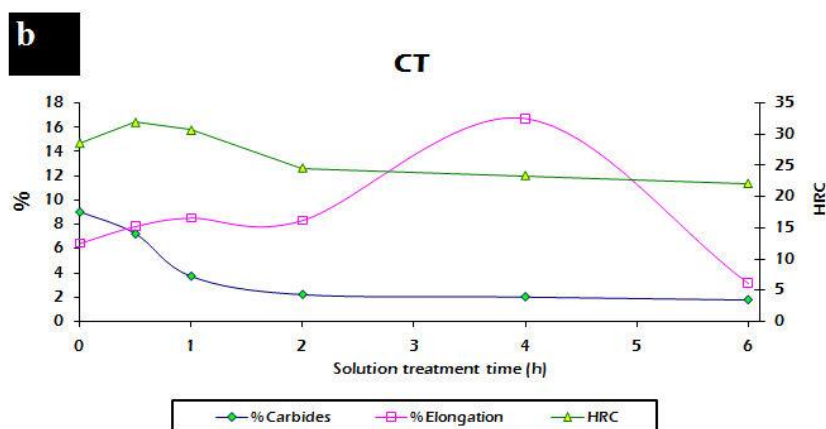


Figura 58: Gráfico que relaciona a percentagem de carbonetos, com a ductilidade e a dureza da liga sujeita ao tratamento térmico combinado (Bedolla et al. 2009).

Os autores concluíram que tratamentos térmicos com tempos muito longos são prejudiciais para a tensão limite de elasticidade e para a tensão de rutura, tal como foi comprovado nos estudos de Sang-Hak Lee et al. (2005), enunciados anteriormente. Contudo, estes dois investigadores apresentam resultados divergentes relativamente à ductilidade. Bedolla et al. (2009) verificaram que a ductilidade aumenta durante as primeiras quatro horas de tratamento e diminui bruscamente após esse período. Estes autores explicaram este fenómeno através de dois mecanismos: a) para pequenos tempos de tratamento (até 2 horas), ainda há um grande volume de carbonetos globulares que proporcionam uma boa ductilidade, pois dificultam o crescimento de fissuras. O contrário verifica-se no estado bruto de fundição, onde os carbonetos que apresentam uma morfologia lamelar estão alocados na fronteira de grão, promovendo a fratura; b) depois de duas horas de tratamento térmico a maioria dos carbonetos globulares estão dissolvidos na matriz, resultando num endurecimento excessivo da mesma, ou seja, originando baixa ductilidade e baixa deformação plástica. Concluindo, tratamentos térmicos de longa duração implicam piores propriedades mecânicas e tempos de dissolução excessivos também (Bedolla et al. 2009).

Os metais para próteses resistentes à corrosão estão normalmente protegidos por um filme de óxidos estáveis. A erosão pode remover essa película passiva estável e expor o material a reações eletroquímicas com os tecidos onde se encontra. Assim, condições intensificadas nas superfícies articuladas das juntas e fricção entre parafusos e placas destroem a camada superficial passiva. Isto significa que apenas materiais com alto potencial para reconstruir esta camada podem ser utilizados em próteses permanentes. Portanto, os processos de corrosão e desgaste estão extremamente ligados em diversas situações (Marti 2000).

As ligas à base de cobalto são bastante resistentes ao desgaste geralmente devido aos carbonetos macroscópicos rígidos presentes na sua microestrutura. Os carbonetos apresentam maior dureza do que o material base e, além disso, são mais resistentes ao desgaste abrasivo que pode ser verificado nas próteses de anca *metal-on-metal*. A taxa de desgaste depende da fração volumétrica de carbonetos presente, do seu tamanho e da sua distribuição. Como já foi referido, estes fatores conseguem ser alterados sujeitando a liga a tratamentos térmicos. Foi verificado que numa liga de CoCr no estado bruto de fundição os carbonetos são maiores, irregulares, massivos (*blocky*) e estão presentes nas fronteiras de grão e entre os grãos. Desta forma, o estado bruto de fundição apresenta melhor resistência ao desgaste quando comparado com estados tratados. Isto acontece porque durante o vazamento o carbono concentra-se com o molibdénio e com o crómio e forma estes carbonetos (Bellefontaine 2010).

Os carbonetos são bastante resistentes à corrosão. Durante a solidificação da liga os carbonetos absorvem o crómio da matriz, privando-a deste elemento altamente resistente à corrosão. Isto faz com que a zona envolvente do carboneto seja desprovida de crómio. Assim, estas regiões estão suscetíveis a ataques localizados, sendo mais provável a formação de cavidades ou

fendas que podem acelerar a taxa de corrosão. À medida que a matriz começa a corroer a uma taxa mais elevada do que as áreas dos carbonetos, surgem pequenas rugosidades na superfície devido a ataques não uniformes. Essas partículas são carbonetos resistentes à corrosão que podem ser arrancados, originando cavidades profundas na matriz mais suave da superfície (Bellefontaine 2010).

5.1.4 Comparação dos estudos existentes

Na Tabela 9 apresenta-se um resumo dos estudos apresentados anteriormente.

Tabela 9: Comparação dos estudos existentes sobre carbonetos.

Ano	Autores	Conclusões
1961	Asgar e Peyton	Com temperaturas de vazamento superiores (1540°C) obtêm-se melhores valores para a ductilidade, pois os carbonetos eram intragranulares, esféricos e descontínuos.
1979	Clemow e Daniell	- Gama de temperaturas ideal para o tratamento térmico: 1210-1230°C, pois há transformação de $M_{23}C_6$ em M_6C; M_6C é um carboneto estável; - A formação de M_6C é promovida pelo aumento da temperatura do tratamento térmico; $M_{23}C_6$: Mo= 6%, C=1%, Cr=35%; - Com tratamento a 1165°C não houve dissolução mesmo depois de 64h.
1982	Kilner et al.	$M_{23}C_6$: Mo=20%, C=3.5%, Cr=49%; - Tratamento ideal: 1220°C 24h + 1300° 1h, pois há dissolução de $M_{23}C_6$; - Tratamentos com temperatura acima de 1240° promove a formação de carbonetos “starlike”.
1986	Taylor e Waterhouse	$M_{23}C_6$: carboneto de Cr e Mo, morfologia massiva (<i>blocky</i>); - Tratamento ideal: 1250°C – 2h; - Carbonetos intergranulares apresentam mais teor em Mo do que os intragranulares.
2002	Caudillo et al.	- Amostras bruto de fundição apresentavam precipitados dendríticos, interdendríticos e na fronteira de grão; - A % de carbonetos diminui com o aumento do tempo de tratamento; - Quanto maior a taxa de aquecimento mais acelerada é a dissolução de carbonetos e mais pequenos são; - Independentemente do tempo e taxa de aquecimento do tratamento térmico, os precipitados interdendríticos consistiam sempre em $M_{23}C_6$; - O teor de Mo na liga altera o tamanho do equilíbrio das fases; $M_{23}C_6$ é um carboneto estável e M_6C não;

		A elevada taxa de aquecimento aliada à maior temperatura de tratamento térmico promove uma dissolução de carbonetos mais rápida.
2003	Cawley et al.	- Amostras bruto de fundição: carbonetos massivos na fronteira e intragranulares, ricos em Mo e Cr; - Tratamento a $1200 \pm 10^\circ\text{C}$ durante 4h originou carbonetos mais ricos em Cr do que Mo.
2005	Sang-Hak Lee et al.	- Tratamento a 1260°C com 6 e 15h apresentam maior taxa de dissolução de carbonetos, comparativamente com tempos e temperaturas inferiores; - Para os parâmetros anteriores obteve-se uma microestrutura homogênea; - A tensão limite de elasticidade diminui com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico; - A ductilidade aumenta com o aumento da temperatura e tempo do tratamento térmico.
2009	Bedolla-Gil et al.	- Amostra bruto de fundição continha carbonetos M_{23}C_6 lamelares e massivos; - Ideal: tratamento térmico combinado de $815^\circ\text{C} - 4\text{h} + 1220^\circ\text{C} - 1\text{h}$; - A % carbonetos diminui com o aumento do tempo de tratamento; - Tratamentos térmicos com tempos longos são prejudiciais para $\sigma_{0.2}$ e σ_m; - Ductilidade aumenta nas primeiras 4 horas de tratamento térmico, mas após esse período diminui.
2009	Tim Band	Carbonetos M_{23}C_6 ricos em Cr (fases mais escuras), em Mo (fases mais claras) e C.
2011	Giacchi et al.	- Amostra da liga ASTM F75 com carbonetos M_{23}C_6; - Amostra de matéria prima pura com carbonetos M_{23}C_6; - Amostra refundida apresentava carbonetos M_{23}C_6 e M_6C; - Amostra refundida continha inclusões não metálicas de silício, encontradas no meio dos precipitados.
2012	Giacchi et al.	- Depois de tratada a 1225°C, a amostra de matéria prima pura apresentava o carboneto M_6C rico em Mo; - Depois de tratada a $1225^\circ\text{C} - 4\text{h}$, a amostras da liga ASTM F75 apresentava grande parte dos carbonetos dissolvidos, sendo que o que restavam eram carbonetos de M_6C ricos em Mo; - O teor em carbonetos diminui significativamente em tratamentos térmicos curtos. Para tratamentos de 2 e 4h a dissolução foi pequena.

2ª PARTE: PARTE EXPERIMENTAL

- Descrição do procedimento experimental realizado na empresa;
- Diagnóstico das peças rejeitadas pelo cliente;
- Avaliação da matéria prima utilizada no fabrico das próteses;
- Plano de ação I: neste plano o processo de fabrico e posterior tratamento térmico das peças foi realizado segundo o método habitual na empresa. Serão apenas apresentadas as alterações realizadas a nível de procedimento para produzir as carapaças cerâmicas e os ajustes feitos ao tratamento térmico no forno em vácuo e com atmosfera controlada;
- Plano de ação II: apresentação de uma alternativa ao processo de fabrico de próteses de joelho utilizado na ZCP, através de fusão e vazamento atmosférico. Apresentação dos tratamentos térmicos realizados numa mufla.

6 Procedimento experimental

6.1 Fabrico de próteses em ligas à base de cobalto na ZCP

Atualmente, na ZCP, tenta-se aprovar o processo de fabrico de próteses de joelho. Produzem-se próteses femorais e tibiais (Figura 59) através do processo de fundição por cera perdida, com fusão e vazamento em atmosfera controlada, utilizando-se uma liga CoCr. Os critérios dimensionais para as próteses femorotibiais apresentam-se na Figura 60 e na Figura 61, sendo que o restante desenho de definição se apresenta no Anexo A e no Anexo B.



Figura 59: Prótese de joelho femoral (esquerda) e tibial (direita).

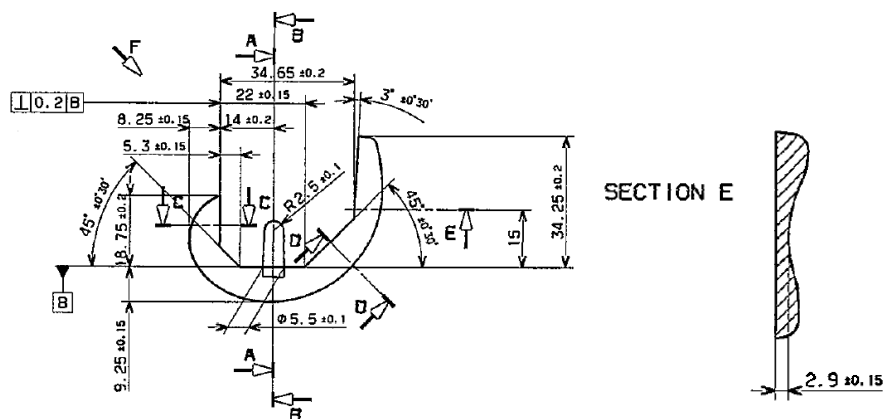


Figura 60: Parte do desenho de definição do componente femoral de uma prótese de joelho.

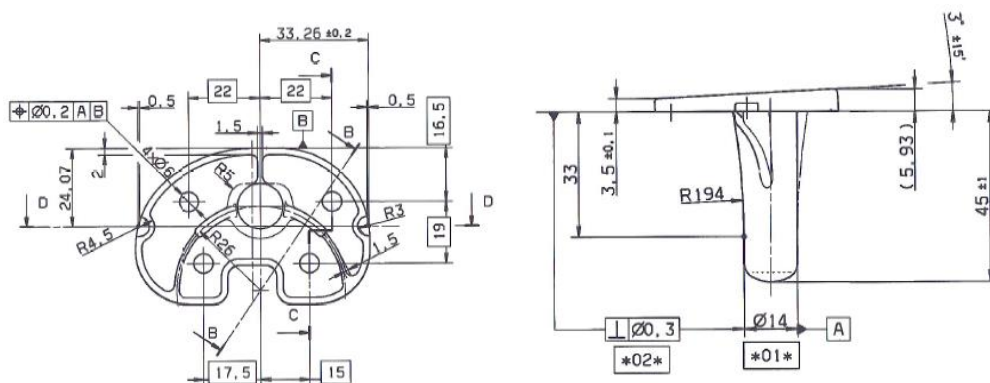


Figura 61: Parte do desenho de definição do componente tibial de uma prótese de joelho.

As especificações técnicas que garantem a qualidade das próteses englobam uma vasta gama de parâmetros que têm que ser cumpridos, como por exemplo, critérios microestruturais, propriedades mecânicas, químicas e dimensionais. Na ZCP existem duas ligas que servem como matéria prima para o fabrico de próteses, a Zollern Super N, também denominada internamente por liga 9100, e a liga ASTM F75. Atualmente o cliente especifica que as peças devem ser fabricadas na liga 9100. A composição química especificada para estas ligas é apresentada na Tabela 10, para a liga Zollern Super N e na Tabela 11 para a liga ASTM F75. Estas composições químicas estão acreditadas pela norma ISO 5832-4 (Anexo C). As propriedades mecânicas estão também especificadas nessa norma e são apresentadas na Tabela 12.

Segundo as especificações do cliente, o tamanho máximo permitido para filmes de óxidos ou inclusões é 20 μm e para partículas singulares é 150 μm . Microporosidades são aceites com uma área de 1% numa secção de 1 mm^2 , 2 mm abaixo da superfície da haste de uma prótese. Noutras zonas da prótese são aceites até 3%, também num 1 mm^2 de secção. Não são aceites próteses com inclusões à superfície superiores a 20 μm , após os processos de granalhagem e polimento. Relativamente à inspeção dimensional são utilizados medidores (*gauges*) que verificam se as peças estão dentro dos limites aceitáveis. De seguida é apresentado o processo de fundição por cera perdida de próteses de joelho em ligas CoCr utilizado na ZCP.

Tabela 10: Composição química da liga Zollern Super N acreditada pela norma ISO 5832-4.

Designação	Composição (% em peso)													
	Co	Cr	Mo	Si	Mn	N2	C	Fe	Ni	Al	W	Ti	P	S
Zollern Super N	Bal.	28,0 30,0	6,0 7,0	Máx. 1,0	Máx. 1,0	0,20 0,25	0,15 0,20	Máx. 0,7	Máx. 0,5	Máx. 0,10	Máx. 0,20	Máx. 0,10	Máx. 0,015	Máx. 0,015

Tabela 11: Composição química da liga ASTM F75 acreditada pela norma ISO 5832-4.

Designação	Composição (% em peso)												
	Co	Cr	Mo	Si	Mn	N2	C	Fe	Ni	Al	P	Ta	S
ASTM F75	Bal.	27,0 30,0	5,0 7,0	Máx. 1,0	Máx. 1,0	Máx. 0,25	Máx. 0,35	Máx. 0,75	Máx. 0,5	Máx. 0,10	Máx. 0,20	Máx. 0,05	Máx. 0,01

Tabela 12: Propriedades mecânicas para as ligas CoCr acreditadas pela norma ISO 5832-4.

σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]	Z (%)
665	450	8	8

6.1.1 Fabricos dos moldes

Na ZCP os moldes para injeção de cera são feitos internamente quando o cliente é ibérico, sendo feitos por maquinaria direta em blocos de ligas de alumínio ou através de vazamento de ligas de baixo ponto de fusão à base de bismuto. Porém, alguns moldes têm cavidades com alguma complexidade, o que exige recorrer a outros processos de fabrico.

No caso das peças novas vindas do mercado alemão, os moldes são produzidos na empresa mãe, na Alemanha, como é o caso dos moldes femorotibiais (ligas de alumínio). Quanto à manutenção, limpeza e reparação dos moldes, normalmente são asseguradas internamente.

6.1.2 Injeção e colagem

No setor da cera da ZCP existem diversas máquinas automáticas e manuais para produção de componentes em cera e três máquinas semiautomáticas, sendo duas direcionadas para o fabrico de gítagem e a terceira para a produção de peças.

As ceras utilizadas na empresa variam consoante o tipo de aplicação que se pretende:

- Cera vermelha: cera virgem, injetada no estado líquido. Permite obter peças com tolerâncias mais restritas.
- Cera azul: cera virgem, injetada no estado pastoso. É uma cera mais plástica e possui um tempo de arrefecimento menor.
- Cera reciclada: para peças com piores tolerâncias dimensionais.
- Parafina: utilizada para revestir a gitagem. Impede o contacto direto entre a carapaça e o cacho em cera e possui um ponto de fusão inferior ao da cera do modelo, fundindo primeiro na descerificação. Desta forma, existe espaço para a expansão associada à mudança de fase da cera do modelo, minimizando as tensões na carapaça cerâmica e, conseqüentemente, evitando que esta fissure.

A injeção das peças é feita de acordo com a ordem de fabrico (OF) e todas as informações que o operador precisa de saber para cada peça estão disponíveis na Ficha de Injeção da mesma. Relativamente à obtenção dos modelos perdidos das próteses, estes são injetados numa máquina semiautomática com cera virgem Cerita® F28-46M. O componente tibial é injetado num molde com duas cavidades e a temperatura da cera no bico é de 65°C, sendo que possuem um tempo de injeção de 60 segundos e pressão de injeção de 25 bar. O molde para o componente femoral tem apenas uma cavidade e a temperatura da cera no bico é de 58°C, possuindo um tempo de injeção de 45 segundos e uma pressão de fecho de 21 bar. A primeira peça injetada é avaliada pelo operador, que verifica se esta se encontra dentro dos parâmetros de injeção e, em caso afirmativo, coloca-a num espaço denominado 1ª Peça OK. As próteses femorais à medida que são injetadas são colocadas em *gabarits* de arrefecimento para minimizar os empenos.

Depois de ter as peças todas segue-se a operação de colagem, ou seja, a construção do cacho em cera. Para esta etapa existe a carta de colagem onde existem indicações de como esta deve ser feita. Nas zonas mais massivas dos cachos são colocados pinos de cera com o objetivo de se abrirem furos antes da descerificação.

6.1.3 Revestimento cerâmico

No setor cerâmico da ZCP a primeira etapa pela qual um cacho passa é a lavagem, que consiste em mergulhar os cachos inicialmente em desengordurante e, de seguida, em duas tinas de água. Depois da lavagem existem duas linhas automatizadas nas quais os cachos são pendurados pela bacia cerâmica com pernos de pressão num disco metálico. Cada disco permite fixar seis cachos. Para os operadores saberem quais os programas que devem ser impostos nos *robots*, o número de camadas e as suas características existe a carta cerâmica. Esta carta é um documento elaborado para cada peça e contém toda a informação necessária para executar o trabalho neste setor.

A primeira camada (*facecoat*) consiste num mergulho numa barbotina com um ligante de sílica coloidal (*Levasil*) e uma farinha de zircão com adição de aluminato de cobalto, para afinação de grão. O polvilhamento desta barbotina é feito com areia fina de zircão de granulometria de 0.125-0.250 mm (Areia S1). Após 6 horas de secagem, a segunda camada consiste na imersão numa barbotina de *Levasil* com farinha de zircão, seguida de polvilhamento com aluminossilicatos de 0.250-0.500 mm de granulometria (Areia S2). Da terceira à sétima camada o revestimento consiste num banho cerâmico constituído por *Levasil* com farinha de sílica vítrea e polvilhada com areia de aluminossilicatos de granulometria 0.5-1.0 mm (Areia S3). A última camada é chamada de “branco”, pois apenas é feito o mergulho no banho cerâmico, para permitir uma selagem consistente entre as partículas da areia. O tempo de secagem entre camadas a partir do terceiro revestimento passa a ser de oito horas. Finalmente, os cachos ficam 48 horas a secar e a aguardar no setor da cerâmica para que sejam levados para o *BoilerClave*.

6.1.4 Descerificação e pré-queima

Na ZCP os cachos saem do setor da cerâmica e são introduzidas num autoclave de vapor de água ou *BoilerClave*, à temperatura de 200°C e 9 bar de pressão, durante 15 minutos, aproximadamente. Assim dá-se a descerificação, onde a cera funde e é depois encaminhada para a zona de reciclagem da cera.

Após a descerificação realiza-se a pré-queima que permite eliminar resíduos de cera que não foram expulsos da carapaça anteriormente. Para as peças em questão esta etapa tem uma duração de uma hora e meia e ocorre entre 900-960°C.

6.1.5 Sinterização, fusão e vazamento

Quanto ao fabrico das próteses na ZCP, antes da etapa da sinterização das carapaças é necessário proceder à limpeza do cacho cerâmico e do seu revestimento com fibras isolantes. A limpeza consiste em soprar e aspirar o interior do cacho, lavar com água, tapar a bacia com uma esponja para não entrarem poeiras e tapar os furos abertos para a descerificação com pinos cerâmicos. De seguida procede-se ao revestimento com fibra cerâmica, para atrasar a solidificação e o arrefecimento. A fase de sinterização dos cachos ocorre na secção do vácuo, sendo que para o componente femoral ocorre a 1200°C entre 1-2 horas e para as carapaças cerâmicas do componente tibial realiza-se a sinterização a 1150°C durante 2,5 horas.

A fusão e o vazamento da liga CoCr dá-se em atmosfera controlada num forno de indução. Nos primeiros três segundos é realizado vácuo na câmara do forno de indução e, de seguida, é injetado azoto a uma pressão de, aproximadamente, 920 mbar.

Durante esta fase existem algumas medidas de prevenção de defeitos. Primeiro, coloca-se um filtro cerâmico no interior da bacia para evitar a entrada de filmes de óxidos e inclusões para as peças e, após o vazamento, com o cacho já fora do forno é colocado *ISOPULVER 122 B* na bacia, que é um produto do fabricante Foseco que atrasa a solidificação da bacia. Este produto é constituído por cinzas e cascas de arroz.

6.1.6 Abate e acabamentos

Depois do abate manual procede-se a limpeza dos cachos em jato de água, uma vez que é difícil retirar todo o revestimento cerâmico com o martelo manual. Seguidamente realiza-se o corte das peças e a granalhagem manual com corindon. As peças seguem em caixas próprias para a rebarbagem grossa do gito e, posteriormente, inicia-se a fase de polimento manual, realizando-se uma inspeção visual às peças para separar peças boas, peças sucata e peças para recuperar. Havendo peças para recuperar procede-se à sua recuperação através da soldadura, e, de seguida, as peças são novamente granalhadas. Após isto, as peças seguem para a secção de endireitamento, para verificar se estão dentro da especificação do cliente. Finalmente, segue-se o controlo da qualidade, onde as peças são inspecionadas com líquidos penetrantes, para identificação de defeitos superficiais e, posteriormente, submetidas a raios-x para verificar a existência de defeitos internos.

6.2 Métodos de análise

6.2.1 Preparação Metalográfica

A preparação metalográfica foi um ponto chave deste procedimento experimental, pois foram preparadas muitas amostras e o tempo de preparação foi crucial. Este procedimento consistiu nos seguintes passos:

- a) Cortar as peças de acordo com os planos de corte especificados pelo cliente (Figura 62). A máquina de corte utilizada no componente femoral é do fabricante Buehler® modelo Delta™ Automatic Abrasive Cutter (Orbital Action 2218), com discos de corte do mesmo fabricante de referência 95B2303. A máquina de corte utilizada no componente tibial é de corte manual e é do fabricante Struers, modelo Labotom High Speed Abrasive Cut off Saw, referência 4151226 e discos abrasivos 30A25 do mesmo fabricante.

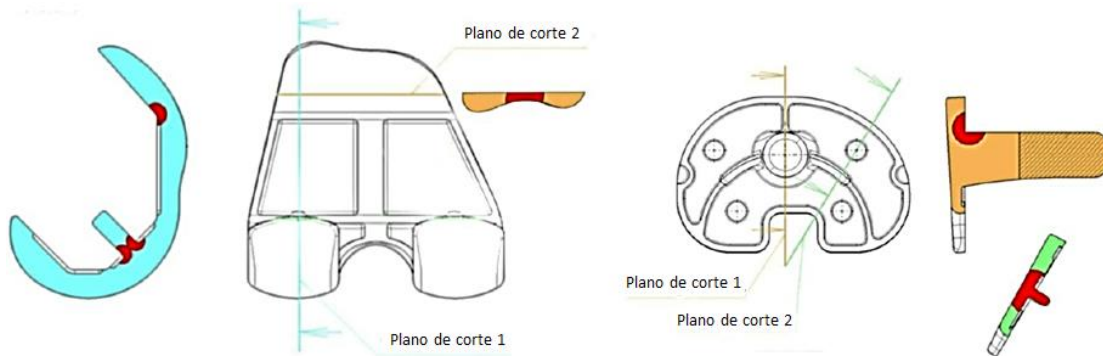


Figura 62: Representação dos dois planos de corte da articulação femorotibial, de acordo com a especificação interna de qualidade.

- b) Colocar arame à volta da secção da amostra cortada, para posterior ataque eletrolítico;
- c) Fazer a montagem em resina acrílica Technovit® 4006 do fornecedor Heraeus Kulzer®;
- d) Polimento das amostras: polimento de desbaste sequencial com lixas 80, 120, 320, 600, 1000 e 2500 grit. Entre cada etapa de desbaste, proceder à lavagem das amostras com álcool etílico usando ultrassons (equipamento Elmasonic S 180H). Polimento de acabamento em panos usando suspensão de diamante de 3 µm seguido de 1 µm, para obter um acabamento superficial isento de riscos. O equipamento de polimento de desbaste utilizado é o modelo Phoenix 400, da Buehler®. O equipamento de polimento de acabamento é o modelo Knuth-Rotor-3, da Struers.

6.2.2 Caracterização da microestrutura

- e) Aquisição de imagens microestruturais e de defeitos: foi efetuada com recurso à microscopia ótica (MO). Utilizou-se o microscópio ótico Nikon Eclipse LV 150, com recurso ao *software NIS Elements*, e o microscópio ótico Zeiss Axio LabA1, com recurso ao *software AxioVision 4*.
- f) Ataque eletrolítico: de acordo com a especificação, as amostras devem ser contrastadas através de uma solução eletrolítica, que permite contrastar a fronteira de grão. Esta solução consiste em 150 ml de álcool etílico e 15 ml de ácido sulfúrico. A solução reage com a passagem de corrente elétrica, sendo que a peça é o ânodo e o elétrodo é o cátodo.
- g) Aquisição de imagens e análise de carbonetos: os equipamentos utilizados estão enunciados no tópico e). Todas as imagens apresentadas nesta dissertação são referentes ao plano de corte 1, pois é o plano principal e onde surgem mais defeitos. Como forma de orientação e mapeamento da secção do plano de corte 1 dos componentes femorotibiais, utilizaram-se os esquemas da Figura 64 e Figura 63.

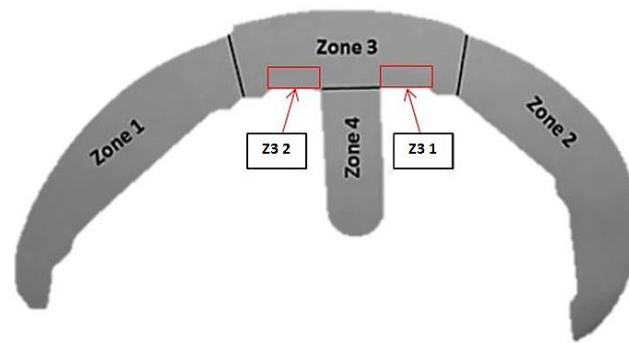


Figura 63: Esquema representativo das zonas utilizadas no plano de corte 1 do fêmur, para análise da microestrutura e carbonetos.

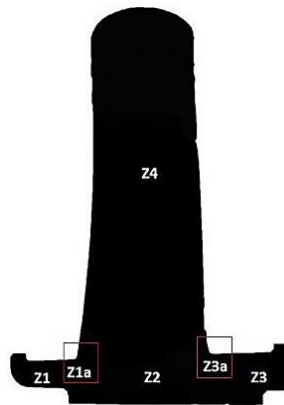


Figura 64: Esquema representativo das zonas utilizadas no plano de corte 1 da tíbia, para análise da microestrutura e carbonetos.

- h) Análise de amostras através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e identificação química das fases presentes através de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) com recurso ao equipamento Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.

7 Diagnóstico das peças rejeitadas

Este projeto surgiu quando o cliente, AESCULAP®, declarou que as peças não cumpriam as especificações pretendidas. Durante a operação de polimento realizada nas instalações da AESCULAP®, foram detetadas anomalias na superfície das peças, pois ao polir eram arrancadas partículas, ficando microcavidades no seu lugar. Isto conduziu a um refugo de 12% no componente tibial e 34% no componente femoral, quando o limite máximo admissível era 2%.

O cliente rejeitou o lote das peças produzidas e enviou algumas amostras para comprovar os defeitos encontrados (Figura 65). Assim, a ZCP poderia analisar os mesmos e ajustar os parâmetros do seu processo de fabrico com o intuito de obter peças dentro das especificações. A intervenção feita pela ZCP é descrita de seguida.

Depois de receber as seis peças polidas pelo cliente, três correspondentes ao componente femoral e três ao componente tibial, o primeiro passo foi tirar macrofotografias aos defeitos na superfície. Fizeram-se várias tentativas com a máquina fotográfica, contudo, como a superfície era bastante espelhada foi difícil encontrar uma posição onde se observasse o defeito. Como tal, tiraram-se as macrofotografias com recurso ao microscópio ótico Nikon Eclipse LV150.



Figura 65: Peças polidas pelo cliente, com defeitos encontrados à superfície.

Como forma de orientação elaborou-se um esquema para identificação da zona onde os defeitos superficiais surgiram (Figura 66 e Figura 67).



Figura 66: Esquema representativo da localização dos defeitos encontrados nos componentes femorais polidos pelo cliente.

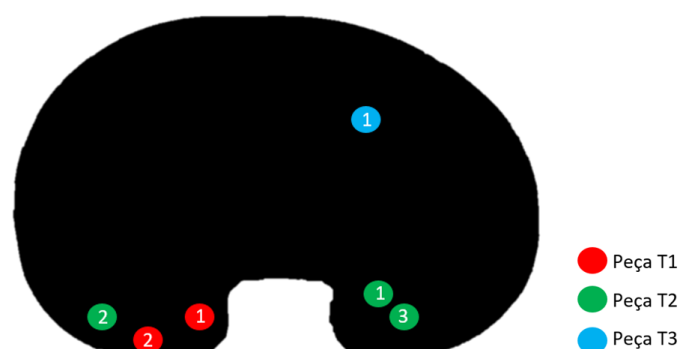


Figura 67: Esquema representativo da localização dos defeitos encontrados nos componentes tibiais polidos pelo cliente.

Após a identificação dos defeitos procedeu-se à preparação das amostras no laboratório segundo o procedimento experimental referido no subcapítulo 6.2.

7.1 Resultados, análise e discussão

Depois de analisar a superfície das peças polidas e recolher as macrofotografias dos defeitos superficiais, concluiu-se que estes se assemelhavam a filmes de óxidos e cavidades, como se pode observar da Figura 68 à Figura 71. Contudo, só se fez esta verificação depois de realizar a análise SEM e EDS. Para identificar o local dos defeitos recorre-se à Figura 66 e à Figura 67.



Figura 68: Defeito superficial 1 observado na peça F3 (MO 40X).



Figura 69: Defeito superficial 2 observado na peça F3 (MO 40X).

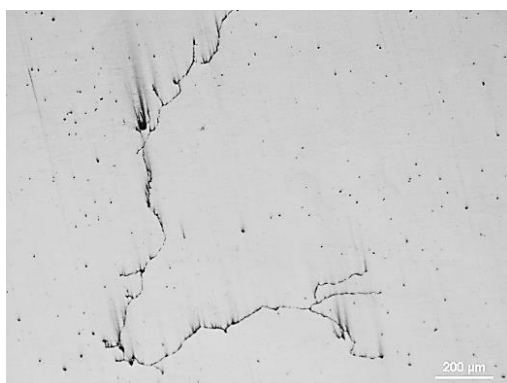


Figura 70: Defeito superficial 1 observado na peça T1 (MO 40X).



Figura 71: Defeito superficial 2 observado na peça T2 (MO 80X).

Após o corte, polimento e ataque das peças rejeitadas pelo cliente, foi possível observar a microestrutura da liga de Zollern Super N, assim como os carbonetos presentes na mesma. De

seguida são apresentadas seis figuras (Figura 72 à Figura 77), referentes à microestrutura das três peças do componente tibial e três peças do componente femoral.

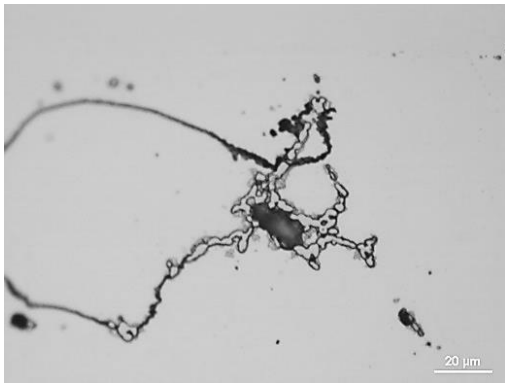


Figura 72: Microestrutura da peça F1, na zona 3 (MO 400X).

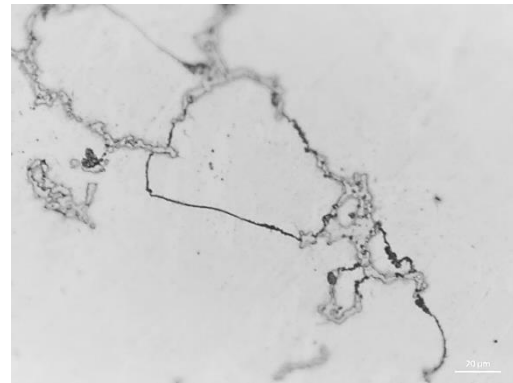


Figura 73: Microestrutura da peça F2, na zona 2 (MO 400X).

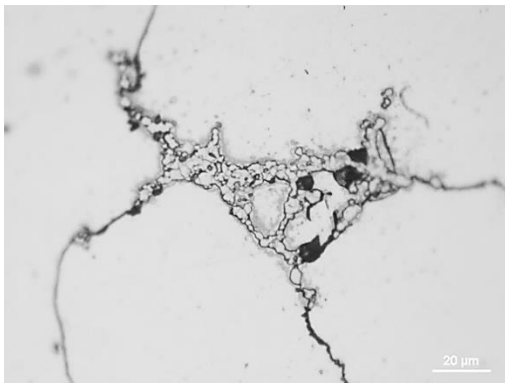


Figura 74: Microestrutura da peça F3, na zona 3 (MO 400X).

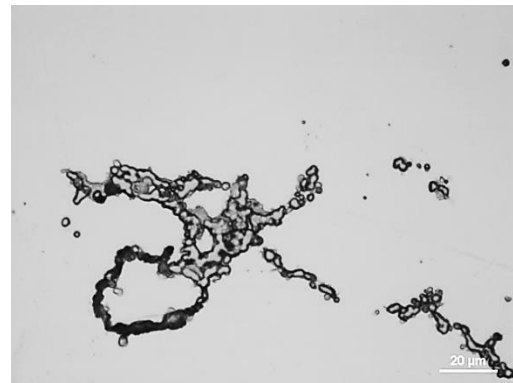


Figura 75: Microestrutura da peça T1, na zona 3 (MO 400X).

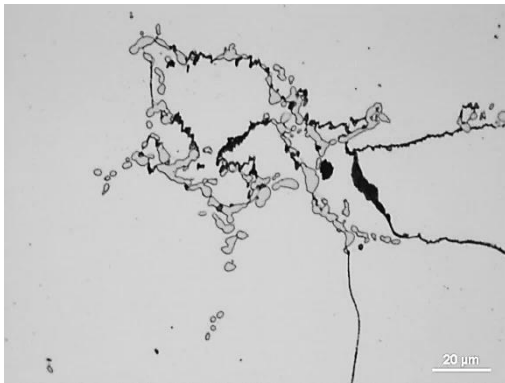


Figura 76: Microestrutura da peça T2, na zona 2 (MO 400X).

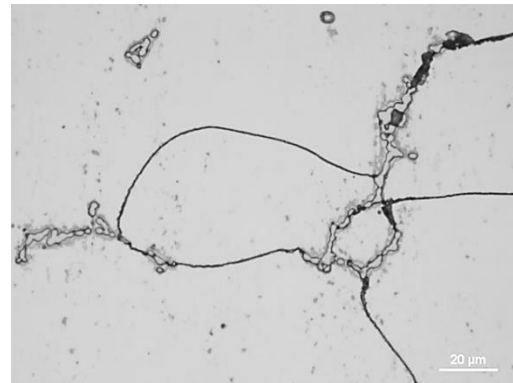


Figura 77: Microestrutura da peça T3, na zona 2 (MO 400X).

Através da análise das figuras anteriores é possível verificar que ambas as próteses apresentam carbonetos inter e intragranulares. Assim, conclui-se que o tratamento térmico especificado para esta liga não está a solubilizar os carbonetos. É de notar que existem zonas onde apenas se encontram cavidades. Pensa-se que essas cavidades surgem devido ao arrancamento de carbonetos durante o polimento da amostra.

Depois da análise SEM e EDS, realizada para identificar os componentes dos defeitos superficiais, obtiveram-se os resultados apresentados da Figura 78 à Figura 81. Apesar de não se utilizar espectroscopia de dispersão de energia para caracterizar a composição química de uma liga fez-se uma análise ao material base, apenas para ter noção se este apresentava algum constituinte

não especificado na norma. Assim, através da análise da Figura 80 concluiu-se que a matriz da liga CoCr Zollern Super N, utilizada no fabrico destas próteses, cumpria os requisitos técnicos em termos de composição química. Através da análise EDS obtiveram-se os seguintes valores: teor em Cr é de 28.71% em peso, Mo 6.4%, Si 0.96% e o Co é o balanço.

Na Figura 78 é possível verificar que existem microcavidades na peça e, através da Figura 79, constata-se que junto de algumas microcavidades há material. Isto corrobora a teoria de arrancamento de carbonetos. Depois de analisar essa fase desconhecida constatou-se que os principais elementos presentes, para além do Co e do Cr, eram o Mo ($\approx 40\%$), o C ($\approx 10\%$) e o Si ($\approx 4\%$) (Figura 81). Pensa-se que este carboneto com cor esbranquiçada será o denominado M_6C , pois é principalmente constituído por Mo. Foram também analisadas outras amostras que verificam esta composição.

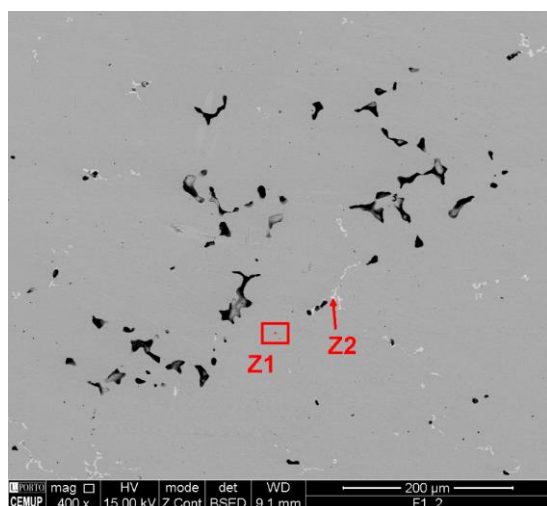


Figura 78: Análise SEM da peça F1, defeito superficial 2.

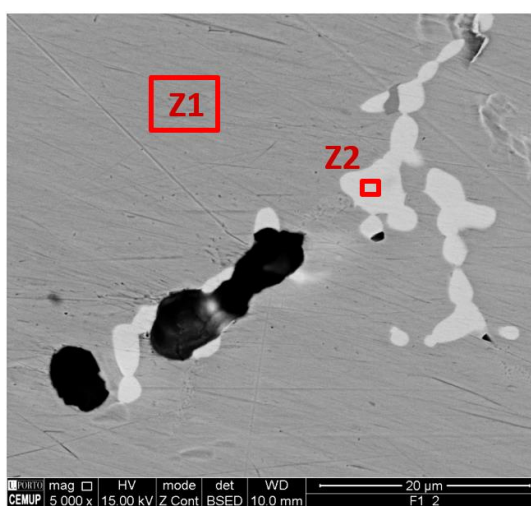


Figura 79: Análise SEM da peça F1, defeito superficial 2, zoom.

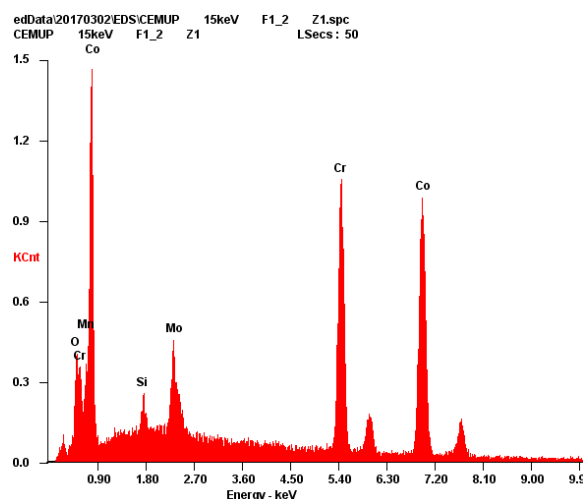


Figura 80: Espectro proveniente da zona Z1, para identificação da matriz da peça F1.

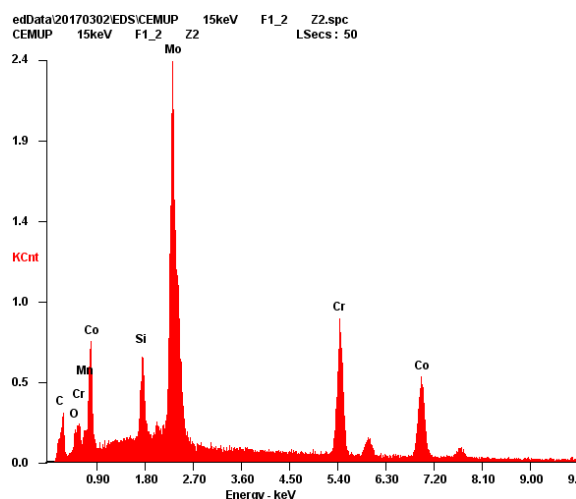


Figura 81: Espectro proveniente da zona Z2 (fase clara) da peça F1, defeito superficial 2.

Depois da análise de uma amostra da peça F2 (Figura 82, Figura 83 e Figura 84), verificou-se a existência de um carboneto constituído por duas fases, uma fase mais clara e outra mais escura. Recorrendo à análise EDS concluiu-se que a fase branca era novamente rica em Mo, como observado na fase Z2 da Figura 79, e a fase escura era rica em Cr, como se verifica na Figura 84. Consultando os resultados quantitativos verifica-se que o teor em Cr é 58%, Co 13%, Mo 14% e C $\approx 12\%$ e, desta forma, associa-se este carboneto ao tipo $M_{23}C_6$, cujo elemento principal é o crómio. Além disso, pensa-se que estes carbonetos são instáveis, pois parecem facilmente arrancáveis

aquando do polimento. Este carboneto é muito semelhante com um encontrado nos estudos de Tim Band (2009), como se observa na Figura 38, do subcapítulo 5.1.2.

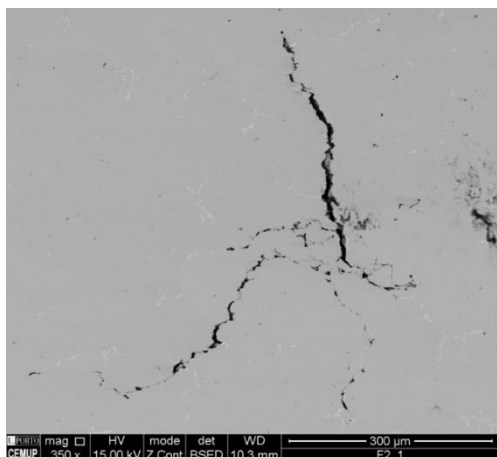


Figura 82: Análise SEM da peça F2, defeito superficial 1. Note-se a semelhança com uma fissura, que parecia um óxido no MO.

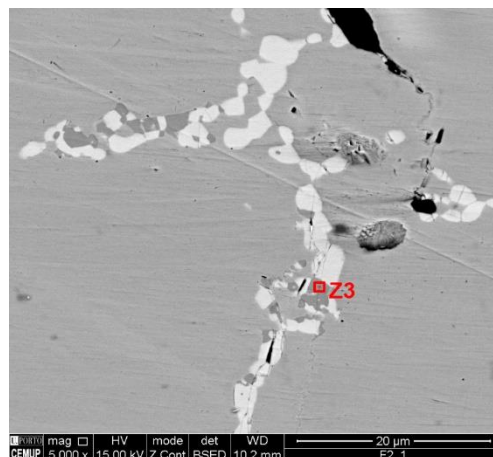


Figura 83: Análise SEM da peça F2, defeito superficial 1, zoom.

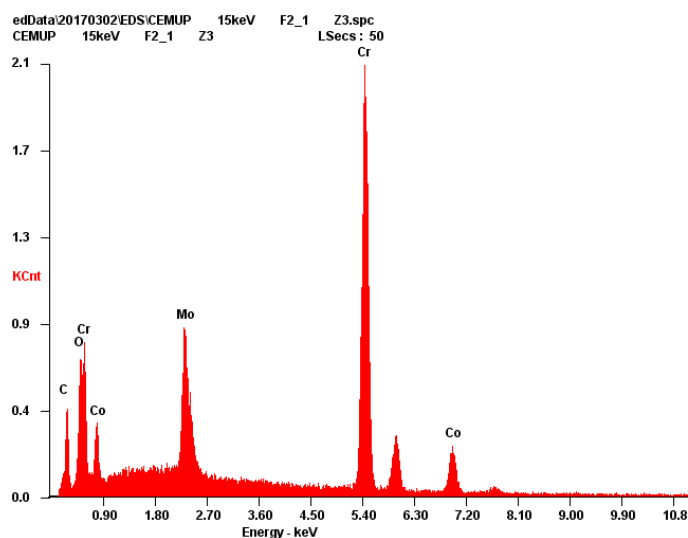


Figura 84: Espectro proveniente da zona Z3 (fase escura) da peça F2, defeito superficial 1.

Depois de analisar o defeito superficial do componente tibial T1 (Figura 85 e Figura 86), constatou-se que se tratava de um óxido de alumínio extenso (1.378 mm) (Figura 87).

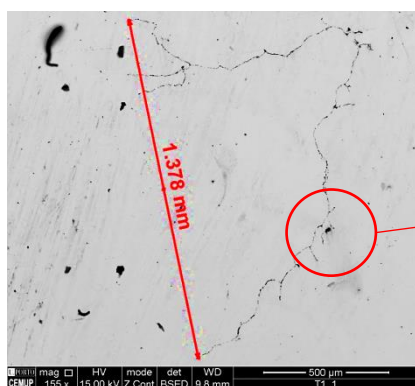


Figura 85: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 1.

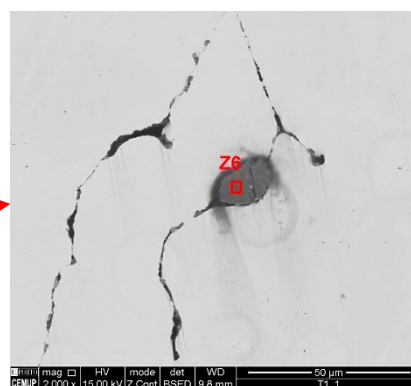


Figura 86: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 1, zoom.

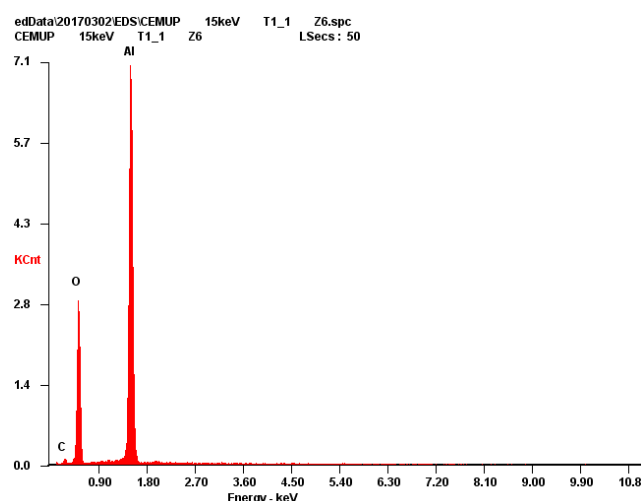


Figura 87: Espectro proveniente da zona Z6 da peça T1, defeito superficial 1.

Após a análise da Figura 88 e Figura 89, corrobora-se o facto de existirem filmes de óxidos de alumínio nas peças. A especificação técnica para as próteses de joelho refere que apenas são aceitáveis óxidos com um tamanho máximo de 20 μm . Contudo foram encontrados óxidos nas peças rejeitadas com dimensões acima do limite especificado, como verificado na Figura 85, onde o óxido tem aproximadamente 1 mm de comprimento. Assim, estas peças não cumprem as especificações técnicas, não podendo ser comercializadas.

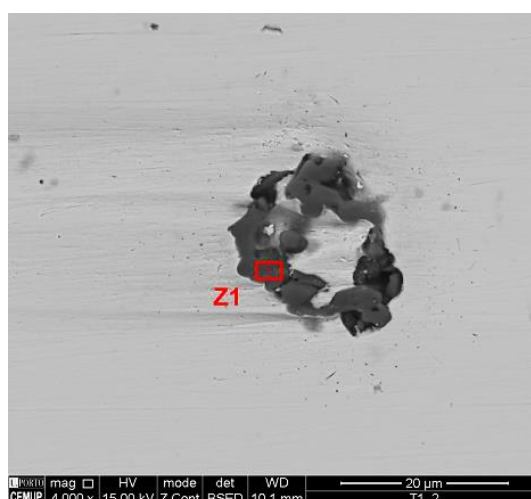


Figura 88: Análise SEM da peça T1, defeito superficial 2.

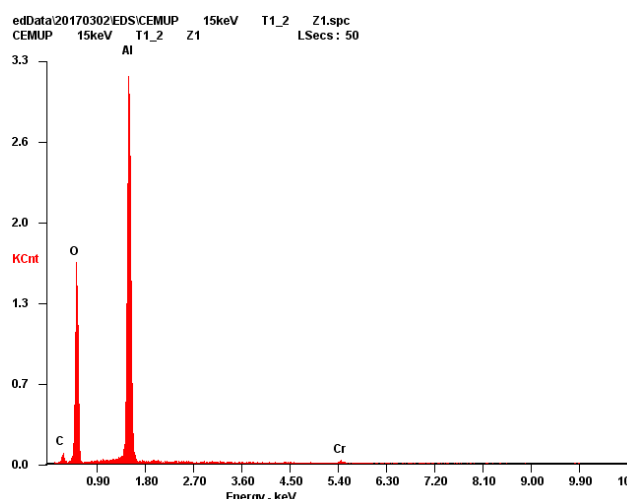


Figura 89: Espectro proveniente da zona Z1 da peça T1, defeito superficial 2.

Concluindo, os dois principais defeitos encontrados nas peças rejeitadas pelo cliente foram filmes de óxidos de alumínio ou inclusões de alumina e carbonetos. Considera-se que estes carbonetos são prejudiciais, pois apresentam uma dimensão superior a 20 μm , para além de que exibem uma grande extensão ao longo da fronteira de grão. O arrancamento de carbonetos foi verificado através da análise em MO, para o plano de corte 1, e através da análise SEM, à superfície das peças. Relativamente aos óxidos, verificou-se que estes excediam o tamanho máximo indicado na especificação.

7.2 Causas e possíveis soluções

Depois da análise de defeitos às peças rejeitadas, foi necessário investigar as possíveis causas e respectivas soluções para os mesmos.

A oxidação poderá estar associada à presença de oxigénio que terá ficado aprisionado na carapaça. A reação entre o oxigénio e alguns elementos, como o alumínio ou titânio, pode conduzir à formação de óxidos muito estáveis. Outra possível causa para este problema poderá ser a matéria prima, uma vez que a mesma pode estar contaminada com filmes de óxidos e inclusões que, aquando do vazamento, poderão entrar na moldação e ficar incorporados nas peças. Assim, decidiu-se que era importante fazer uma análise à matéria prima, para verificar a sua sanidade e a possível presença de óxidos no seu interior. Esta avaliação apresenta-se no Capítulo 0.

Além disso, as carapaças cerâmicas fabricadas na ZCP apresentavam muitas fissuras e observava-se o fenómeno de levantamento de camada, originando peças muito defeituosas. O levantamento de camada poderia estar associado ao segundo banho cerâmico, pois estando muito fino a secagem é mais rápida, a humidade abaixo do normal pode, também, contribuir para este defeito e, por último, se as peças apresentarem arestas vivas também se poderá desenvolver o levantamento da camada. Para corrigir este defeito existem três soluções possíveis: diminuir o tempo de secagem, melhorar a adesão da camada e não ter arestas vivas na peça. As fissuras cerâmicas podem ter várias causas de origem, mas algumas das mais prováveis para estas peças pensa-se que são: variação da espessura do revestimento ao longo do cacho, programa de revestimento desadequado, variação da temperatura e humidade relativa da nave e existência de arestas frágeis nas peças. Assim, como forma de otimização e correção destes defeitos numa fase preliminar, desenvolveu-se um plano de ensaios complementar, que será descrito no Capítulo 0.

Os carbonetos presentes nas peças estão associados à presença de carbono na liga, e quanto maior for o teor deste elemento maior será a quantidade de carbonetos. Além disso, as condições de arrefecimento e solidificação da liga também influenciam a precipitação dos mesmos. Contudo, neste momento na ZCP apenas se tem controlo sobre o tratamento térmico das peças. Assim, uma solução para este problema poderá ser o ajuste do tratamento térmico, onde se podem alterar as temperaturas e tempos de estágio, o meio e taxa de arrefecimento. Os tratamentos térmicos possibilitam uma dissolução dos carbonetos, conduzindo a uma maior homogeneidade e menor dimensão dos mesmos. Os ensaios realizados serão, também, apresentados no Capítulo 0 e no Capítulo 0.

Finalmente, para testar outro método de fabrico para das próteses realizaram-se ensaios recorrendo à fusão e vazamento atmosférico. Estes ensaios permitiram testar e comparar diferentes parâmetros de produção e, além disso, foi possível verificar a influência dos mesmos no aparecimento de defeitos nas peças. Este plano de ação será apresentado no Capítulo 0.

8 Avaliação da matéria prima

Como foi referido anteriormente, neste capítulo será feita uma avaliação da matéria prima utilizada no fabrico das próteses de joelho (Liga Zollern Super N). Através desta análise pretende-se verificar se há contaminação da liga com filmes de óxidos ou inclusões.

8.1 Procedimento experimental

A metodologia executada para a avaliação da matéria prima teve por base o procedimento exposto no subcapítulo 6.2, contudo houve algumas diferenças nos seguintes tópicos:

- a) Foram cortados 4 discos de tarugos do lote de matéria prima, sendo cortadas 8 superfícies desses discos para polimento;
- b) Não foi colocado arame nas amostras, pois não era necessário realizar ataque eletrolítico,
- f) Não foi necessário contrastar as amostras, pois não era para fazer análise de carbonetos;
- g) Não houve pesquisa de imagens de carbonetos, pelo mesmo motivo anterior.

8.2 Resultados, análise e discussão

Os resultados obtidos para a primeira amostra apresentam-se desde a Figura 90 até à Figura 96. Na Figura 93 confirma-se que a zona Z1 identificada na Figura 92 é uma partícula rica em titânio. Contudo, a leitura apresentada pode estar incompleta, uma vez que a partícula está incorporada numa cavidade profunda, dificultando a leitura.



Figura 90: Microestrutura da amostra 1 do lote de matéria prima (MO 50X).

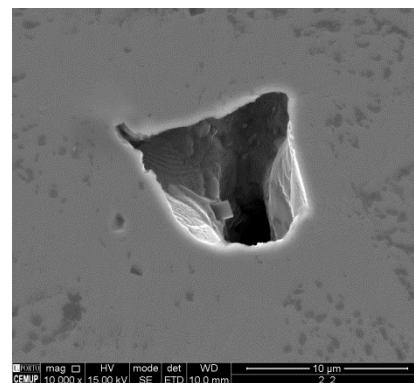


Figura 91: Microestrutura da amostra 1 do lote de matéria prima (SEM).

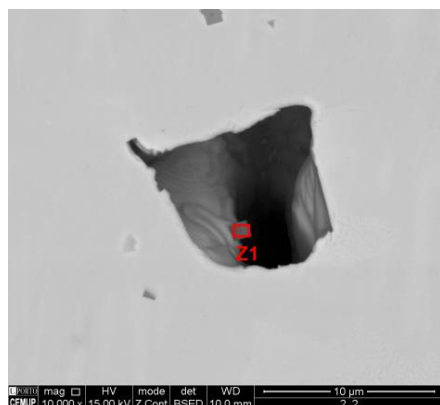


Figura 92: Análise SEM da amostra 1 do lote de matéria prima.

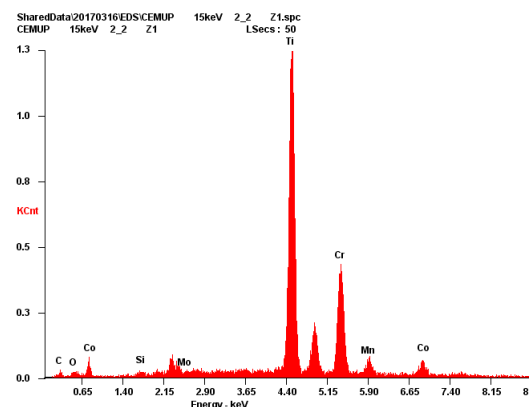


Figura 93: Espectro proveniente da zona Z1, da amostra 1 do lote de matéria prima.

Dada a peculiaridade desta partícula analisou-se outra zona da mesma amostra, apresentada na Figura 94. As zonas Z5, Z6 e Z8 (Figura 95) apresentam um espectro muito semelhante ao da zona 1 (Figura 93). Todas estas fases poligonais apresentavam na sua constituição dois elementos principais, o titânio e o azoto, pensando-se, portanto, ser nitreto de titânio. Algumas destas partículas continham no seu centro uma partícula com um tom mais escuro, como é o caso da zona Z7. Através da análise EDS verificou-se que esta partícula aparenta ser um óxido de alumínio (Figura 96). Esta leitura apresenta vários elementos, pois a partícula era de muito pequenas dimensões, dificultando a análise nessa zona.

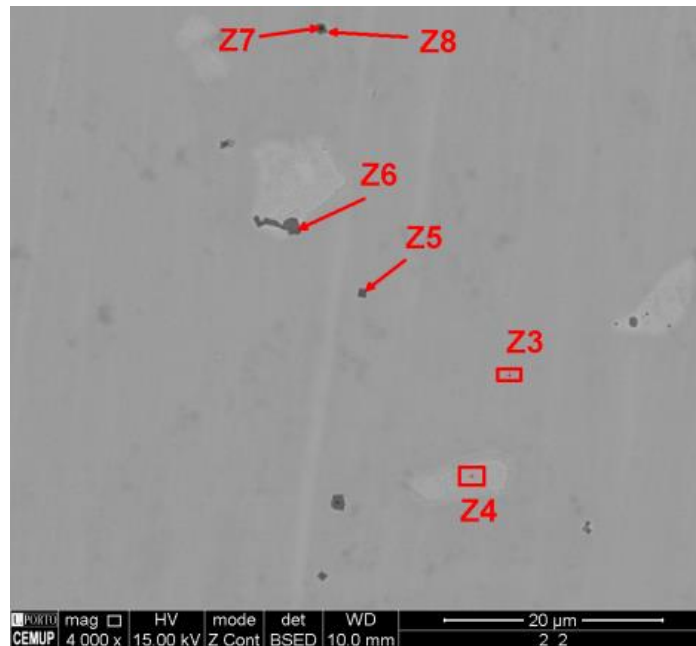


Figura 94: Análise SEM da amostra 1 do lote de matéria prima, outra zona.

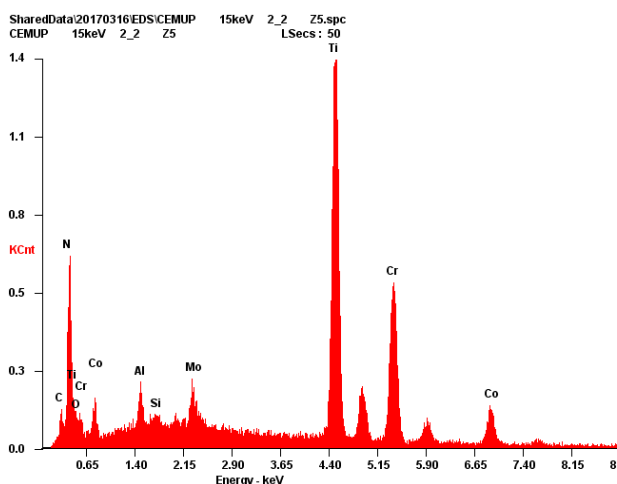


Figura 95: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 1 do lote de matéria prima.

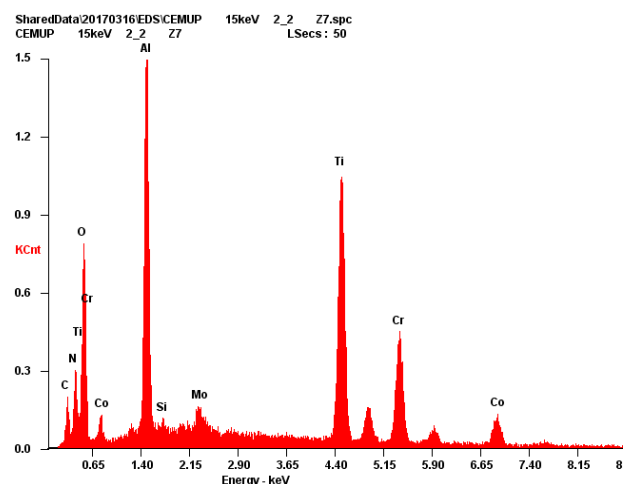


Figura 96: Espectro proveniente da zona Z7, da amostra 1 do lote de matéria prima.

Depois de analisar a amostra 2 (Figura 97 a Figura 99) em SEM verificou-se que grande parte do defeito estava sem material, era uma cavidade. Porém, encontrou-se uma zona ainda preenchida (zona Z3) e, através da análise EDS e concluiu-se que era um óxido de alumínio.

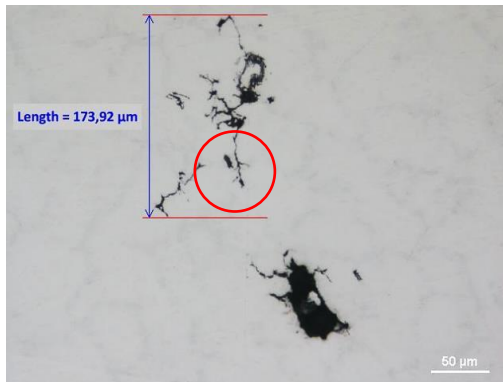


Figura 97: Microestrutura da amostra 2 do lote de matéria prima (MO 200X).

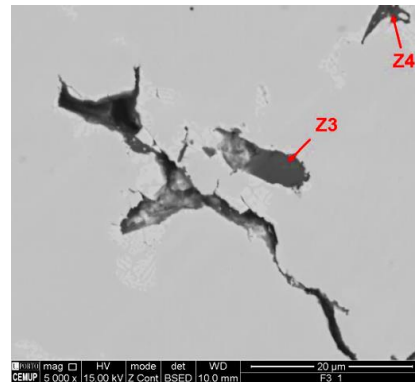


Figura 98: Análise SEM da amostra 2 do lote de matéria prima.

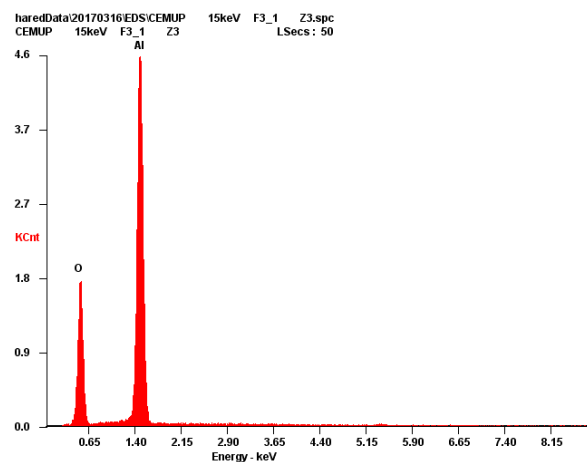


Figura 99: Espectro proveniente da zona Z3, da amostra 2 do lote da matéria prima.

Da Figura 100 à Figura 102 é possível analisar a amostra 3 do lote de matéria prima. Na zona Z1 (Figura 101) desta amostra destacam-se os elementos Cr, Mn, Si e O. Possivelmente será um óxido de cromo. Na zona Z2 há um pico de Si e O, pelo que poderá ser um óxido de silício. Contudo, neste espectro ainda se destaca o Al e Mn (Figura 103).



Figura 100: Microestrutura da amostra 3 do lote de matéria prima (MO 200X).

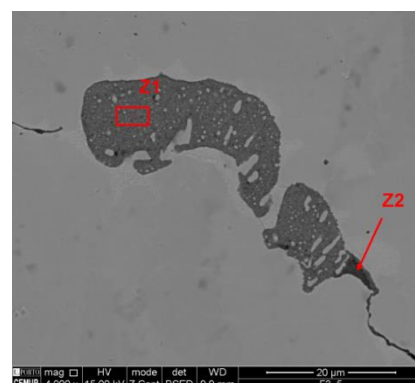


Figura 101: Análise SEM da amostra 3 do lote de matéria prima, zoom 1.

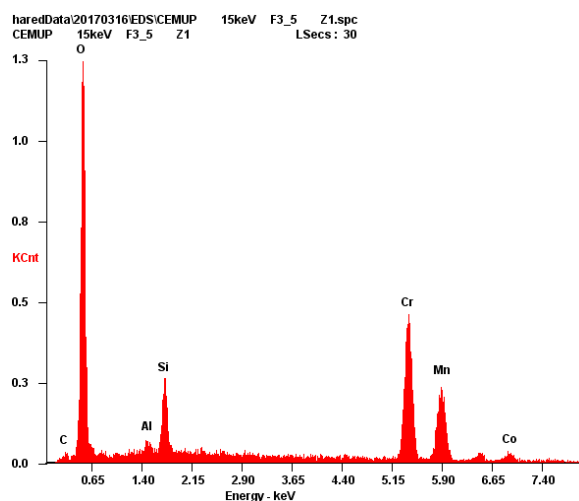


Figura 102: Espectro proveniente da zona Z1, da amostra 3 do lote da matéria prima.

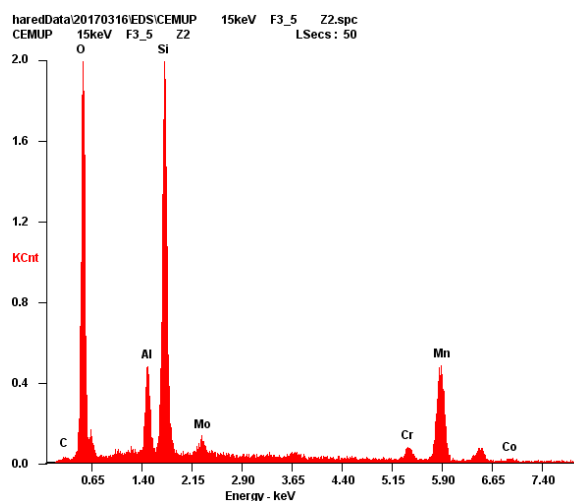


Figura 103: Espectro proveniente da zona Z2, da amostra 3 do lote da matéria prima.

Analisando a zona do zoom 2 da amostra 3, verifica-se a presença de um óxido de alumínio, na zona Z4 (Figura 104 e Figura 105).

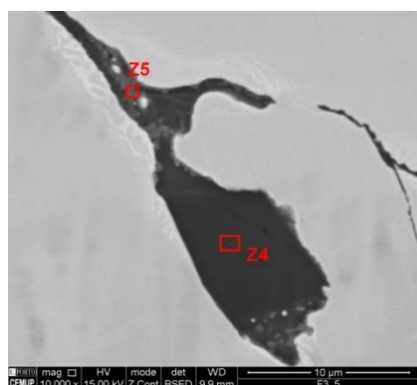


Figura 104: Análise SEM da amostra 3 do lote de matéria prima, zoom 2.

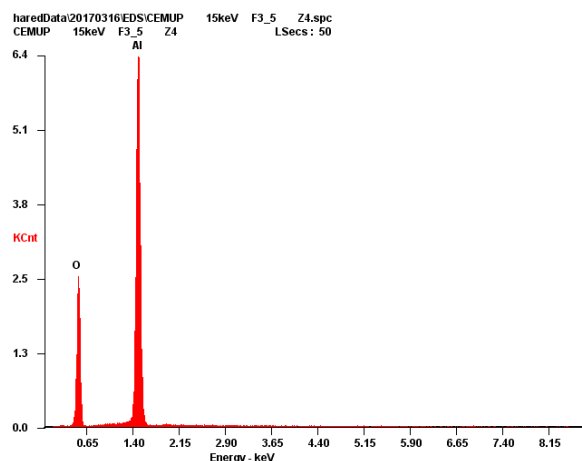


Figura 105: Espectro proveniente da zona Z4, da amostra 3 do lote da matéria prima.

Ainda na mesma amostra, confirma-se a presença de elementos idênticos, Al, Si, Mn, Cr, entre outros. É de destacar que quando a fase não é apenas oxigênio e alumínio, aparecem sempre os elementos silício e manganês (Figura 106).

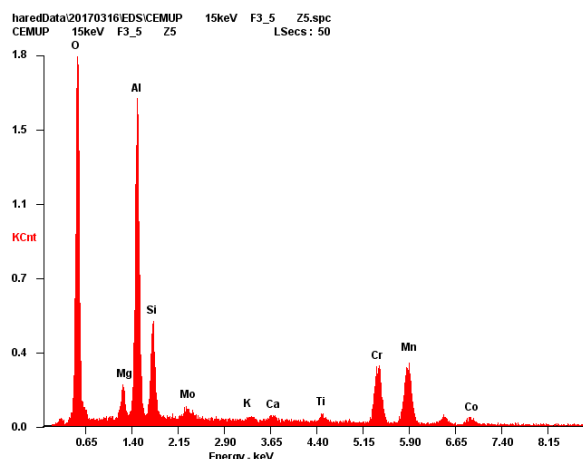


Figura 106: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 3 do lote da matéria prima.

Mais uma vez, a amostra 4 apresentava filmes de óxidos de alumínio, presentes na zona Z6, como se observa pelo espectro apresentado na Figura 110. Nesta amostra apareceram também óxidos de silício, como se verifica pelo espectro da Figura 109.

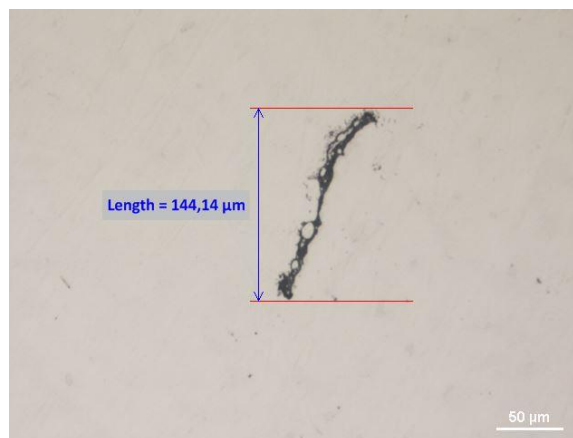


Figura 107: Microestrutura da amostra 4 do lote de matéria prima (MO 200X).

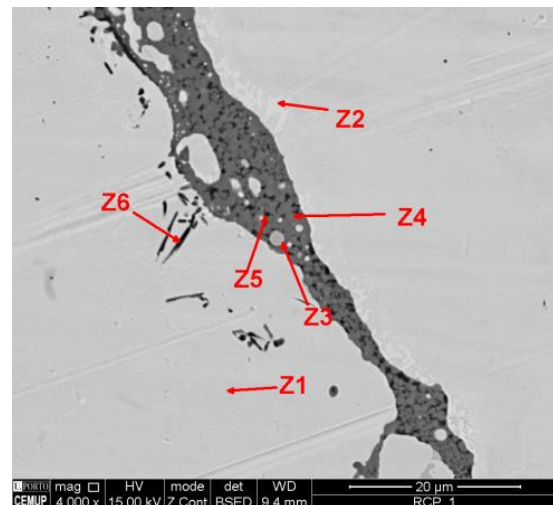


Figura 108: Análise SEM da amostra 4 do lote de matéria prima.

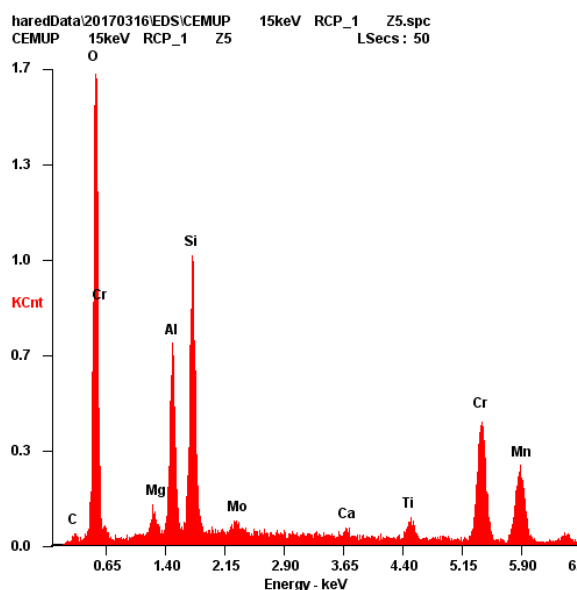


Figura 109: Espectro proveniente da zona Z5, da amostra 4 do lote da matéria prima.

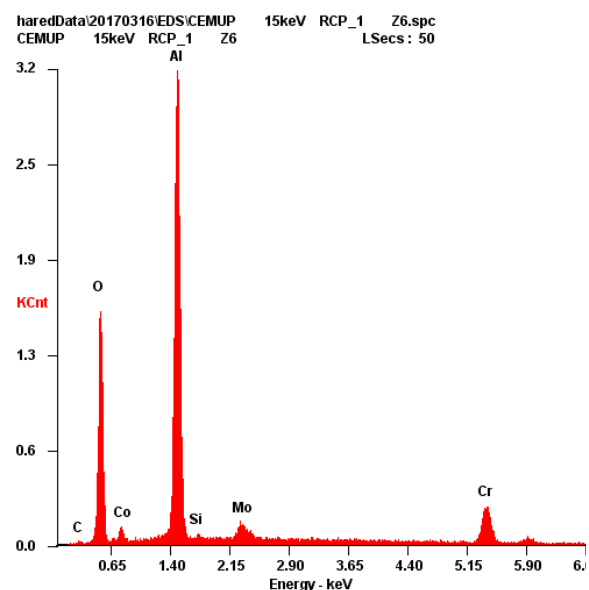


Figura 110: Espectro proveniente da zona Z6, da amostra 4 do lote da matéria prima.

Para além destas análises, realizou-se uma análise espectrométrica para identificar a composição química das amostras de matéria prima. Através do gráfico presente no Anexo D verifica-se que todos os constituintes se encontram dentro dos valores máximos especificados na norma, à exceção do alumínio, cobre e nióbio, que surgem e não que deveriam aparecer na constituição desta liga.

Através desta avaliação da matéria prima pode-se concluir que esta está contaminada com filmes de óxidos, nomeadamente alumina que, durante ao vazamento, ficam incorporados nas peças, mesmo utilizando filtros cerâmicos durante o vazamento. Portanto, uma medida tomada foi pedir novo lote de matéria prima.

9 Plano de ação I

Neste plano de ação as peças foram fabricadas segundo o processo já implementado na empresa, ou seja, foram vazadas em atmosfera controlada (azoto). Além disso, os tratamentos térmicos realizados foram também concretizados no forno de vácuo e com atmosfera controlada.

9.1 Ensaios relativos ao processo de fabrico das carapaças

Como já foi referido, as carapaças cerâmicas do componente tibial e do componente femoral apresentavam muita fissuração. Portanto, foi desenvolvido um plano de ação onde se realizaram ensaios com diferentes métodos de aplicação de barbotina, com o intuito de eliminar este problema.



Figura 111: Exemplos de carapaças cerâmicas com fissuras.

A primeira mudança ao processo habitual foi quebrar as arestas vivas das peças femorais. As peças em cera apresentavam arestas muito afiadas que, posteriormente, dificultariam o revestimento cerâmico, proporcionando a formação de fissuras. Como tal, antes da colagem quebrou-se suavemente as arestas vivas de todos os componentes com um esfregão.

Fizeram-se três ensaios de revestimento cerâmico: revestimento totalmente manual; alteração do programa de revestimento automático da segunda e terceira camada; peças com dois furos (pinos) para extração da cera e revestimento standard.

O ensaio de revestimento totalmente manual resultou em cachos com uma espessura de revestimento menos uniforme, não sendo, portanto, o melhor método.

O ensaio com dois furos (furos com pinos) em cada componente femoral permitia uma melhor extração da cera durante a descerificação e, por sua vez, um melhor alívio de tensões, prevenindo o aparecimento de fissuras. Contudo, esta opção não é muito prática, na medida em que as peças teriam que ter um acabamento mais complicado e demorado devido à presença de duas saliências na superfície das mesmas.

O ensaio com mudança do programa de revestimento na segunda e terceira camada apresentou vários aspetos positivos. O procedimento habitual utiliza um programa (programa nº 1000) onde os cachos entram no banho cerâmico com uma inclinação de 15° e escorrem a 140°C. Seguem para o fluidizador e realizam dois movimentos, o primeiro a 15° e o segundo a 0°. Este programa é bom para revestir detalhes, mas é menos uniforme. No novo programa (programa nº 1360) as peças entram a 140° no banho cerâmico, escorrem a 90° e vão para o fluidizador a 0°. Este permite obter um revestimento mais uniforme, mas sacrifica os detalhes. Depois de inspecionar as

carapaças cerâmicas concluiu-se que esta alteração de programa apresentava bons resultados, pois raras eram as fissuras encontradas.

9.2 Ajuste ao tratamento térmico

9.2.1 Tratamentos térmicos no forno em vácuo com atmosfera controlada

Uma vez que existia um prazo estabelecido pelo cliente para entrega de novas peças para aprovação, apenas foi possível realizar dois ensaios de tratamentos térmicos.

O procedimento standard consiste num tratamento térmico de solubilização durante 4h a 1210°C, seguido de um rápido arrefecimento. Este tratamento foi definido pela Zollern Alemanha, de acordo com as especificações do cliente e consiste nas seguintes etapas (Figura 112):

- Inicialmente é injetado azoto a 1,5 bar e dá-se o aquecimento até 760°C;
- Faz-se vácuo e mantém-se a temperatura do forno a 760°C durante 1h. Este patamar é realizado em todos os tratamentos térmicos na empresa, de modo a garantir uma uniformidade de temperatura no forno e um crescimento gradual da mesma. Se não existisse este patamar, o aquecimento até aos 1210°C demoraria mais tempo;
- Injeta-se argon a 110 mbar e inicia-se o aquecimento para o primeiro estágio;
- Aquecimento à temperatura de 1210°C durante 4h, com uma pressão de argon de 110 mbar;
- Arrefecimento rápido com recurso a um ventilador e com uma pressão de argon de 3 bar.

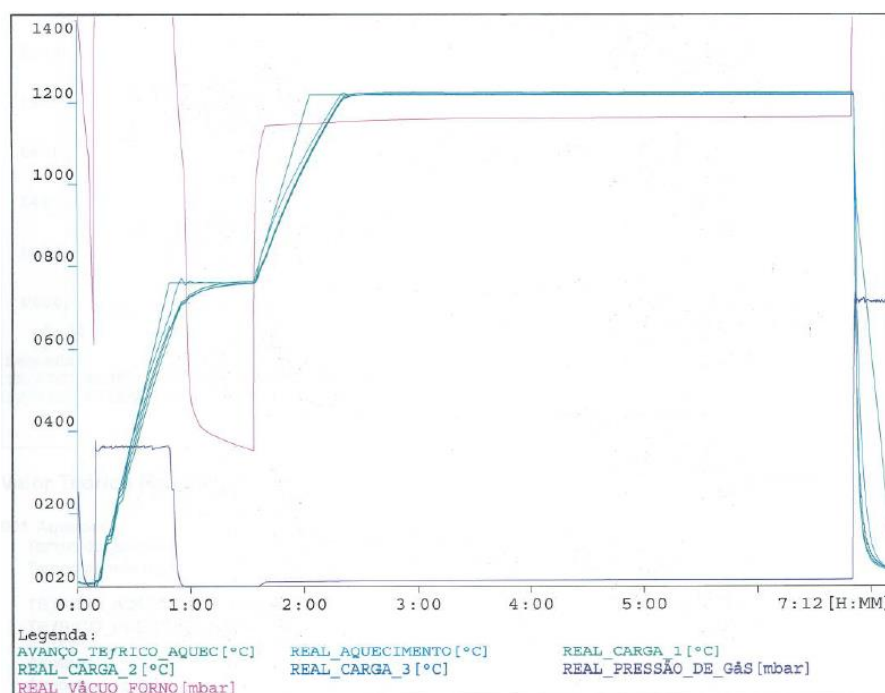


Figura 112: Curva standard do tratamento térmico especificado pela AESCULAP®.

9.2.1.1 Ensaio 1

O primeiro ensaio pouco diferiu do tratamento habitual, variando apenas na temperatura do segundo patamar, que passou a ser de 1220°C. Esta temperatura foi escolhida pois várias referências bibliográficas a indicavam como temperatura ideal. Neste ensaio foram tratados componentes femorotibiais fabricados na liga Zollern Super N e na ASTM F75. Como forma de

controlo da temperatura foram colocados oito termopares do tipo K junto com as peças, mas apenas cinco estavam ligados a um registador e três ao canal do próprio forno. Na Figura 113 segue-se o esquema da carga realizada para o tratamento térmico. Foi atribuída uma nomenclatura às peças por forma a esclarecer de imediato do que se tratava, como se segue no exemplo seguinte:

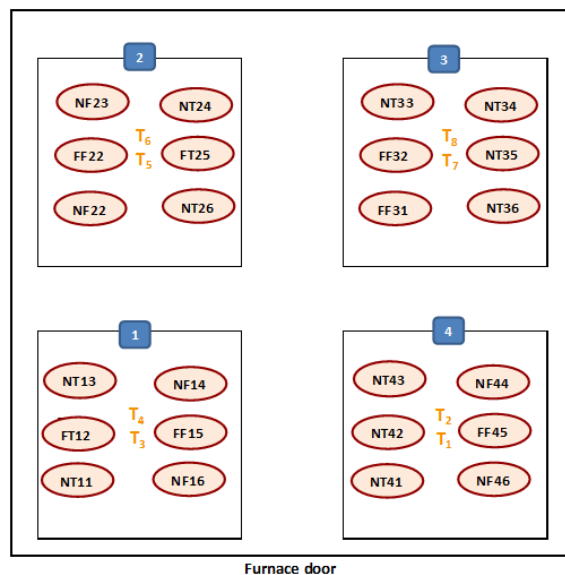
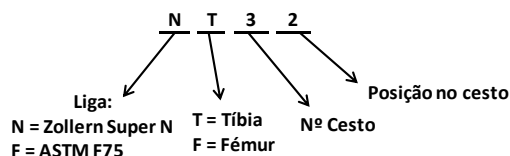


Figura 113: Representação da carga do tratamento térmico no forno de vácuo.

A temperatura máxima obtida no segundo patamar foi de 1223.5°C, a temperatura mínima de 1210.7°C e a temperatura média foi de 1217.1°C. Assim, a variação de temperatura obtida neste estágio foi de 6.4°C relativamente ao idealizado. Através do gráfico da Figura 114 é possível observar a curva do tratamento térmico 1.

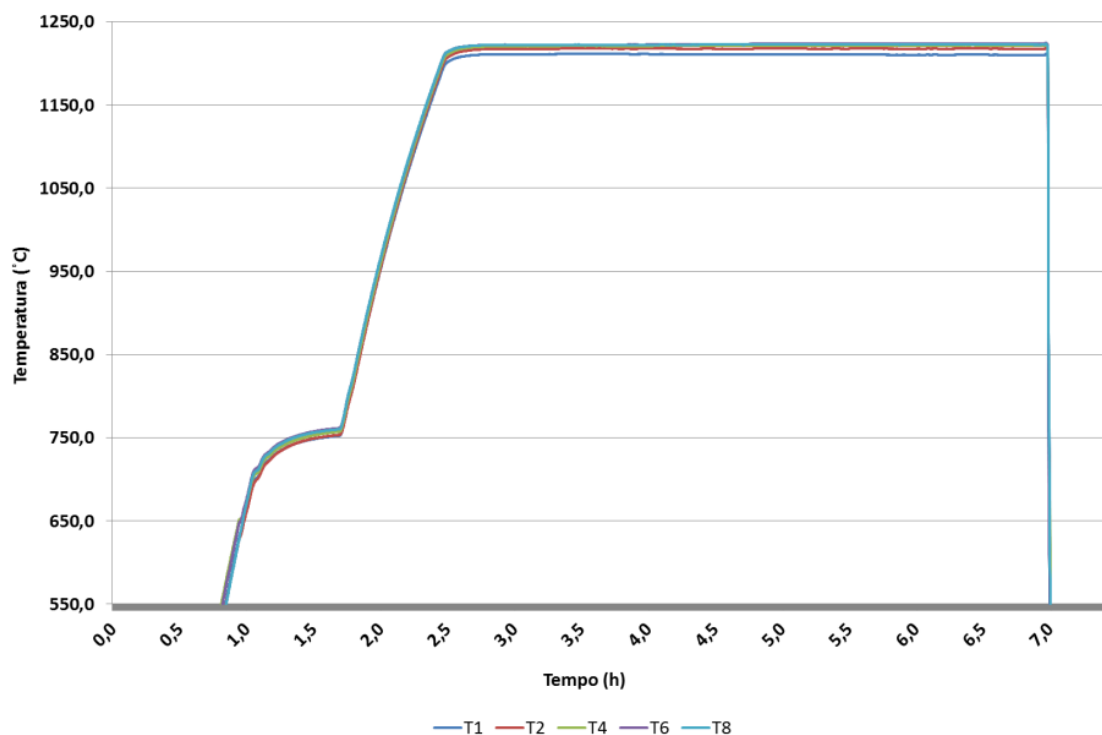


Figura 114: Curva do 1º tratamento térmico realizado no forno a vácuo com atmosfera controlada, com estágio a 1217±6°C durante 4h.

9.2.1.2 Ensaio 2

No segundo ensaio houve um primeiro patamar a 1180°C durante 1h e um segundo estágio a 1220°C durante 6h, como se observa no gráfico da Figura 115. O primeiro patamar foi escolhido de acordo com ensaios de calorimetria de varrimento diferencial (DSC) realizados a amostras de componentes femorotibiais (ensaio disponíveis no Anexo G). De acordo com os resultados obtidos existem dois picos entre a gama de temperatura de 1180°C a 1220°C. Estes picos correspondem a reações endotérmicas, que poderão incluir a fusão incipiente das fases intermetálicas, que poderão estar na origem das cavidades detetadas superficialmente e na microestrutura. Assim, decidiu-se que o primeiro patamar seria realizado a 1180° durante 1h e que o segundo estágio, a 1220°C, seria mais longo, para tentar solubilizar completamente os carbonetos. O esquema da carga para este tratamento foi o mesmo do ensaio 1, observado na Figura 113.

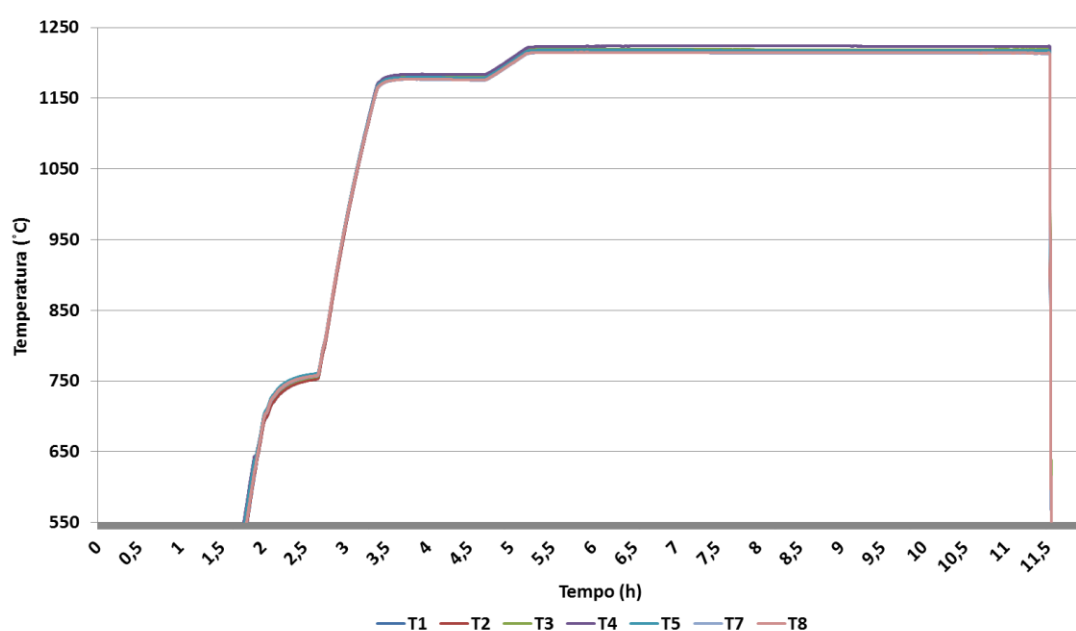


Figura 115: Curva do 2º tratamento térmico realizado no forno a vácuo com atmosfera controlada, com um primeiro estágio a $1179 \pm 5,5^\circ\text{C}$ durante 1h e segundo estágio a $1217 \pm 7^\circ\text{C}$ durante 6h.

No primeiro estágio obteve-se uma temperatura máxima de 1184,2°C, uma temperatura mínima de 1173,1°C e uma temperatura média de 1178,9°C. A variação foi na ordem dos 5,5°C. No segundo patamar obteve-se uma temperatura máxima de 1224,2°C, temperatura mínima de 1197,4°C e média de 1216,9°C. A variação foi na ordem dos 7°C, em relação ao previsto.

9.2.2 Resultados, análise e discussão

Depois de se fazer a avaliação da matéria prima na liga Zollern Super N concluiu-se que a mesma estava muito contaminada com óxidos e, dado que os prazos estipulados pelo cliente eram restritos, decidiu-se analisar apenas as peças tratadas termicamente da liga ASTM F75, que apresentava uma boa sanidade interna.

9.2.2.1 Bruto de fundição

Para iniciar o processo de análise metalográfica foram analisadas duas peças no estado bruto de fundição (BF) (1 componente tibial e 1 componente femoral) na liga ASTM F75 e a identificação das zonas foi a mesma utilizada no subcapítulo 6.2 (Figura 64 e Figura 63). A microestrutura obtida pode ser visualizada da Figura 116 à Figura 119.

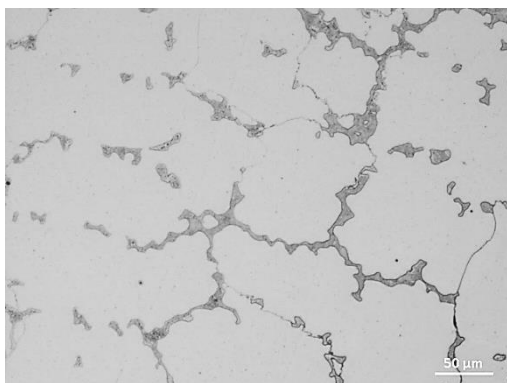


Figura 116: Microestrutura BF de um componente femoral, na zona 3_1 (MO 160X).

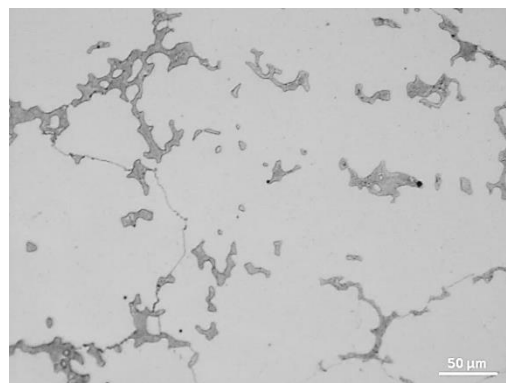


Figura 117: Microestrutura BF de um componente femoral, na zona 3_2 (MO 160X).

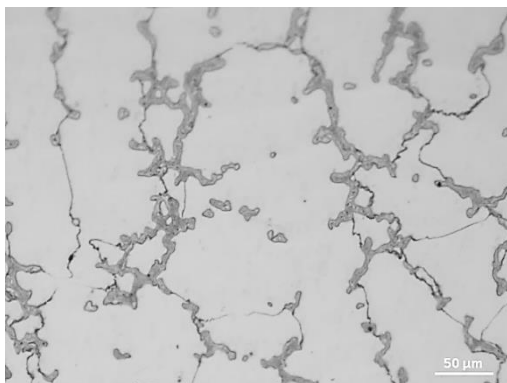


Figura 118: Microestrutura BF de um componente tibial, na zona 3_A (MO 160X).

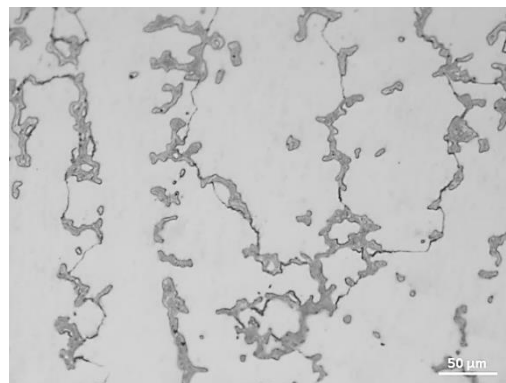


Figura 119: Microestrutura BF de um componente tibial, na zona 1_A (MO 160X).

As peças no estado bruto de fundição apresentam uma grande fração de carbonetos ao longo da fronteira de grão e interdendríticos massivos (*blocky*).

Esta microestrutura é muito semelhante com a microestrutura apresentada pelos investigadores Caudillo et al. (2002) onde a liga no estado bruto de fundição consistia numa matriz rica em cobalto com precipitados dendríticos e interdendríticos e ao longo da fronteira (Figura 25). Os resultados apresentados por Cawley et al. (2003) eram também semelhantes aos obtidos (Figura 30).

9.2.2.2 Tratamento térmico 1

Os resultados apresentam-se desde a Figura 120 à Figura 123.

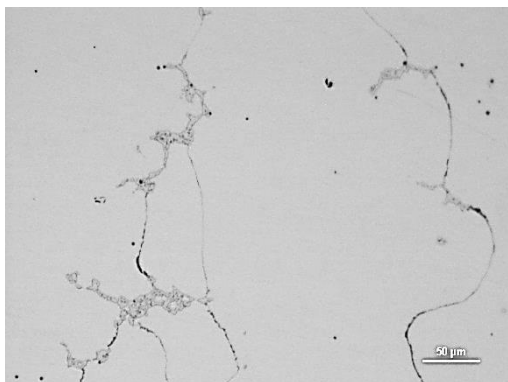


Figura 120: Microestrutura da peça FF 45 (Fémur), após o tratamento térmico 1, na zona 3 (MO 160X).

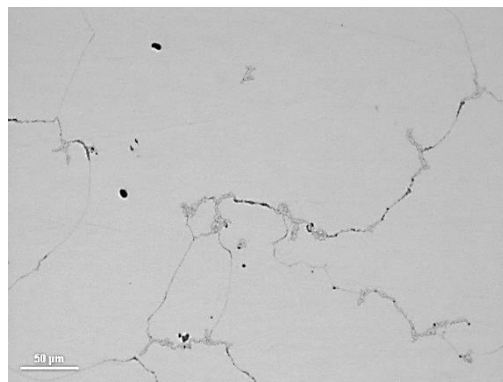


Figura 121: Microestrutura da peça FF 45 (Fémur), após o tratamento térmico 1, na zona 3 (MO 160X).

Comparando os resultados obtidos para o componente femoral no estado bruto de fundição (Figura 116 e Figura 117) com os resultados do primeiro tratamento (Figura 120 e Figura 121) constata-se que houve solubilização parcial de carbonetos (ambos os resultados foram obtidos segundo a mesma escala e ampliação de 160X). Depois do tratamento os carbonetos reduziram significativamente de tamanho e distribuíram-se em maior quantidade pela fronteira de grão. É de notar que os carbonetos obtidos são mais finos do que no estado bruto de fundição. Contudo, esta solução ainda não é totalmente favorável, pois a quantidade de carbonetos ao longo da fronteira ainda é significativa.

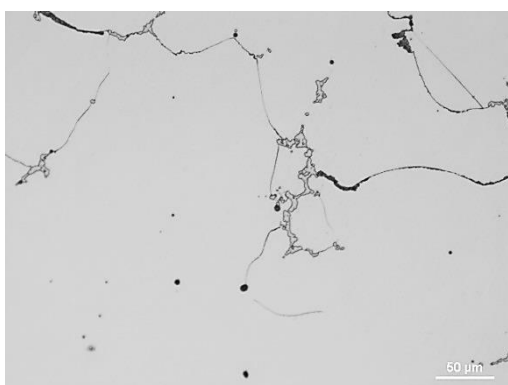


Figura 122: Microestrutura da peça FT 12 (Tíbia), após o tratamento térmico 1, na zona 2 (MO 160X).

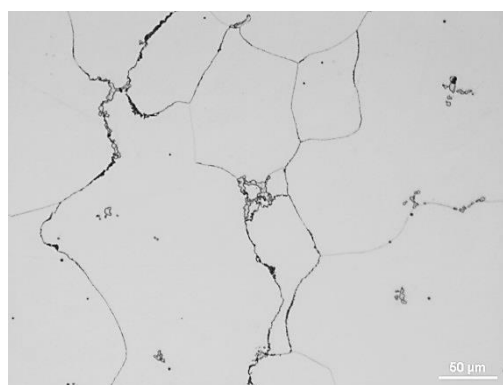


Figura 123: Microestrutura da peça FT 12 (Tíbia), após o tratamento térmico 1, na zona 4 (MO 160X).

Fazendo a mesma comparação, mas agora para as amostras tibiais (Figura 122 e Figura 123), conclui-se que a evolução após o tratamento foi maior, uma vez que as fronteiras de grão estão mais isentas de carbonetos. Além disso, os carbonetos interdendríticos também surgem em menor quantidade.

Relacionando os resultados obtidos com a pesquisa bibliográfica, é possível encontrar semelhanças. Os autores Cawley et al. (2003) obtiveram também uma morfologia em aglomerado de carbonetos, intergranulares e intragranulares depois de tratarem termicamente a liga durante 4h a $1200 \pm 10^\circ\text{C}$ (Figura 31).

9.2.2.3 Tratamento térmico 2

Obtiveram-se os resultados apresentados da Figura 124 à Figura 127

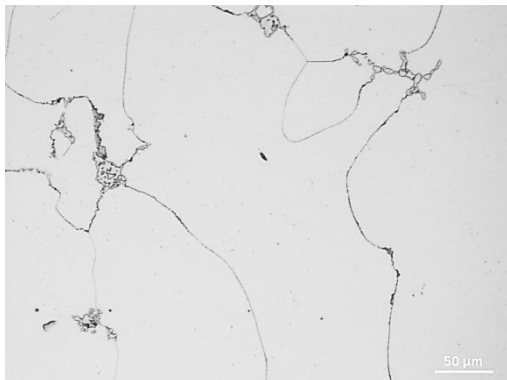


Figura 124: Microestrutura da peça FF45 (Fémur), após o tratamento térmico 2, na zona 3_1 (MO 160X).

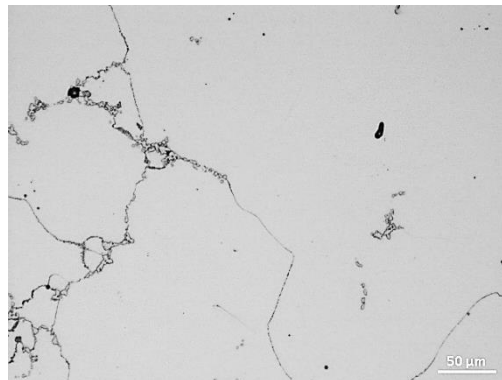


Figura 125: Microestrutura da peça FF45 (Fémur), após o tratamento térmico 2, na zona 3_2 (MO 160X).

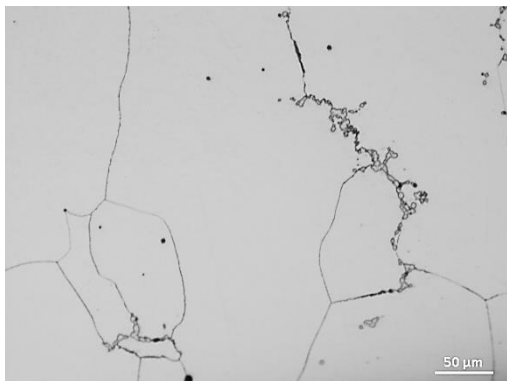


Figura 126: Microestrutura da peça FT35 (Tíbia), após o tratamento térmico 2, na zona 1 (MO 160X).

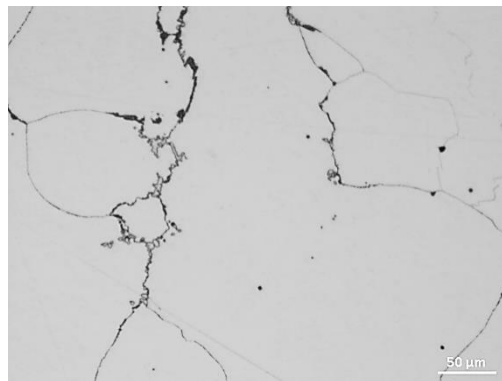


Figura 127: Microestrutura da peça FT35 (Tíbia), após o tratamento térmico 2, na zona 1 (MO 160X).

Na Tabela 13 apresenta-se a síntese dos parâmetros escolhidos para cada tratamento térmico. Pode-se dizer que apesar das condições dos tratamentos térmicos serem diferentes, os resultados obtidos foram muito semelhantes. Encontram-se ligeiras diferenças como os carbonetos presentes na fronteira de grão do tratamento térmico 2 serem ligeiramente mais finos do que os do tratamento 1. O tratamento térmico selecionado para tratar as próteses de joelho referentes ao lote de aprovação para enviar para o cliente foi o tratamento térmico 2.

Tabela 13: Síntese dos parâmetros utilizados em cada tratamento térmico.

Tratamento térmico 1	Recozimento a $1217 \pm 6^\circ\text{C}$ durante 4h, seguido de arrefecimento rápido
Tratamento térmico 2	Recozimento a $1179 \pm 5.5^\circ\text{C}$ durante 1h e recozimento a $1217 \pm 7^\circ\text{C}$ durante 6h, seguido de arrefecimento rápido

Inicialmente pensou-se utilizar o *software* Image J para fazer quantificação de carbonetos antes e depois dos tratamentos térmicos. Contudo, não se realizou esta análise, pois os resultados obtidos para o plano de ação II não permitiam quantificar os carbonetos corretamente, devido à quantidade de zonas escuras que surgiram depois do ataque eletrolítico.

10 Plano de ação II

Como já foi referido, este plano de ação consistiu em estudar uma alternativa ao processo de fabrico de próteses de joelho atualmente utilizado na ZCP. O objetivo consistia em verificar a possibilidade de obtenção de próteses de joelho por fundição por cera perdida com fusão e vazamento atmosféricos.

10.1 Ensaios realizados

10.1.1 Alterações feitas e procedimento

Como ponto de partida foram testadas várias condições de fabrico, para posteriormente verificar através de quais eram obtidas as melhores peças. Foram realizados sete ensaios, e os parâmetros alterados entre cada um deles foram os seguintes:

- Geometria da árvore de gitagem: foram utilizadas duas geometrias, a árvore de 3 grossa (A3 Grossa) e a árvore de 3 fina (A3 Fina). A gitagem A3 grossa (Figura 130, Figura 131, Figura 133) possui 3 canais de descida com 390 mm de comprimento e secção 38x30 mm e a A3 fina (Figura 128, Figura 129, Figura 132) possui 3 canais de descida com 380 mm de comprimento e secção 20x20.5 mm. Isto serviu para verificar qual seria o melhor sistema de gitagem e alimentação.
- Posição de colagem dos componentes femorais das próteses de joelho na árvore: testou-se metade dos cachos com as peças inclinadas em direção à bacia (Figura 131) e outra metade com as peças na horizontal (Figura 132). Esta ideia surgiu depois de fazer um estudo de mercado às empresas concorrentes, onde se verificou que a empresa LINK® possuía essa disposição das peças no cacho;
- Posição de colagem dos componentes tibiais das próteses de joelho nas árvores: o processo habitual implementado na ZCP apresenta os componentes tibiais com a haste inclinada na direção contrária à bacia (Figura 133). Contudo, decidiu-se testar a posição contrária (180° - Figura 128, Figura 129, Figura 130) com o intuito de melhorar o revestimento cerâmico, pois pensava-se que haveria menor formação de fissuras e, consequentemente, menos rebarba nas peças;
- Revestimento cerâmico da 3ª camada dos cachos da tibiais: metade dos cachos foram revestidos na 3ª camada com areia S2 (0.25-0.50 mm) e outra metade com areia S3 (0.50-1.0 mm). Com isto pretendia-se verificar se havia maior ou menor aparecimento de fissuras em ambos casos.

Assim, apresentam-se de seguida os ensaios realizados:

- **Ensaio 1:** fabrico de um cacho com componentes tibiais com A3 fina, revestido com areia S2 na 3ª camada e com as peças inclinadas na direção da bacia (Figura 128). Este cacho é denominado cacho 1. Nestas condições foi possível colar 30 peças no cacho.
- **Ensaio 2:** fabrico de um cacho com componentes tibiais com A3 fina, revestido com areia S3 na 3ª camada e com as peças inclinadas na direção da bacia (Figura 129). Este cacho é denominado cacho 2 e continha também 30 peças.
- **Ensaio 3:** fabrico de um cacho com componentes tibiais com A3 grossa, revestido com areia S2 na 3ª camada e com as peças inclinadas na direção da bacia (Figura 130). Este cacho será o cacho 3 e era constituído por 36 peças.

- **Ensaio 4:** fabrico de um cacho com componentes tibiais com A3 grossa, revestido com areia S3 na 3ª camada e com as peças inclinadas na direção da bacia (Figura 130). Este cacho será cacho 4 e continha 36 peças.
- **Ensaio 5:** fabrico de dois cachos com componentes femorais com A3 fina e peças com na direção horizontal (Figura 132). Os cachos serão o nº 6 e 7, com 18 peças cada.
- **Ensaio 6:** fabrico de dois cachos com componentes femorais com A3 grossa e peças inclinadas em direção à bacia (Figura 131). Os cachos serão os cachos nº 5 e nº8 e cada um continha 18 peças.
- **Ensaio 7:** fabrico de um cacho com componentes tibiais com A3 grossa e peças inclinadas na direção contrária à bacia. 3ª camada revestida com areia S3 (Figura 133). Será o cacho nº 9 e continha 36 peças.



Figura 128: Cachos 1 e 2 – Tíbia A3 fina, para revestir com areia S2.



Figura 129: Cachos 3 e 4 – Tíbia A3 grossa, para revestir com areia S2.



Figura 130: Cachos 5 e 8 – Fémur A3 grossa, peças inclinadas.



Figura 131: Cachos 6 e 7 – Fémur A3 grossa, peças inclinadas.



Figura 132: Cacho 6 e 7 – Fémur A3 fina, peças na horizontal.

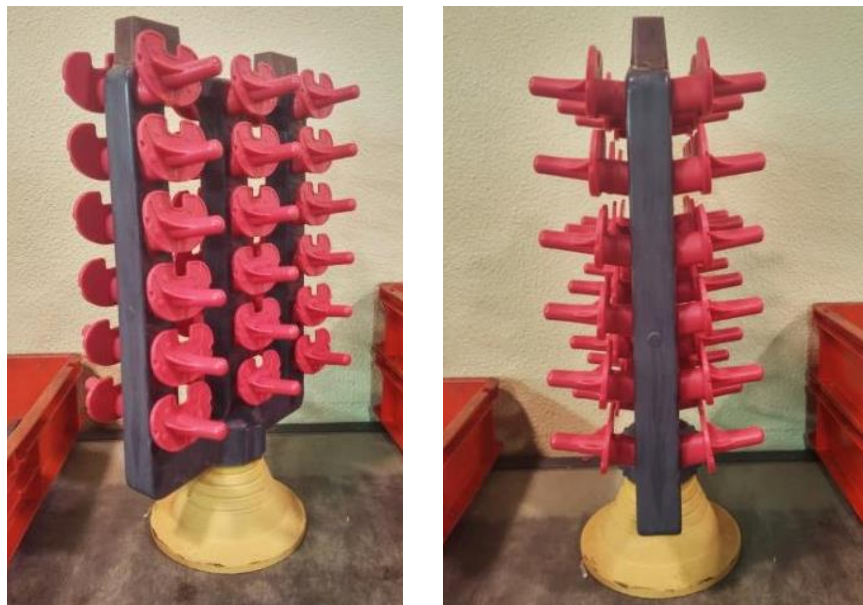


Figura 133: Cacho 9 – Tíbia A3 grossa, areia S3 e peças inclinadas na direção oposta à bacia

Na Figura 134 apresentam-se dois componentes femorais em cera, um com a zona de ataque inclinada e outro com a mesma zona normal.



Figura 134: Peças do fémur com zona de ataque inclinada e com normal.

Além das alterações já mencionadas, fizeram-se outras mudanças que foram comuns aos ensaios realizados e implementaram-se algumas medidas preventivas:

- A primeira medida, comum a todas as peças em cera dos componentes femorais, foi quebrar as arestas vivas. Todas as peças saíam da injeção com as arestas muito afiadas, impedindo uma boa adesão do banho cerâmico à superfície, provocando defeitos posteriores. Assim, passou-se um esfregão suavemente em todas as arestas vivas das peças em cera.
- Todos os cachos com componentes femorais foram revestidos com 9 camadas cerâmicas (anteriormente eram apenas 8 camadas), para controlar o problema de fissuração.
- Todos os cachos dos componentes tibiais, à exceção do cacho nº9, foram revestidos com o ciclo do programa novo (1360), explicado no subcapítulo 9.1. Escolheu-se este programa uma vez que a sua utilização conduziu à diminuição de fissuras na moldação.
- Depois da descerificação procedeu-se à lavagem dos cachos. Primeiro soprou-se o exterior e interior dos mesmos para libertar as poeiras maiores. Depois aspirou-se o interior dos cachos, fez-se o teste de fuga com água, lavou-se o interior com água e tapou-se a bacia de vazamento com uma esponja, para não entrarem poeiras ou partículas contaminantes.
- Na realização da carga no forno de indução, durante a fusão, recorreu-se ao processo SPAL. O processo SPAL consiste em pingar árgon líquido, criando uma camada protetora, protegendo a carga metálica fundida. Assim, diminui-se a presença de óxidos no banho desde o início até ao final da fusão. (Figura 135, Figura 136)
- Em todos os cachos colocou-se um filtro cerâmico com 15 ppi (poros por polegada), para evitar a entrada de óxidos ou inclusões junto com o metal fundido.
- Depois do vazamento colocou-se o produto *ISOPULVER 122B* na bacia de vazamento, já referido no subcapítulo 9.1. Assim retarda-se a solidificação da bacia (Figura 139).
- Depois do vazamento, as carapaças são tapadas com bidões, juntamente com cera, para que a combustão desta, crie uma atmosfera redutora. Isto evita a oxidação da liga (Figura 140).

Depois da descerificação fez-se uma análise às carapaças cerâmicas para verificar se estas apresentavam defeitos e, assim, poder fazer uma seleção dos melhores e não gastar recursos desnecessariamente. Fazendo uma inspeção visual e o teste de fuga com água concluiu-se que as carapaças com componentes femorais apresentavam poucas fissuras, sendo que o cacho 7 era o que apresentava mais falhas no teste de fuga. Desta forma, decidiu-se vazar os cachos 5 e 8 (A3 grossa) e o cacho 6 (A3 fina). As carapaças tibiais não apresentaram grandes defeitos no teste de fuga com água, por isso decidiu-se vazar as 5 carapaças. Duas delas tinham uma peça partida, mas foi possível reparar a carapaça tapando a cavidade com uma massa cerâmica.

A temperatura de sinterização das carapaças cerâmicas e a temperatura de fusão foi escolhida tendo por base artigos científicos (Band 2009; Davis 2003; Ghazvinizadeh et al. 2011; Gulisija, Pataric, e Mihalovic 2015) e um ensaio antes realizado pela empresa. Assim escolheu-se uma temperatura de sinterização de 1050°C e uma temperatura de fusão entre 1540-1550°C.

Mais uma vez, para poupar recursos, decidiu-se que se iriam utilizar retornos para o vazamento das próteses. Contudo, os retornos da liga 9100 e da liga ASTM F75 não são separados na empresa e, portanto, a carga foi uma mistura das duas ligas, que pouco diferem em termos de composição química. Assim, foram preparadas duas cargas de 110 kg no forno de indução com vazamento gravítico. No 1º vazamento vazaram-se os 3 cachos do fémur (nº5, 6 e 8), 1 cacho da tibia (nº9) e um cacho de provetes. As temperaturas de vazamento foram 1544°C e 1546°C. No 2º

vazamento foram vazados os 4 cachos da tíbia (nº 1 a 4) com temperaturas de vazamento de 1557°C e 1548°C.

Da Figura 136 à Figura 140 apresentam-se alguns aspetos cruciais da fusão e do vazamento das próteses.



Figura 135: Carga no forno de indução gravítico e SPAL.



Figura 136: Uso de SPAL para proteger o banho de metal fundido.



Figura 137: Vazamento gravítico em carapaça tibial.



Figura 138: Vazamento gravítico em carapaça femoral.



Figura 139: Aplicação de ISOPULVER na bacia de vazamento.



Figura 140: Bidão colocado por cima do cacho para criar atmosfera redutora.

Após o vazamento as peças seguiram o procedimento normal. A carapaça cerâmica foi abatida, o cacho metálico foi para o jato de água e de seguida cortaram-se as peças.

10.1.2 Análise das peças metálicas obtidas

De seguida fez-se uma inspeção e uma avaliação às peças metálicas, por forma a categorizar defeitos.

Para fazer uma identificação das peças coerente fez-se um esquema com a nomenclatura das mesmas, representado na Figura 141, onde L representa a linha e C a coluna da peça.

Começando pelos componentes tibiais, verificou-se que os principais defeitos encontrados eram má queima (inclusões de cerâmica devido a má queima) e rebarba. Considerou-se como peças OK todas as peças que não apresentavam nenhum destes defeitos. O cacho 1 (A3 fina – S2) apresentava



Figura 141: Esquema representativo da posição das peças no cacho.

muito má queima na aresta do prato tibial, na zona 1, como se identifica na Figura 142. Do total das 30 peças, 7 estavam OK. O cacho 2 (A3 fina – S3) apresentava muita rebarba na zona 2, onde é inaceitável segundo os critérios de aceitação da AESCULAP® (Anexo E) e apresentava má queima na haste na zona 3. Neste cacho só existiam 3 peças OK. O cacho nº 3 (A3 grossa – S2), foi o cacho que apresentou menos defeitos, estando 15 peças OK. O cacho nº4 (A3 grossa – S3), apresentava má queima na zona 3 e na zona 1 e rebarba na zona 2 e continha 8 peças OK. O cacho 9 (A3 grossa – S3) apresentava rebarba na zona dois e má queima na zona 4, contrariamente às peças anteriores. Isto deve-se à rotação da peça, pois nessa zona a descerificação é mais complicada. Além disso, muitas peças deste cacho apresentavam mal cheio. Comprovou-se que utilizar areia S2 na terceira camada acarreta mais vantagens, pois melhorou o problema da rebarba na zona crítica da peça. Além disso, a gitagem árvore de três grossa apresenta peças melhores que a gitagem árvore de três fina. Da Figura 143 à Figura 145 apresentam-se algumas das peças com os defeitos mencionados.



Figura 142: Representação das zonas onde apareciam os defeitos no componente tibial.



Figura 143: Representação da má queima na zona 3 e zona 1.



Figura 144: Representação do mal cheio nas peças do cacho 9.



Figura 145: Representação da rebarba na zona 2, resultado de fissuras nas carapaças.

De seguida analisaram-se as peças dos três cachos com componentes femorais e concluiu-se que a melhor opção para a gitagem é a árvore de três fina. Os principais defeitos encontrados foram mal cheio e má queima. O cacho nº 5 (A3 grossa) apresentava mal cheio nas arestas e na barra de suporte e má queima e apresentava 6 peças OK de um total de 18 peças. O cacho nº 6 (A3 fina) foi o que apresentou os melhores resultados e tinha 8 peças OK. O cacho nº8 (A3 Grossa) foi o que mostrou piores resultados, porque todas as peças, à exceção de uma, estavam mal cheias.

O problema do mal cheio foi comum no 1º vazamento, uma vez que este apareceu nos cachos com componentes femorais e no cacho nº 9 da tíbia. Estes cachos foram todos vazados no 1º vazamento e a uma temperatura inferior à do 2º vazamento (aproximadamente 10°C). Este problema surgiu porque o metal não tinha fluidez suficiente para preencher toda a cavidade da carapaça, solidificando antes de chegar a todas as zonas. Seria ideal refazer o ensaio, mas com uma temperatura de vazamento superior, para não se verificar este defeito. Além disso, as peças do componente femoral que apresentaram mais este problema pertenciam ao cacho nº5 e nº8, isto deve-se ao facto das peças destes cachos estarem inclinadas, sendo mais difícil preencher certas zonas devido à geometria. A má queima verificada nestas peças foi também observada na zona onde a cera não conseguia escapar devido à inclinação acentuada. Uma forma de solucionar este problema seria colocar pinos nessas zonas, que ajudariam à extração da cera, ou, então, não colocar um declive tão acentuado.

Na Figura 146 e na Figura 147 apresentam-se duas peças com os problemas mencionados. Na Tabela 14 apresenta-se uma síntese dos ensaios realizados.



Figura 146: Componente femoral com má queima. Figura 147: Componente femoral com mal cheio.

Tabela 14: Síntese dos ensaios realizados, os cachos marcados com cor verde foram os que apresentaram melhores resultados. As peças OK não apresentavam defeitos visíveis a olho nu.

Nº Cacho	Componente	Condições do ensaio	Nº peças p/ cacho	Nº Peças OK
Cacho 1	Tibial	A3 Fina - Areia S2 - Haste inclinada na direção da bacia	30	7
Cacho 2	Tibial	A3 Fina - Areia S3 - Haste inclinada na direção da bacia	30	3
Cacho 3	Tibial	A3 Grossa - Areia S2 - Haste inclinada na direção da bacia	36	15
Cacho 4	Tibial	A3 Grossa - Areia S3 - Haste inclinada na direção da bacia	36	8
Cacho 5	Femoral	A3 Grossa - Ataques inclinados	18	6
Cacho 6	Femoral	A3 Fina - Ataques horizontais	18	8
Cacho 7	Femoral	A3 Fina - Ataques horizontais	18	Não vazado
Cacho 8	Femoral	A3 Grossa - Ataques inclinados	18	1
Cacho 9	Tibial	As Grossa- Areia S3 - Haste inclinada na direção contrária à bacia	36	11

10.2 Ajuste do tratamento térmico

Neste plano de ação os tratamentos térmicos foram realizados numa mufla disponibilizada pelo INEGI. Uma vez que se trata de um estudo académico, ou seja, não há necessidade de entregar peças ao cliente, e para não desperdiçar recursos, optou-se por não utilizar o forno de vácuo. A mufla não possui atmosfera controlada e ela é possível adaptar um termopar tipo K para fazer o controlo da temperatura. Nos primeiros ensaios utilizou-se o termopar para registar a evolução do tratamento e verificar se corria como planeado. Nos últimos ensaios, retirou-se o termopar e injetou-se árgon para a câmara da mufla, assim as peças não ficavam tão oxidadas.

Antes de realizar os tratamentos térmicos fez-se a análise das peças no estado bruto de fundição. Esta análise aliada à avaliação visual das peças descrita no subcapítulo 10.1.2, permitiu fazer uma seleção dos melhores cachos, prosseguindo apenas os melhores para a fase seguinte, como forma de poupar recursos e tempo. Assim, de seguida apresentam-se os resultados obtidos depois da análise metalográfica às peças no estado bruto de fundição.

10.2.1 Análise microestrutural das peças no estado bruto de fundição sem ataque

O procedimento foi semelhante ao descrito no subcapítulo 6.2.1, à exceção dos tópicos f) e g), pois para fazer a seleção não foi necessário contrastar as amostras. A análise de carbonetos das peças no estado bruto de fundição foi feita apenas depois da seleção dos melhores cachos.

Começou-se pelo cacho nº 1, que apresentava alguns microrechupes na zona 2 (Figura 148) e algumas inclusões (Figura 148) na extremidade da haste. Pensa-se que estas inclusões derivam da escória, se não foi bem retirada do banho, ou então da colher de vazamento, pois os operadores utilizaram uma colher por limpar, onde tinham vazado aço. As análises SEM e EDS poderão dar algumas certezas e serão apresentadas mais à frente. Decidiu-se que este cacho prosseguiria para a fase seguinte.

A peça do cacho nº 2 estava em muito mau estado, pois apresentava muitos microrechupes e escória/inclusões (Figura 150 e Figura 151). Isto aliado ao facto deste cacho apenas apresentar 3 peças OK fez com que não se continuasse a análise do mesmo.

A peça do cacho nº 3 apresentava menos microrechupes e poucas inclusões, como se pode observar na Figura 152 e Figura 153.

O cacho nº4 também não valia a pena avaliar, dado que as condições dos outros permitiram obter melhores resultados. Este cacho apresentava muitas inclusões e microrechupes (Figura 154 e Figura 155).

O cacho nº9 foi também excluído, pois a peça tinha microrechupes por várias zonas (Figura 156 e Figura 157). Assim, decidiu-se que apenas seriam sujeitas a tratamentos térmicos peças dos cachos nº1 e nº3. As peças destes cachos foram as que apresentaram melhores resultados em termos de defeitos visuais e os defeitos metalúrgicos também não eram tão graves como nas outras peças.

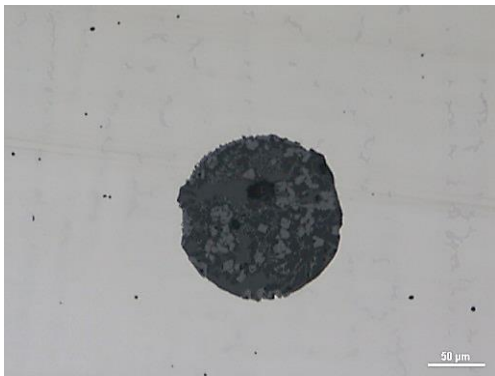


Figura 148: Inclusão encontrada na peça C1_B, cacho nº1 tíbia, na zona 4 (MO 160X).

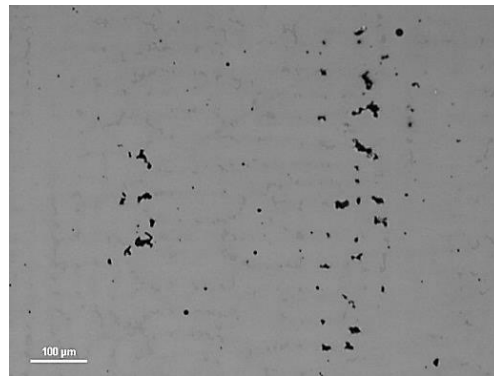


Figura 149: Microrechupe observado na peça C5_32, cacho nº5 fêmur, na zona 2 (MO 80X).

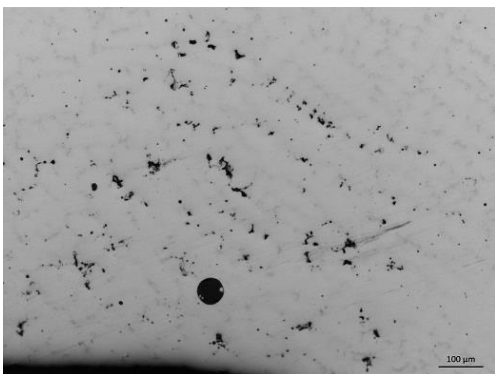


Figura 150: Microrechupe e inclusão encontrada na peça C2_2.3, cacho nº2 tíbia, na zona 2 (MO 60X)

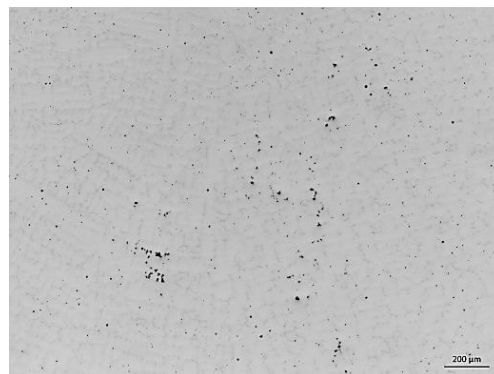


Figura 151: Microrechupe observado na peça C2_2.3, cacho nº2 tíbia, na zona 4 (MO 30X).

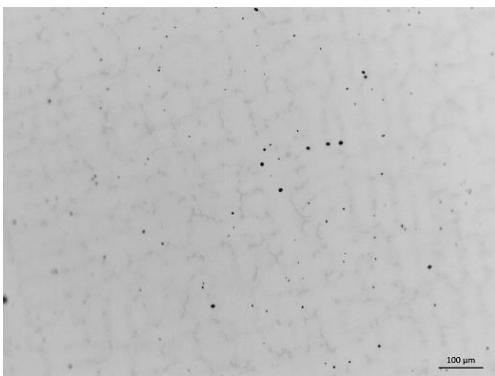


Figura 152: Microestrutura observada na peça C3_23, cacho nº3 tíbia, na zona 2 (MO 60X).

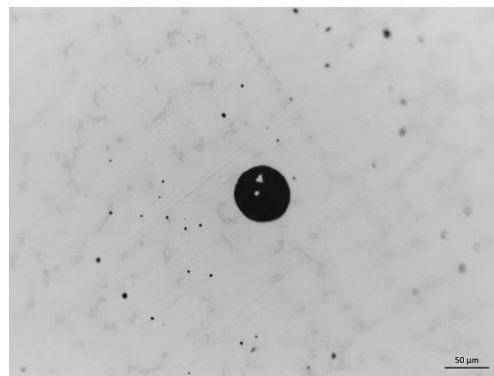


Figura 153: Inclusão encontrada na peça C3_23, cacho nº3 tíbia, na zona 4 (MO 120X).

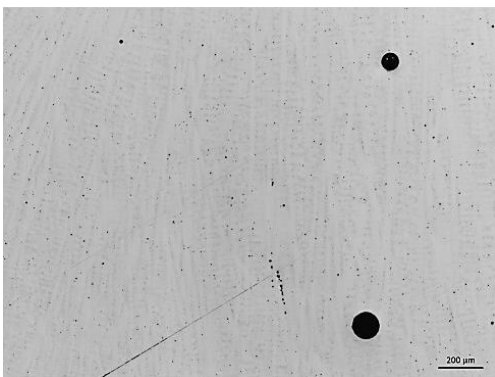


Figura 154: Inclusões encontradas na peça C4_21, cacho nº4 tíbia, na zona 4 (MO 30X).

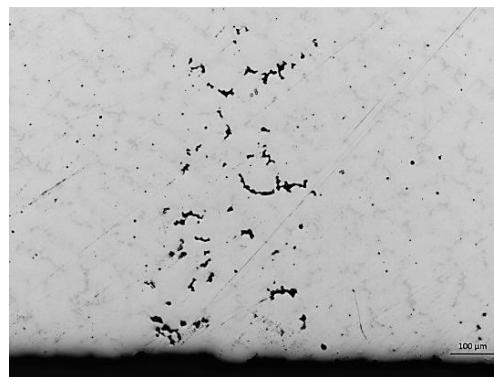


Figura 155: Microrechupes encontradas na peça C4_21, cacho nº4 tíbia, na zona 2 (MO 60X).

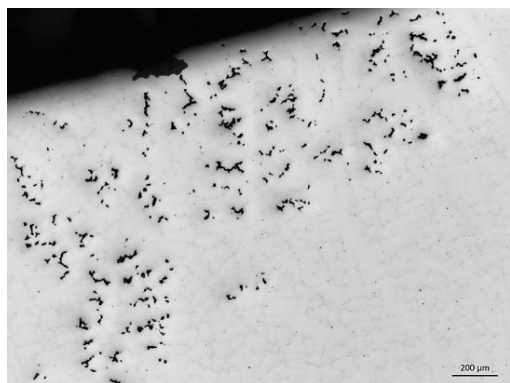


Figura 156: Microrechupes encontrados na peça C9_33, cacho nº 9 tíbia, na zona 2 (MO 30X).



Figura 157: Microrechupes encontrados na peça C9_33, cacho nº 9 tíbia, na zona 4 (MO 30X).

Analisando agora os componentes femorais, a peça do cacho nº 5 apresentava pequenas inclusões e microrechupes muito pequenos (Figura 158 e Figura 159).

A peça do cacho nº 6 também apresentava bons resultados, apareceram alguns microrechupes e algumas inclusões como no anterior (Figura 160 e Figura 161).

O cacho nº 8, que era o pior cacho femoral, pois tinha peças por encher, foi também o que apresentou piores resultados em termos microestruturais. Todas as zonas da peça do cacho 8 tinham microrechupes. Assim, decidiu-se que este cacho não prosseguiria no estudo (Figura 162 e Figura 163).

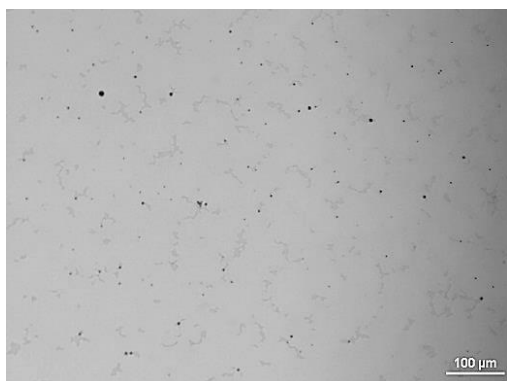


Figura 158: Microestrutura observada na peça C5_23, cacho nº 5 fêmur, na zona 1 (MO 80X).



Figura 159: Microestrutura observada na peça C5_23, cacho nº5 fêmur, na zona 3 (MO 40X)

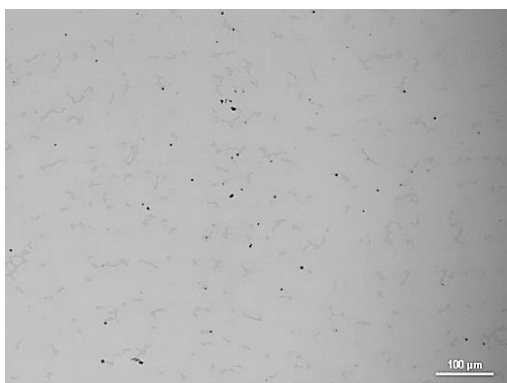


Figura 160: Microestrutura observada na peça C6_21, cacho nº 6 fêmur, na zona 3 (MO 80X).



Figura 161: Microrechupe observado na peça C6_21, cacho nº 6 fêmur, na zona 3 (MO 40X).

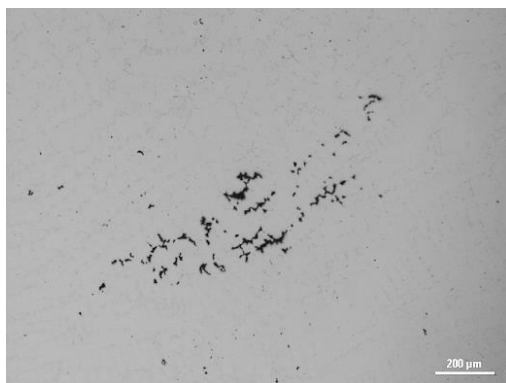


Figura 162: Microrechupe observado na peça C8_31, cacho nº 8 fêmur, na zona 2 (MO 40X).

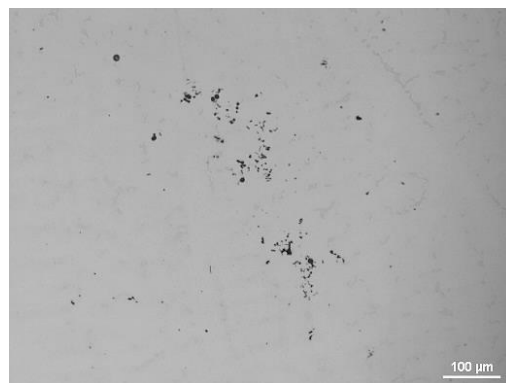


Figura 163: Microrechupe observado na peça C8_31, cacho nº 8 fêmur, na zona 3 (MO 40X).

Concluindo, depois da análise metalográfica das peças obtidas selecionaram-se dois cachos com componentes tibiais e dois cachos com componentes femorais para prosseguir no estudo. Escolheram-se dois dos cinco cachos tibiais, pois os que apresentavam melhores resultados eram o cacho nº1 e nº3, os que foram revestidos com areia S2 na 3ª camada, um de A3 grossa e outro A3 fina. Do componente femoral selecionaram-se dois, um com gitagem A3 grossa (nº5) e outro com A3 fina (nº6).

Aquando da realização dos tratamentos térmicos, selecionaram-se as melhores peças de cada um dos cachos escolhidos.

10.2.2 Tratamentos térmicos na mufla

A primeira etapa foi decidir os parâmetros dos tratamentos térmicos a realizar. Depois do estudo bibliográfico realizado achou-se interessante testar dois tratamentos térmicos, tendo por base as conclusões tiradas pelos autores Kilner et al. (1982) e Bedolla et al. (2009) (Tabela 15).

- 1) Tratamento 1: foi baseado no estudo de Bedolla et al. (2009), que consiste num tratamento de envelhecimento a 815°C durante 4h seguido de um recozimento durante 1h a 1220°C, com arrefecimento rápido em água.
- 2) Tratamento 2: foi adaptado dos estudos de Kilner et al. (1982), que consiste em fazer um recozimento a 1220°C durante 6h e 1300°C durante 1h, seguido de arrefecimento rápido.

Tabela 15: Conclusões retiradas dos estudos apresentados por Kilner et al. (1982) e Bedolla et al. (2009).

Autores	Conclusões Principais
Kilner et al. (1982)	• $M_{23}C_6$: Mo=20%, C=3.5%, Cr=49%; • Tratamento ideal: 1220°C 24h + 1300° 1h, pois há dissolução de $M_{23}C_6$; • Tratamentos com temperatura acima de 1240° promove a formação de carbonetos "starlike".
Bedolla-Gil et al. (2009)	• Amostra bruto de fundição continha carbonetos $M_{23}C_6$ lamelares e massivos; • Ideal: tratamento térmico combinado de 815°C – 4h + 1220°C – 1h; • A % carbonetos diminui com o aumento do tempo de tratamento; • Tratamentos térmicos com tempos longos são prejudiciais para $\sigma_{0.2}$ e σ_m; • Ductilidade aumenta nas primeiras 4 horas de tratamento térmico, mas após esse período diminui.

Decidiu-se também dar continuidade aos ensaios realizados no forno de vácuo, pois as peças desses tratamentos apresentaram melhorias significativas. Assim, tinha-se como objetivo testar mais dois tratamentos térmicos:

- 3) Tratamento 3: consistiu em aumentar o tempo de estágio relativamente ao tratamento térmico 2, apresentado no subcapítulo 9.2.1.2. Fazer um recozimento a 1180°C durante 1h e 1220°C durante 8h, com arrefecimento rápido.
- 4) Tratamento 4: consistiu em conjugar o tratamento 3 com o tratamento 2, ou seja, 1180°C durante 1h, 1220°C durante 5h e 1330°C durante 1h, com arrefecimento rápido.

A segunda fase foi selecionar as peças para o tratamento térmico. Em cada ensaio colocou-se uma peça do cacho nº1, uma do cacho nº3, outra do cacho nº5 e outra do nº6. Antes do tratamento fez-se uma seleção prévia das peças, escolhendo-se as que não apresentavam nem rebarba, nem mal cheio ou má queima.

10.2.2.1 Tratamento térmico 1

Feito isto, programou-se o controlador da mufla para o primeiro ensaio. No controlador, o Sv representa o *Starting Value*, que é o ponto de referência de temperatura inicial para o forno. Decidiu-se colocar as peças no forno quando este estivesse por volta dos 800°C. As temperaturas inseridas no programador foram aproximadamente 10/15°C abaixo da temperatura pretendida para o tratamento térmico, pois ao fazer a calibração da mufla notou-se que as temperaturas eram sempre 10/15°C acima do programado. Após as 6h30 fez-se um arrefecimento rápido recorrendo ao produto Aquatensid BW/RB, fornecido pela PETROFER-CHEMIE. Este produto é um líquido concentrado para o tratamento de metais e consiste em água com glicóis de polialquilenos, ácidos carboxílicos, alcanolaminas e adjuvantes. Os dados inseridos no controlador estão e o esquema da carga tratada termicamente estão representados na Figura 164.

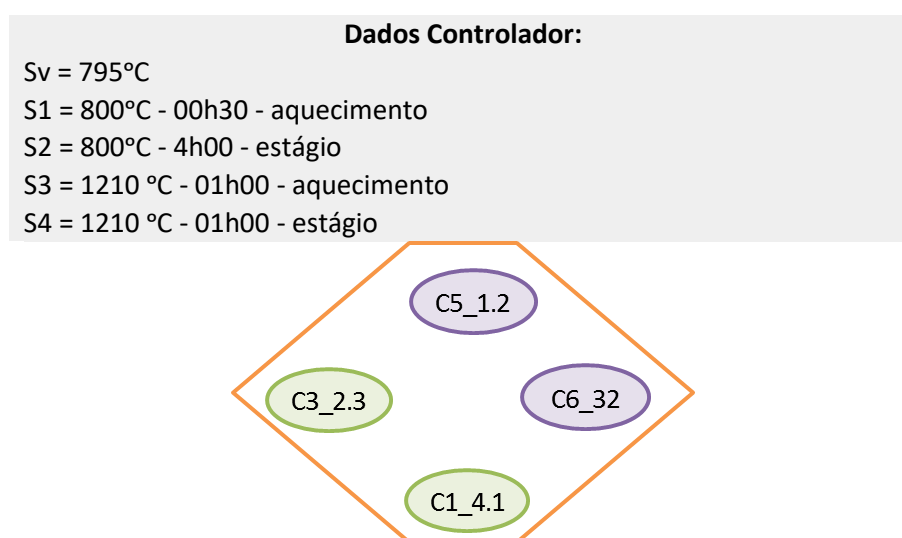


Figura 164: Esquema da carga do tratamento térmico 1 realizado no plano de ação II.

A curva obtida através dos dados registados pelo termopar está representada na Figura 165. Recorrendo às ferramentas do *Microsoft® Office Excel* foi possível calcular taxas de aquecimento e as temperaturas médias dos estágios. Durante a primeira meia hora a taxa de aquecimento foi de 6.33°C/min até atingir a temperatura de 815°C. o primeiro patamar, com duração de 4h, apresentou uma temperatura média de 813.75°C, quase 15°C acima do

programado, como previsto. Depois das 4h deu-se novamente um aquecimento com uma taxa de $6.67^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, finalmente, fez-se o segundo estágio durante 1h com uma temperatura média de 1215.6°C .

Não foi possível controlar a taxa de arrefecimento, uma vez que não existia nenhum equipamento na empresa que o fizesse, como tal, a curva apresentada no gráfico da Figura 165 é apenas uma representação simbólica.

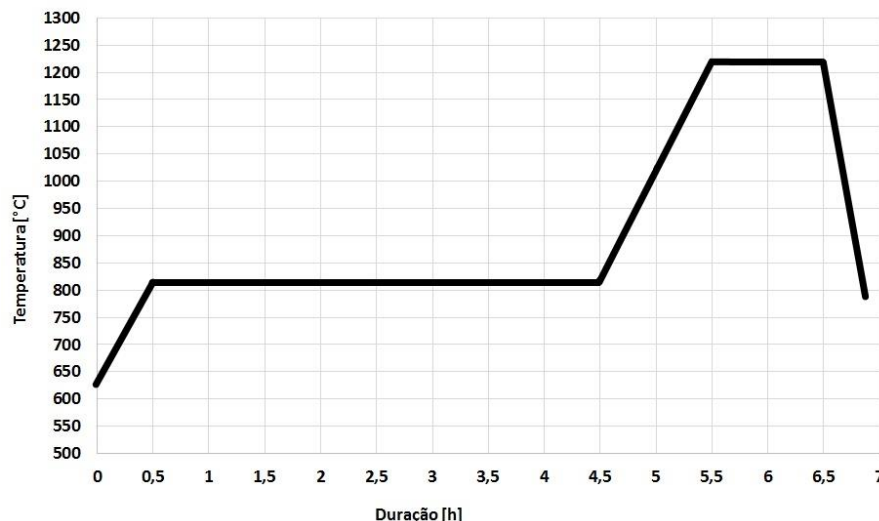


Figura 165: Gráfico que representa o primeiro tratamento térmico realizado na mufla.

10.2.2.2 Tratamento térmico 2

Na Figura 166 apresentam-se os dados inseridos no controlador e o esquema da carga do tratamento térmico 2.

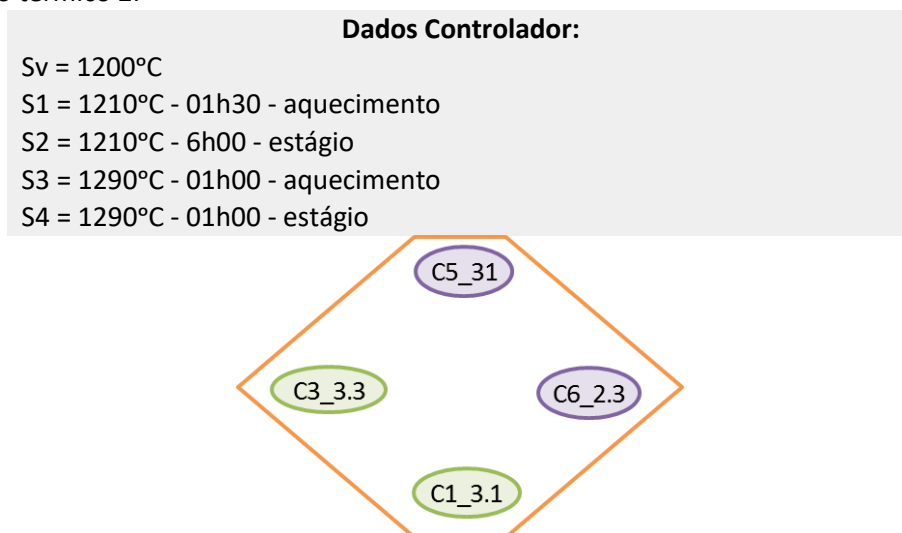


Figura 166: Esquema da carga do tratamento térmico 2 realizado no plano de ação II.

No tratamento térmico 2 abriu-se o forno à mesma temperatura (800°C) para inserir as peças no seu interior. Mais uma vez, programou-se o controlador com temperaturas 10°C abaixo da temperatura pretendida, devido ao desvio verificado do mesmo. A taxa de aquecimento inicial foi de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a temperatura média do estágio foi de 1212.7°C . Esta temperatura já foi semelhante à temperatura programada, ficando um pouco distante da temperatura idealizada de 1220°C . A segunda taxa de aquecimento foi de $1.33^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Contudo, este tratamento térmico não correu consoante o planeado, pois através da análise do gráfico da Figura 167, verifica-se que não

houve um estágio a 1300°C, havendo apenas um aquecimento até essa temperatura seguido de um rápido arrefecimento. Mais uma vez, não foi possível medir a taxa de arrefecimento e, como tal, a reta apresentada no gráfico é meramente simbólica.

Apesar deste tratamento térmico não ter corrido como planeado, os resultados obtidos foram satisfatórios, pois houve dissolução de carbonetos. Estes resultados são apresentados no subcapítulo 10.2.3. Como tal, decidiu-se refazer este tratamento térmico com pequenas adaptações, por forma a validar os resultados obtidos. Assim, fizeram-se os tratamentos térmicos 3 e 4 baseados no tratamento térmico 2, contrariamente ao enunciado no subcapítulo 10.2.2.

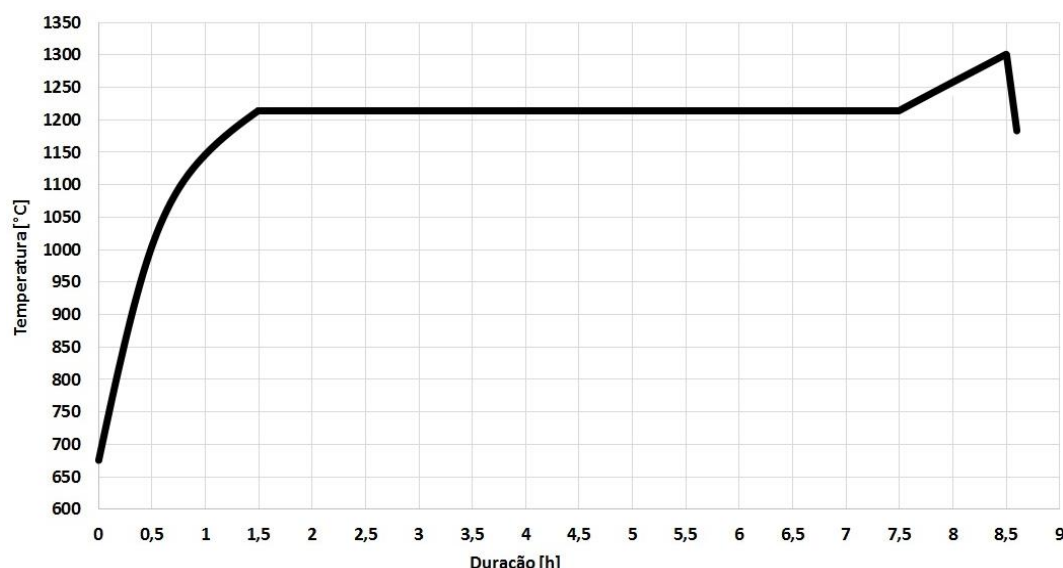


Figura 167: Gráfico que representa o segundo tratamento térmico realizado na mufla.

10.2.2.3 Tratamento térmico 3

Na Figura 168 apresentam-se os dados inseridos no controlador e o esquema da carga do tratamento térmico 3.

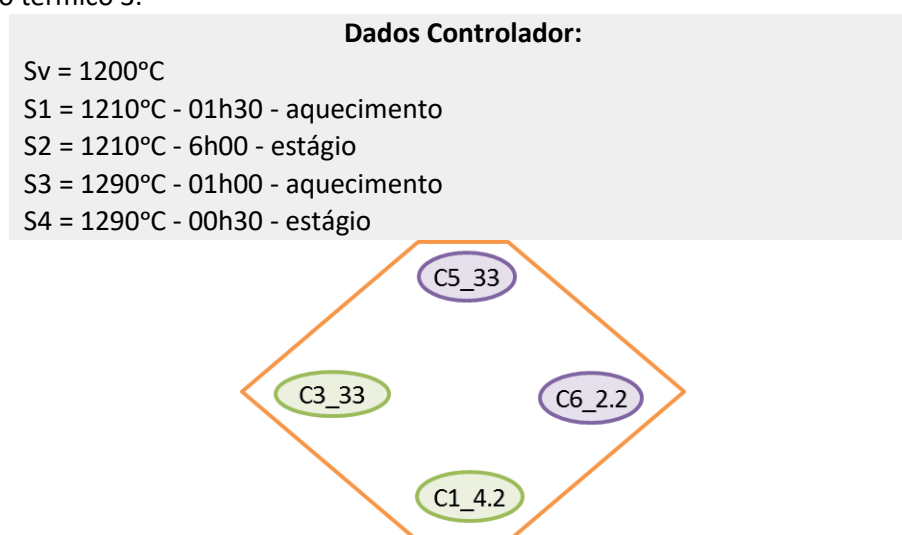


Figura 168: Esquema da carga do tratamento térmico 3 realizado no plano de ação II.

Decidiu-se mudar o tempo de estágio para 30 minutos, em vez de 1h como foi testado pelos autores Kilner et al. (1982), uma vez que no tratamento 2, onde não houve esse estágio os resultados foram satisfatórios (os resultados serão apresentados no subcapítulo 10.2.3). Assim, achou-se que 1h é demais para o pretendido e definiu-se um período de 30 minutos.

No tratamento térmico 3 abriu-se o forno à mesma temperatura (800°C) para inserir as peças no seu interior. Mais uma vez, programou-se o controlador com temperaturas 10°C abaixo da temperatura pretendida, devido ao desvio verificado do mesmo. A taxa de aquecimento para o primeiro estágio foi de 6,5°C/min e a temperatura média do primeiro estágio foi de 1212°C. A taxa de aquecimento para o segundo patamar foi de 1,45°C/min e a temperatura média do segundo estágio, que teve duração de 30 minutos, foi de 1299,8°C. A curva que representa este tratamento térmico apresenta-se na Figura 169.

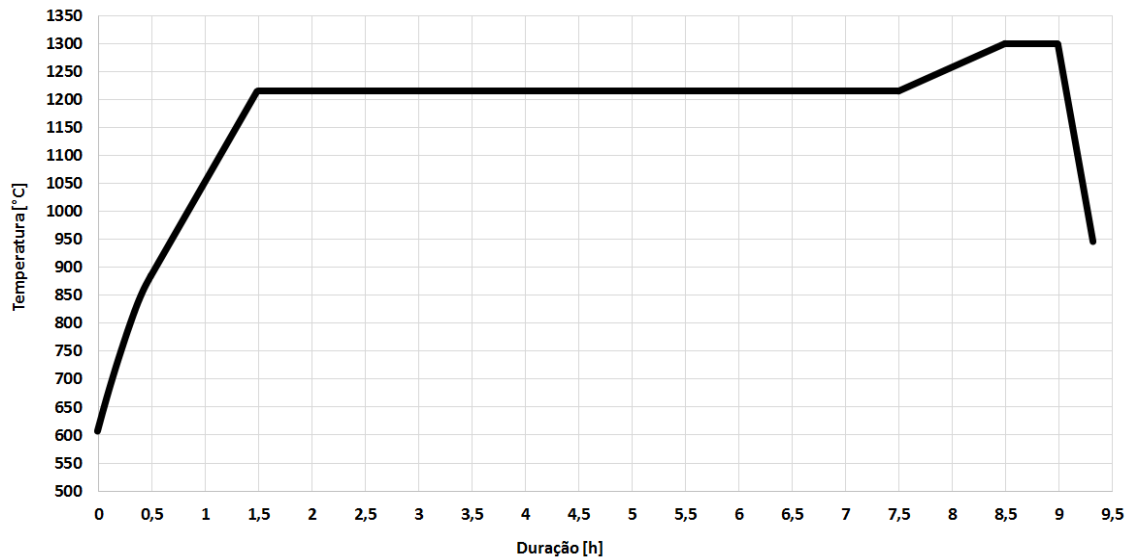


Figura 169: Gráfico que representa o terceiro tratamento térmico realizado na mufla.

10.2.2.4 Tratamento térmico 4

Na Figura 170 apresentam-se os dados inseridos no controlador e o esquema da carga do tratamento térmico 4.

Sv = 1200°C
 S1 = 1210°C - 01h30 - aquecimento
 S2 = 1210°C - 6h00 - estágio
 S3 = 1290°C - 01h00 - aquecimento
 S4 = 1290°C - 0h15 - estágio

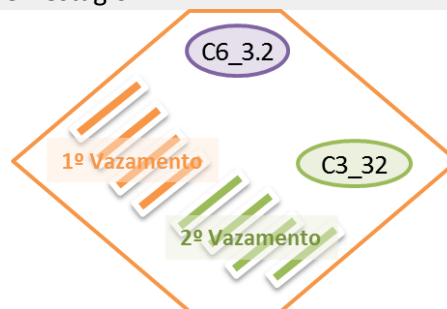


Figura 170: Esquema da carga (com provetes) do tratamento térmico 4 realizado no plano de ação II.

Decidiu-se mudar o tempo do segundo estágio para 15 minutos, em vez de 30 min, pois nos resultados obtidos já havia reprecipitação de carbonetos, pelo que se concluiu que meia hora era tempo demais. Durante este tratamento térmico injetou-se árgon para poder obter peças em melhor estado superficial e, portanto, não foi possível obter registo de temperatura, logo não será apresentada a curva temperatura-tempo. Além disso, trataram-se 4 provetes de cada vazamento para poder retirar conclusões acerca das propriedades mecânicas da liga depois de tratada. Como

o tempo era restrito, não se realizaram os outros dois ensaios para dar continuidade aos tratamentos térmicos realizados no forno em vácuo, pois achou-se mais relevante retirar conclusões acerca destes três últimos tratamentos, uma vez que apresentavam resultados satisfatórios.

10.2.3 Resultados, análise e discussão

10.2.3.1 Resultados metalográficos

Como forma de análise das peças obtidas utilizou-se o microscópio ótico (MO), microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS). O procedimento utilizado para realizar estas análises está descrito no subcapítulo 6.2.

Para iniciar o processo de análise metalográfica foram analisadas as quatro peças no estado bruto de fundição (2 componentes tibiais e 2 componentes femorais) e a identificação das zonas foi a mesma utilizada no subcapítulo 6.2 (Figura 64 e Figura 63). De seguida mostra-se a análise das peças tratadas termicamente.

- **Bruto de fundição com ataque eletrolítico**

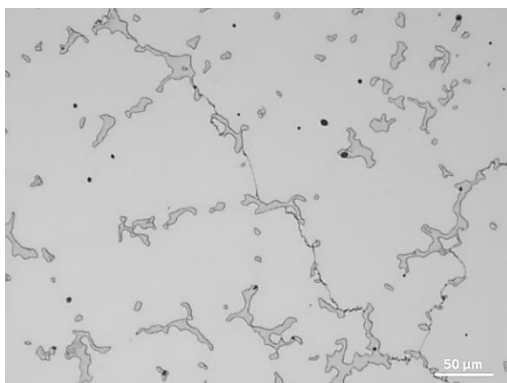


Figura 171: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).

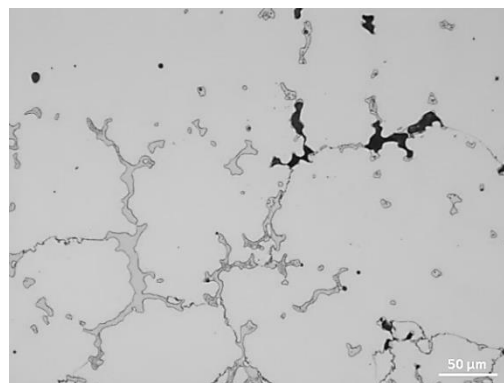


Figura 172: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 3_A, com ataque. Fenómeno de arrancamento de carbonetos. (MO 160X).

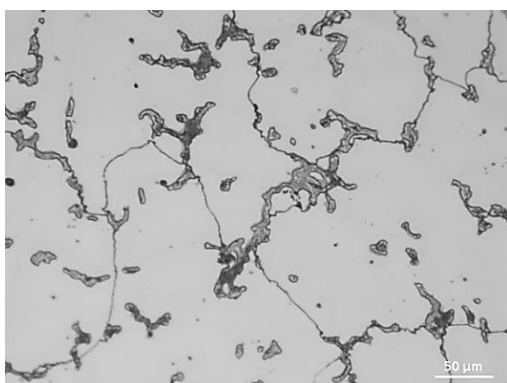


Figura 173: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 1_A, com ataque. (MO 160X).

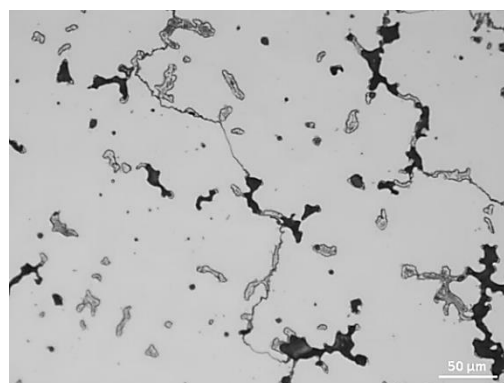


Figura 174: Microestrutura BF da peça C1_B (tíbia), na zona 1_A, com ataque. Fenómeno de arrancamento de carbonetos. (MO 160X).

Da Figura 171 à Figura 174 apresentam-se alguns exemplares de microestruturas obtidas para a tíbia C1_B, no estado bruto de fundição. É possível observar carbonetos intergranulares e intragranulares massivos. Na Figura 172 e Figura 174 pode-se observar o fenómeno de arrancamento de carbonetos. Da Figura 175 à Figura 178 é possível observar a microestrutura do

estado bruto de fundição da peça do cacho nº3 da tíbia, onde aparecem também carbonetos intergranulares e intragranulares de grandes dimensões e extensos ao longo da fronteira.

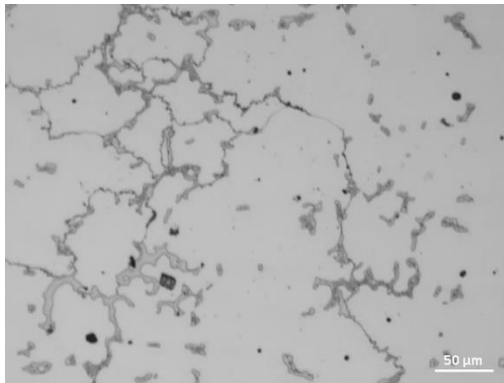


Figura 175: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).

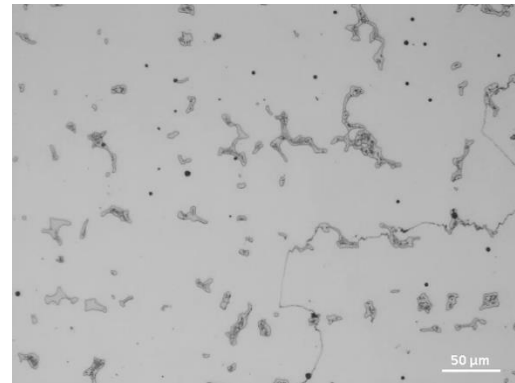


Figura 176: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 3_A, com ataque (MO 160X).

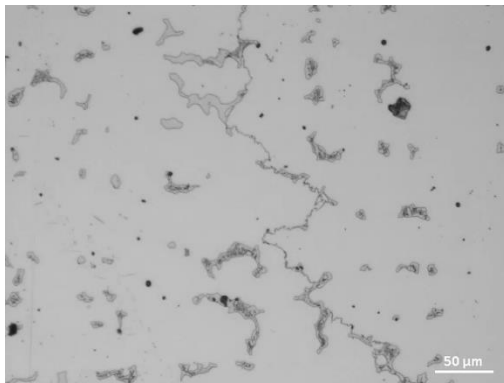


Figura 177: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 1_A, com ataque (MO 160X).

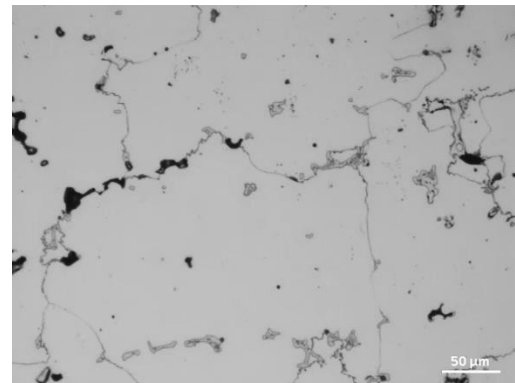


Figura 178: Microestrutura BF da peça C3_23 (tíbia), na zona 1_A, com ataque (MO 160X).

Da Figura 179 à Figura 182 são apresentados alguns resultados do estado bruto de fundição da peça do cacho nº 6. Esta peça não apresenta tanta quantidade de carbonetos como os componentes tibiais. Da Figura 183 à Figura 186 é apresentada a microestrutura do estado bruto de fundição da peça do cacho nº5, onde também se observam bastantes carbonetos.

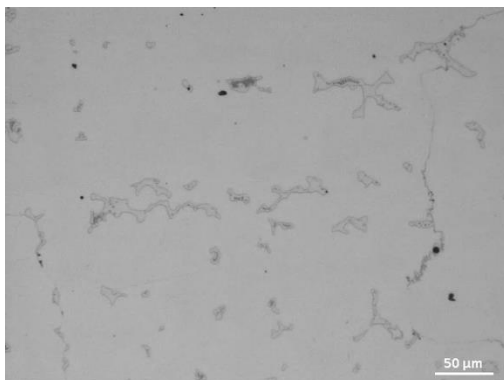


Figura 179: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_1, com ataque. (MO 160X).

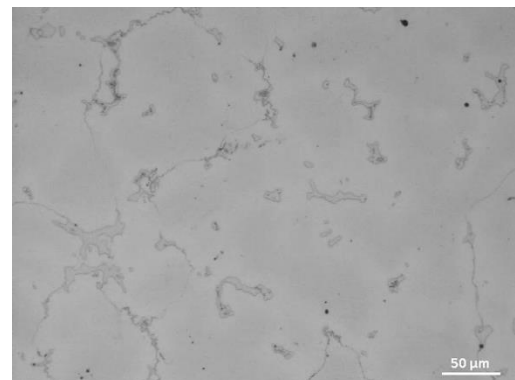


Figura 180: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_1, com ataque. (MO 160X).

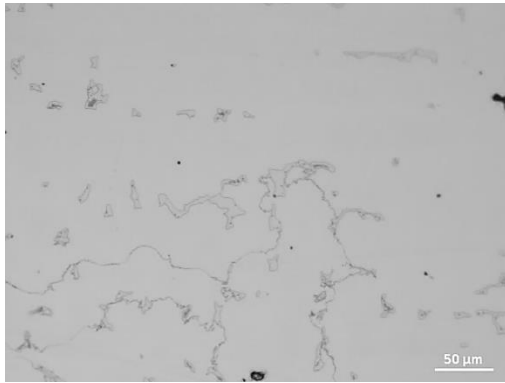


Figura 181: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).

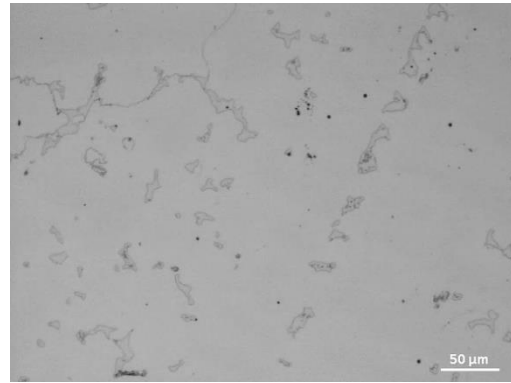


Figura 182: Microestrutura BF da peça C6_21 (fémur), na zona 3_2, com ataque. (MO 160X).

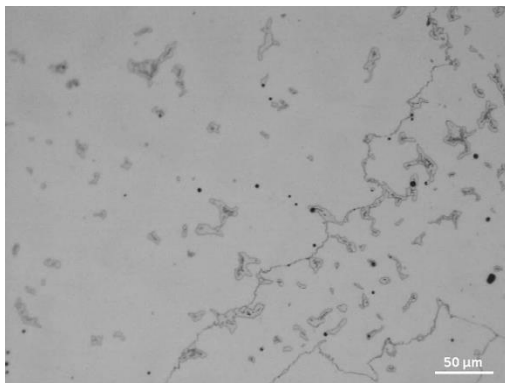


Figura 183: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_1, com ataque (MO 160X).

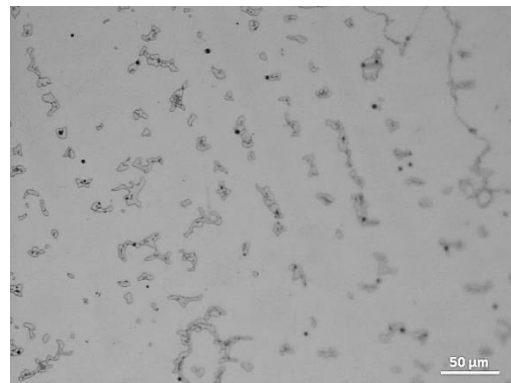


Figura 184: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_1, com ataque (MO 160X).

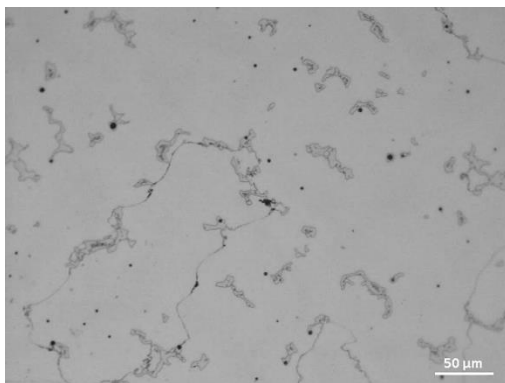


Figura 185: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).

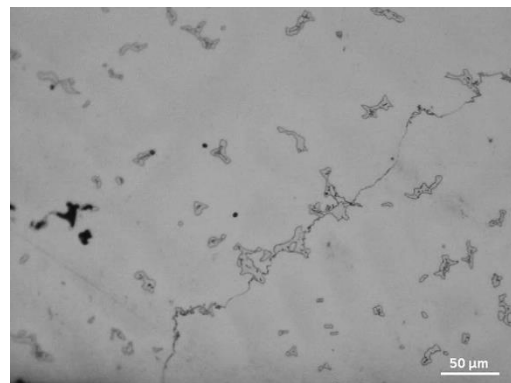


Figura 186: Microestrutura BF da peça C5_32 (fémur), na zona 3_2, com ataque (MO 160X).

- **Tratamento térmico 1**

Depois de realizar o tratamento térmico 1 fez-se uma análise metalográfica às peças. Começou-se por analisar a peça do cacho nº6. Verificou-se que houve solubilização de carbonetos e que a fronteira ficou isenta dos mesmos. Contudo, ainda existiam carbonetos intragranulares de pequenas dimensões, como se observa desde a Figura 187 à Figura 190.

Assim, concluiu-se que o tratamento de envelhecimento a 815°C durante 4h seguido de recozimento a 1220°C durante 1h, com arrefecimento rápido apresenta uma melhoria muito significativa em termos de dissolução de carbonetos e redução do seu tamanho, apesar de não haver solubilização completa.

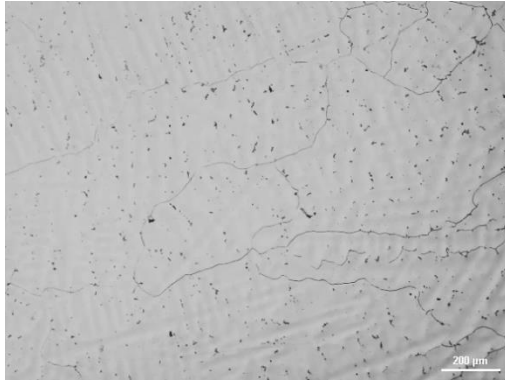


Figura 187: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 40X).

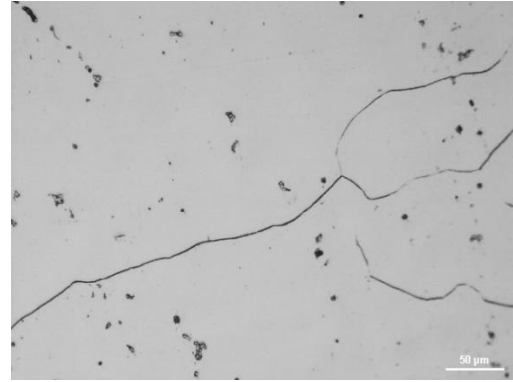


Figura 188: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 160X).

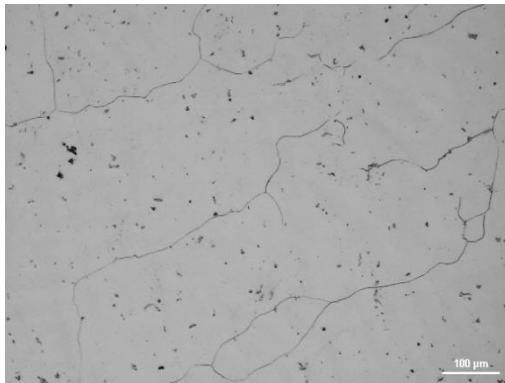


Figura 189: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 80X).

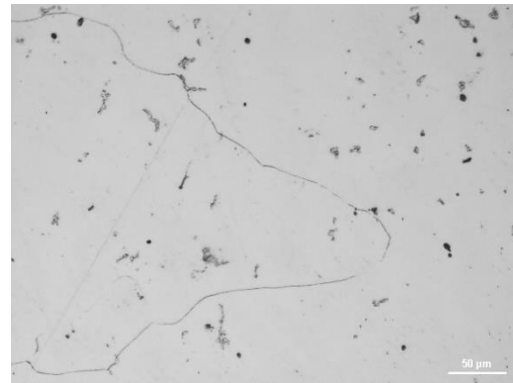


Figura 190: Microestrutura depois do TT 1 da peça C6_32 (fémur), na zona 2, com ataque (MO 160X).

- **Tratamento térmico 2**

Depois de realizar o tratamento térmico 2 fez-se uma análise metalográfica às peças (Figura 191 até Figura 202).

Os carbonetos encontrados eram de reduzidas dimensões, comparativamente com os resultados do estado bruto de fundição. Os pontos negros que se observam nas figuras foram resultado do tempo prolongado do ataque (entre 20 a 30 min). Na análise EDS e SEM foi possível averiguar a constituição destes pontos, sendo que o resultado será apresentado no próximo subcapítulo.

Na Figura 192 e na Figura 193 observam-se os carbonetos encontrados num componente tibial. Estes carbonetos apresentam dimensões muito reduzidas, quando comparados com o estado bruto de fundição. Apesar da dissolução não ser completa, já houve evolução em termos de tamanho, localização e quantidade, pois raras foram as zonas onde se encontraram estes carbonetos.

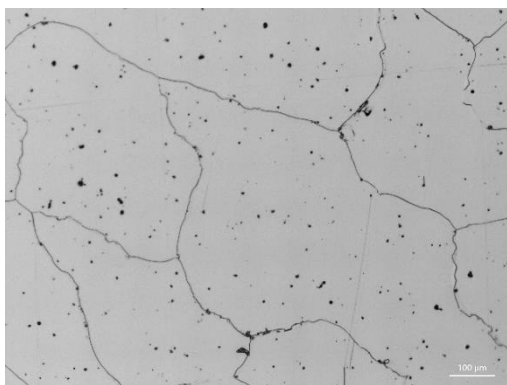


Figura 191: Microestrutura depois do TT2 da peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 80X).

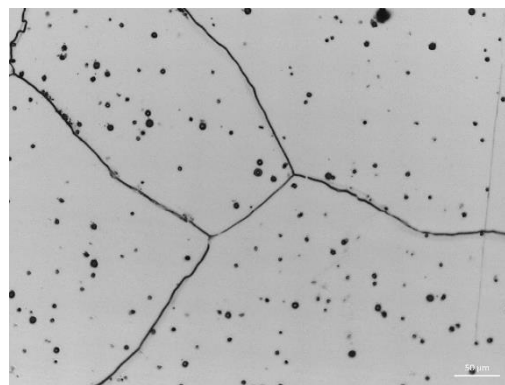


Figura 192: Microestrutura BF da peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).

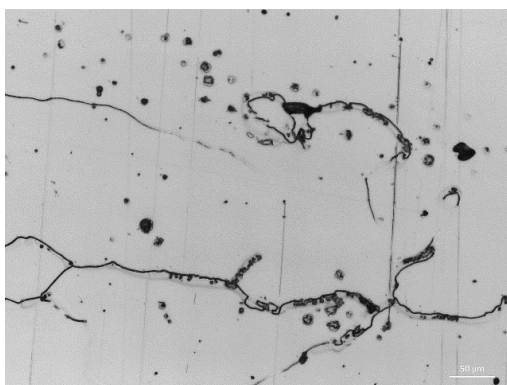


Figura 193: Carbonetos de pequenas dimensões na peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).

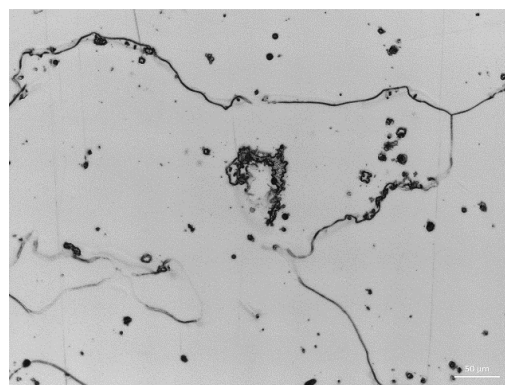


Figura 194: Carbonetos de pequenas dimensões na peça C3_3.3 (tíbia), na zona 4 (MO 160X).

Passando para a análise do componente femoral, verificou-se que houve dissolução de carbonetos (Figura 195 a Figura 202). É possível constatar que a fronteira de grão já não tem carbonetos na totalidade da sua extensão e, houve também um desaparecimento dos carbonetos intragranulares. Os carbonetos que aparecem próximo da fronteira são de dimensões reduzidas, comparativamente com os observados nas amostras do estado bruto de fundição que continham carbonetos massivos.

Desta forma, conclui-se que o tratamento térmico 2, com estágio a 1212°C durante 6h, seguido de aquecimento lento até 1300°C e rápido arrefecimento em água, permite obter uma microestrutura ideal, pois é quase isenta de carbonetos.

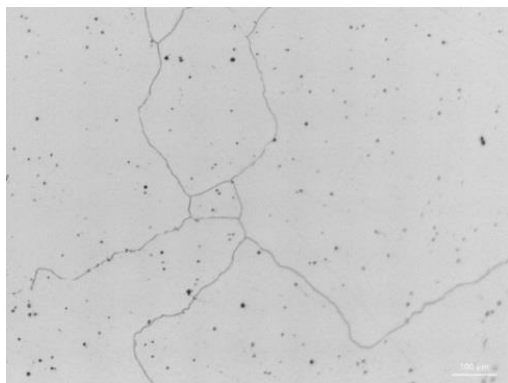


Figura 195: Microestrutura depois do TT2 da peça C5_31 (fémur), na zona 1 (MO 80X).

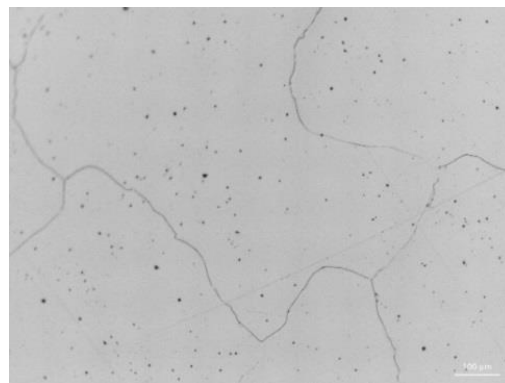


Figura 196: Microestrutura depois do TT2 da peça C5_31 (fémur), na zona 2 (MO 80X).

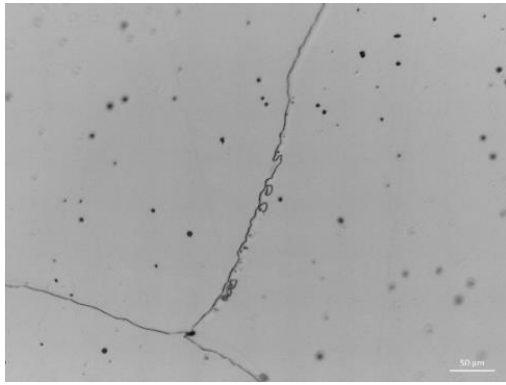


Figura 197: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).

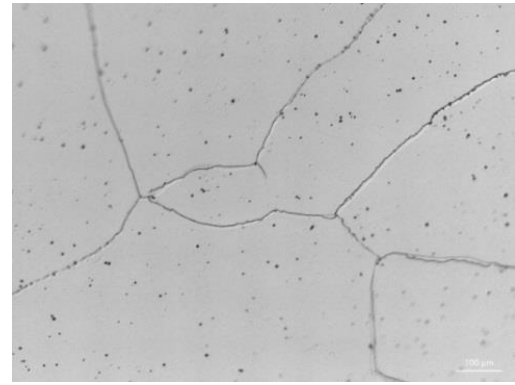


Figura 198: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).

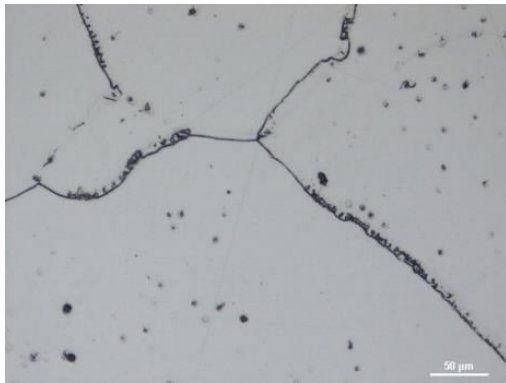


Figura 199: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 2 (MO 160X).

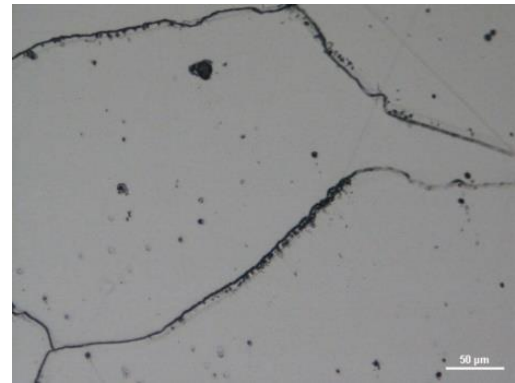


Figura 200: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 2 (MO 160X).

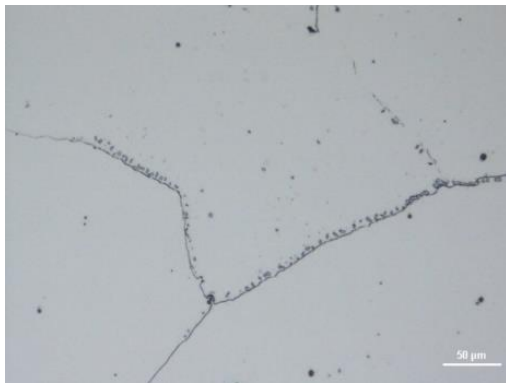


Figura 201: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).

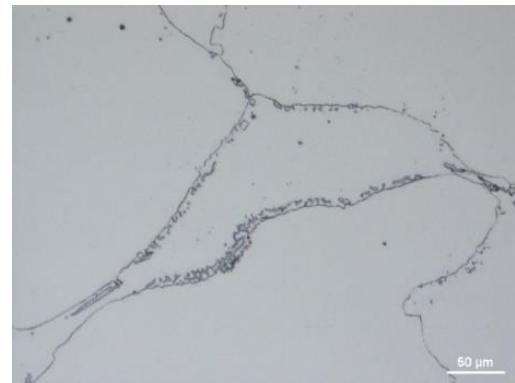


Figura 202: Fronteira de grão da peça C6_23 (fémur), depois do TT2 na zona 1 (MO 160X).

• Tratamento térmico 3

Depois de realizar o tratamento térmico 3 fez-se uma análise metalográfica às peças (Figura 203 a Figura 210). Neste tratamento térmico aumentou-se o tempo de estágio do patamar a 1300°C para meia hora, contudo os resultados obtidos mostraram-se piores do que nos tratamentos anteriores. Com este tempo de estágio formaram-se carbonetos do tipo “starlike”, como referido por Clemow e Daniell (1979). Além disso, algumas fronteiras de grão também apresentavam estes carbonetos com uma estrutura rendilhada.

Os componentes tibiais apresentavam carbonetos “starlike” intragranulares (Figura 203) e carbonetos com morfologia rendilhada ao longo da fronteira (Figura 204 a Figura 206).

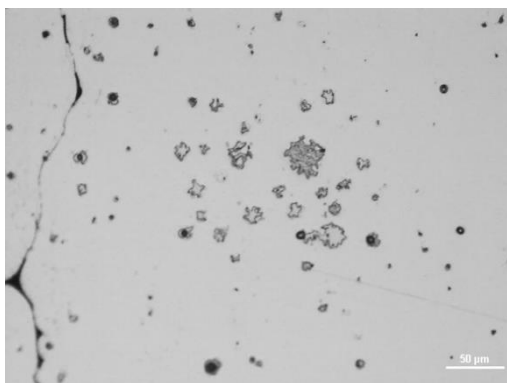


Figura 203: Carbonetos “starlike” na peça da tíbia C3_33, depois do TT 3, zona 2. (MO 160X).



Figura 204: Fronteira de grão com carbonetos com morfologia rendilhada, encontrados na peça C3_33, depois do TT 3 na zona 3, (MO 160X).

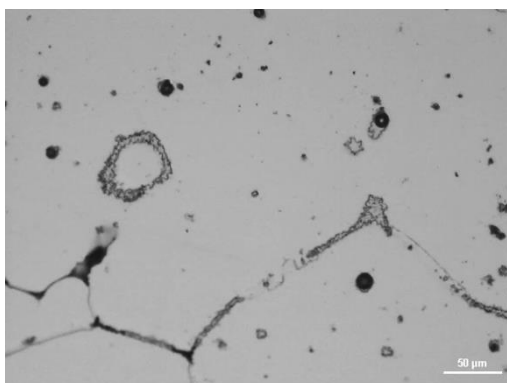


Figura 205: Carbonetos presentes na peça C3_33, depois do TT 3, na zona 3 (MO 160X).

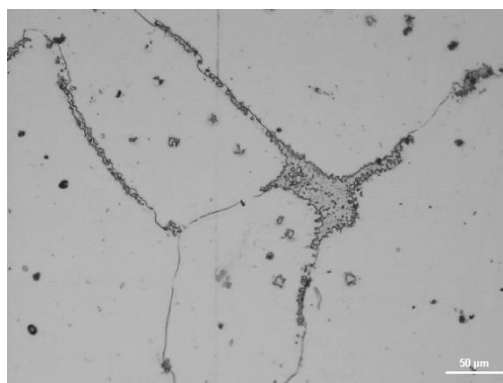


Figura 206: Carbonetos de grandes dimensões observados junto à fronteira de grão e com uma morfologia rendilhada, depois do TT 3 na peça C3_33, zona 3 (MO 160X).

Nos componentes femorais verificou-se o mesmo, apesar dos carbonetos serem menores do que os encontrados nos componentes tibiais, estes apresentavam também uma morfologia rendilhada ao longo da fronteira (Figura 207 e Figura 208) e existiam, também, carbonetos “starlike”(Figura 209 e Figura 210).



Figura 207: Fronteira de grão observada na peça do fêmur C6_22 depois do tratamento térmico 3, zona 3 (MO 160X).

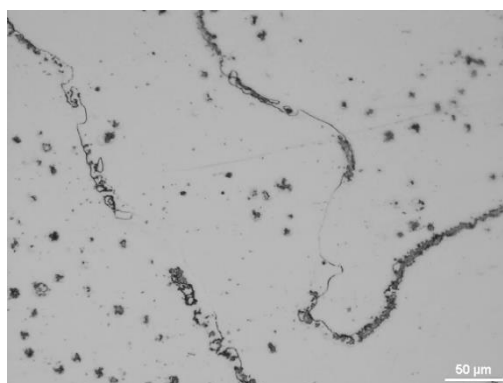


Figura 208: Fronteira de grão da peça C6_22, também com carbonetos rendilhados ao longo desta, zona 3 (MO 160X).

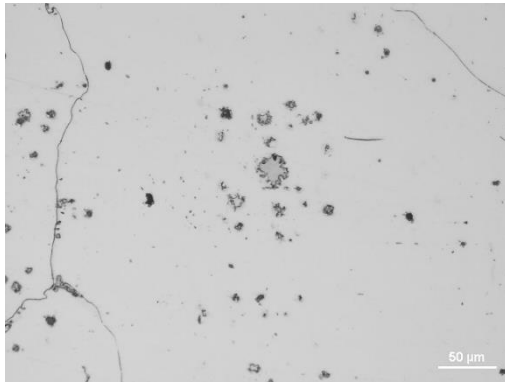


Figura 209: Carbonetos com morfologia “Starlike” observados na peça C6_22 depois do TT 3, na zona Z3_2 (MO 160X).

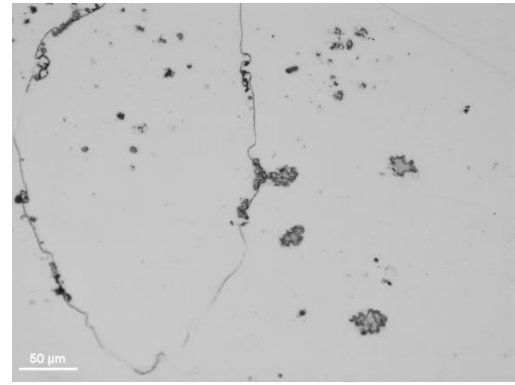


Figura 210: Carbonetos com morfologia “Starlike” observados na peça C6_22 depois TT 3, na zona Z3_2 (MO 160X).

Assim, concluiu-se que este tratamento térmico não permite obter peças isentas ou quase isentas de carbonetos. Pelo contrário, origina carbonetos com uma morfologia rendilhada e extensos ao longo da fronteira e carbonetos com morfologia “starlike” na matriz. À semelhança dos resultados obtidos por Clemow e Daniell (1979), houve uma dissolução irregular de carbonetos, provavelmente devido à fusão incipiente destas fases.

• Tratamento térmico 4

Depois de realizar este tratamento térmico, com tempo de estágio de 15 min a 1300°C, realizou-se a seguinte análise metalográfica.

No componente tibial apareciam carbonetos ainda com estrutura rendilhada (Figura 211 e Figura 212), mas de menores dimensões do que os apresentados no tratamento térmico 3. Na matriz continuavam a aparecer carbonetos em forma “starlike” de menores dimensões.

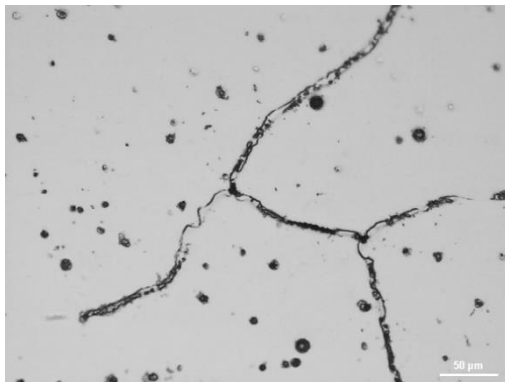


Figura 211: Carbonetos observados na peça C3_32 da tíbia, depois do TT 4 na zona 4 (MO 160X).

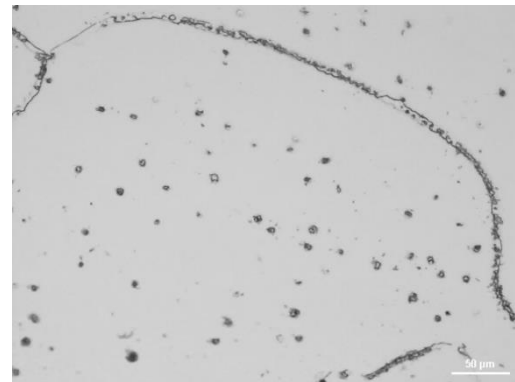


Figura 212: Carbonetos observados na peça C3_32 da tíbia, depois do TT 4 na zona 4 (MO 160X).

No componente femoral já se notou uma dissolução de carbonetos maior. Observam-se pequenos carbonetos dispersos na matriz e a fronteira de grão raramente apresenta carbonetos na sua extensão (Figura 213 à Figura 218). Verificou-se que os pontos negros que existem na matriz são inclusões.

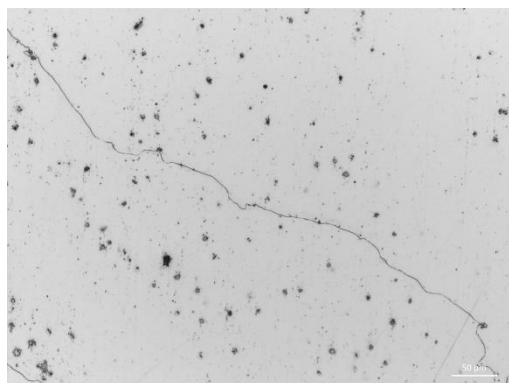


Figura 213: Microestrutura observada na peça C6_3.2 do fêmur, depois do TT 4 na zona 1 (MO 160X).

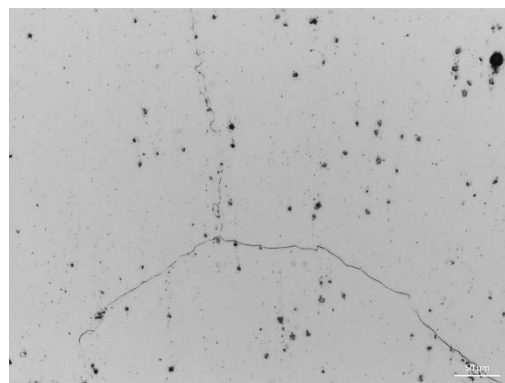


Figura 214: Microestrutura observada na peça C6_3.2 do fêmur, depois do TT 4 na zona 1 (MO 160X).

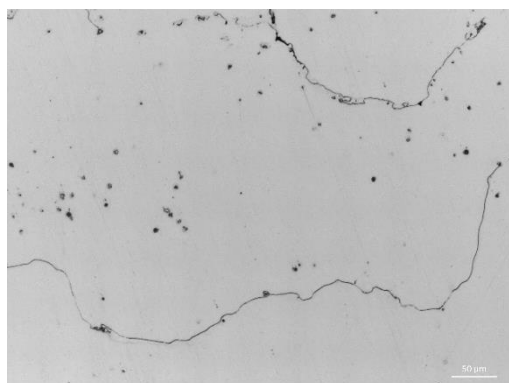


Figura 215: Fronteira de grão observada na zona 2 da peça C6_3.2 do fêmur depois do TT 4 (MO 160X).

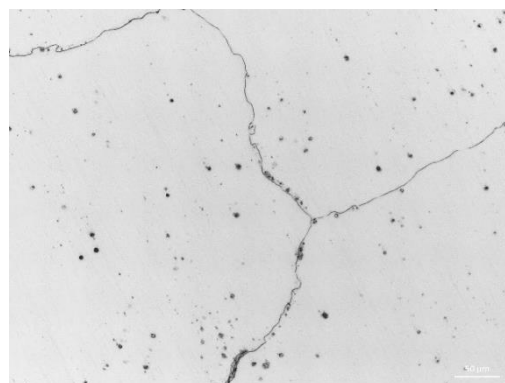


Figura 216: Microestrutura da peça C6_3.2 do fêmur, depois do TT 4 na zona 2 (MO 160X).

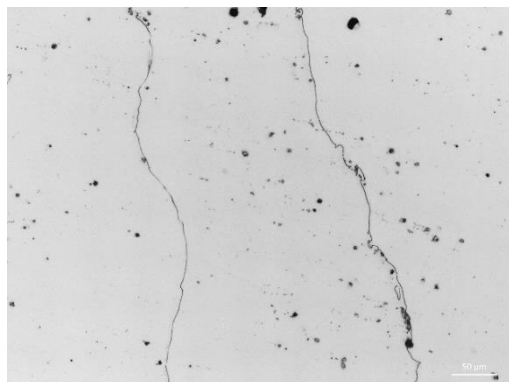


Figura 217: Microestrutura encontrada na peça C6_3.2, depois do TT 4 na zona 3 (MO 160X).

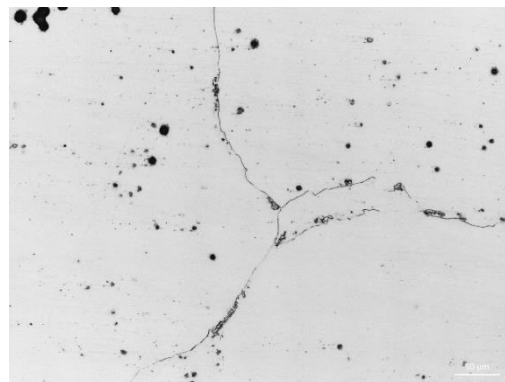


Figura 218: Fronteira de grão observada na peça C6_3.2, depois do TT 4 na zona 3 (MO 160X).

Depois de analisar os resultados obtidos, concluiu-se que apesar de haver dissolução de carbonetos com este tratamento térmico, os resultados obtidos no tratamento térmico 1 e tratamento térmico 2 foram mais satisfatórios, uma vez que levaram a uma matriz e fronteiras de grão mais isenta de carbonetos.

Neste último tratamento térmico existiam zonas isentas de carbonetos, mas também existiam zonas com pequenos carbonetos dispersos na matriz.

10.2.3.2 Resultados SEM e EDS

De seguida serão apresentados os resultados obtidos depois da análise SEM e EDS, para as amostras do estado bruto de fundição e para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos.

• Bruto de fundição

Depois da análise metalográfica no MO das peças no estado bruto de fundição verificou-se que algumas fases desconhecidas (inclusões) estavam envolvidas por carbonetos, como se pode observar na Figura 219 e na Figura 220. Nestas figuras é possível verificar que houve precipitação de carbonetos à volta das inclusões. Apesar de não serem aqui apresentadas as análises SEM e EDS destas partículas, verificou-se que estas eram fases ricas em silício, manganês, alumínio e oxigénio. Esta situação foi também verificada pelos investigadores Giacchi et al. (2011), que afirmam que estas inclusões promovem a nucleação destes precipitados.

Através da análise EDS verificou-se que o carboneto da zona Z4, identificada na Figura 219, continha aproximadamente 41% de crómio, 22% de molibdénio, 4.5% de carbono e, 31 % de cobalto proveniente da matriz da liga. A zona Z6, identificada na Figura 220, apresentava uma constituição semelhante à anterior. Os espectros da zona Z4 e da zona Z6 apresentam-se na Figura 221 e na Figura 222, respetivamente.

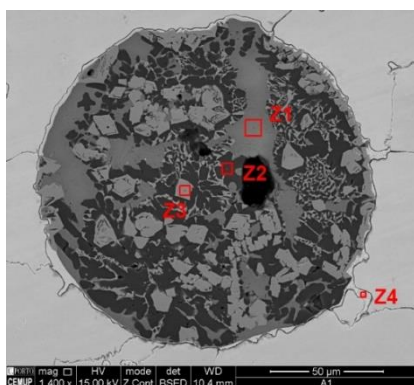


Figura 219: Inclusão envolta por carbonetos (fase branca identificada como zona Z4). Amostra 1 da peça C1_B da tibia no estado BF.

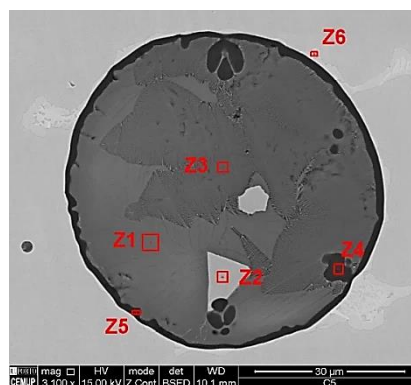


Figura 220: Inclusão envolta por precipitados (zona Z6). Peça C3_23 da tibia no estado BF.

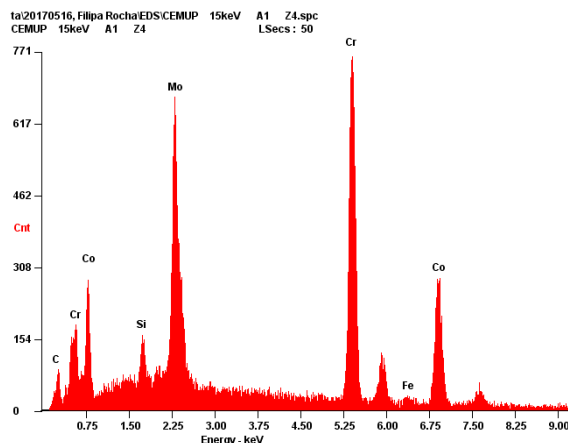


Figura 221: Espectro proveniente da zona Z4 da amostra 1 da peça C1_B (bruto de fundição).

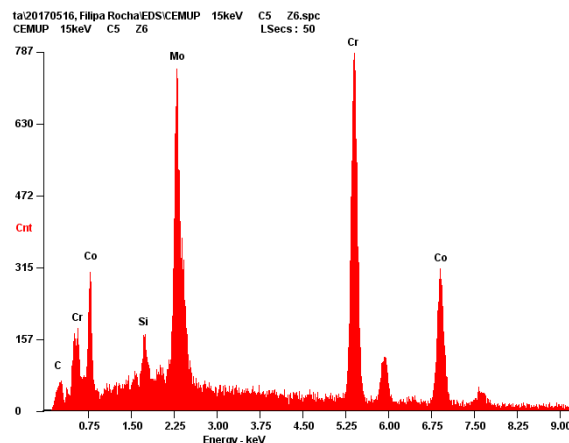


Figura 222: Espectro proveniente da zona Z6 da peça C3_23 (bruto de fundição).

Analisou-se ainda a constituição de um carboneto localizado junto de uma zona de arrancamento, apresentado na Figura 223. Recorrendo à análise quantitativa foi possível verificar que as zonas Z3 e Z4 deste carboneto (Figura 224 e Figura 225) apresentavam uma composição muito semelhante entre si. Na zona Z3 existia cerca 40% de crómio e 24% de molibdénio (32% de cobalto da matriz) e a zona Z4 continha cerca de 38% de crómio e 19% de molibdénio (31% de cobalto da matriz). Para ambas as zonas a presença de cobalto é influência da zona circundante

(matriz). Esta composição mostra-se muito idêntica à apresentada para a zona Z4 da amostra anterior, presente na Figura 219.

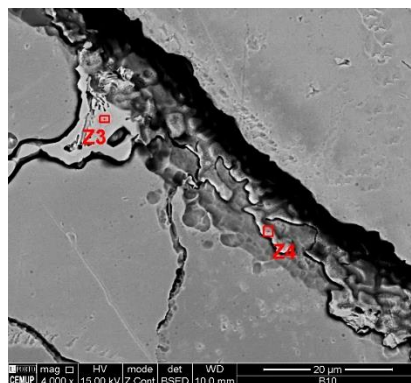


Figura 223: Identificação das zonas dos carbonetos na amostra 2 da peça C1_B (bruto de fundição).

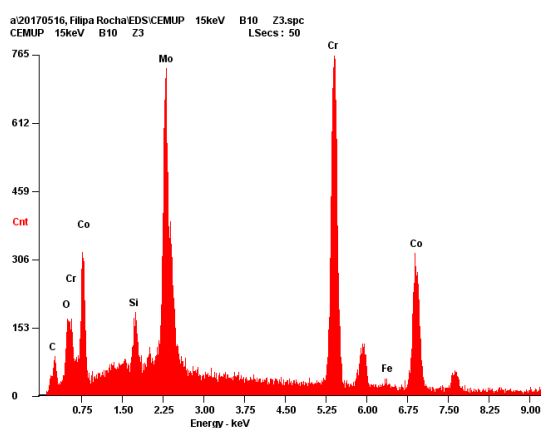


Figura 224: Espectro proveniente da zona Z3, da amostra 3 da peça C1_B (bruto de fundição).

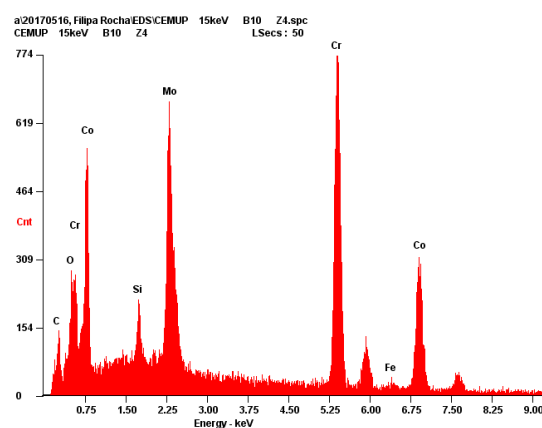


Figura 225: Espectro proveniente da zona Z4, da amostra 3 da peça C1_B (bruto de fundição).

• Tratamento térmico 2

Nesta análise procurou-se identificar a composição dos carbonetos, para verificar se era idêntica à do estado bruto de fundição. Na peça C3_3.3 verificou-se que a constituição do carboneto, identificado na Figura 226 como zona Z1, era muito idêntica aos carbonetos encontrados nas peças do estado bruto de fundição. Na sua constituição continham 33% de crómio, 22% de molibdénio e 4% de carbono (38% de cobalto na matriz) (Figura 227). Este carboneto poderá ser o carboneto do tipo $M_{23}C_6$, pois é constituído principalmente por crómio.

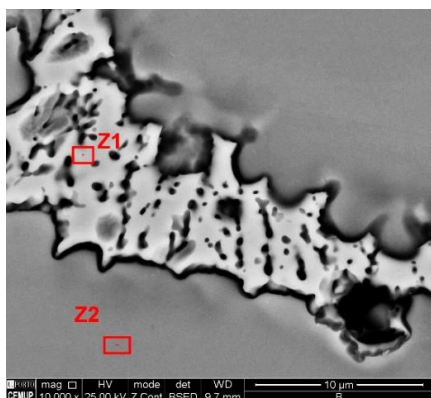


Figura 226: Carboneto encontrado na peça C3_3.3 tíbia, identificado pela zona Z1, depois do TT 2.

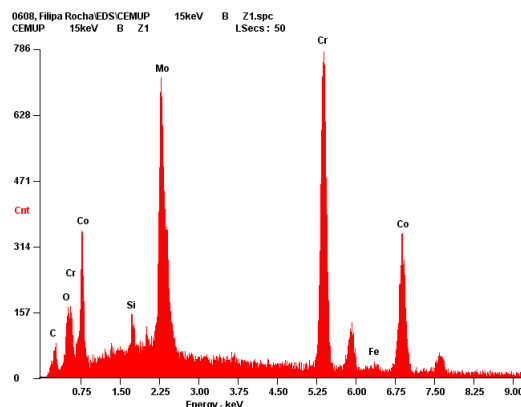


Figura 227: Espectro proveniente da zona Z1, da peça C3_3.3, depois do TT 2.

No subcapítulo dos resultados metalográficos verificou-se que as peças tratadas, depois de serem contrastadas com ataque eletrolítico, apresentavam várias zonas escuras de pequena dimensão, como se pode observar na Figura 228. Assim, fez-se uma análise a estas zonas, com o intuito de verificar se eram carbonetos de dimensões reduzidas. Apesar dos resultados não serem apresentados na presente dissertação, concluiu-se que estas zonas escuras eram fases ricas em silício, oxigénio, manganês e alumínio. Além disso, algumas destas zonas escuras eram também poros, como se observa na Figura 229.

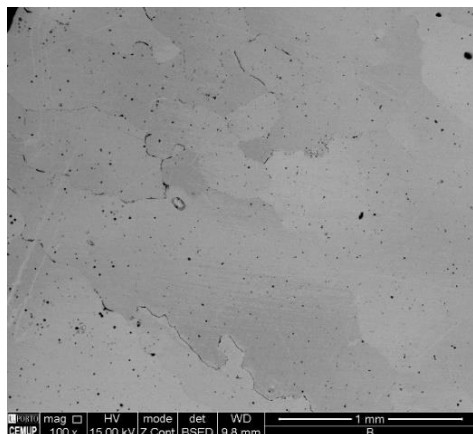


Figura 228: Microestrutura da peça C3_3.3 depois do TT 2, onde se notam as zonas escuras na matriz.

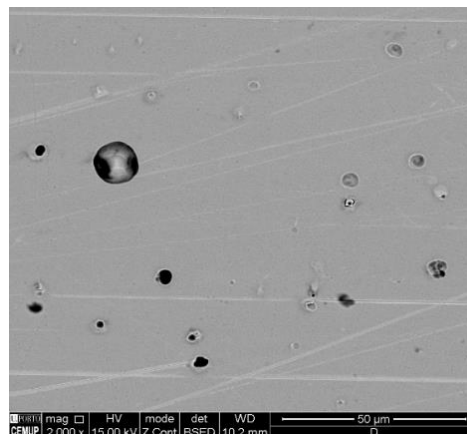


Figura 229: Porosidade encontrada na peça C6_2.3, depois do TT 2.

Na peça C6_2.3 (componente femoral) verificou-se, novamente, a existência de uma inclusão envolvida por um carboneto, como se observa na Figura 230. No espectro proveniente da zona Z1 (Figura 231) destacam-se os elementos crómio, molibdénio e carbono, com teores de 23%, 22% e 20%, respetivamente. Na zona Z2, destaca-se o crómio, 31%, manganês com 22%, oxigénio com 18% e alumínio com 7%. Mais uma vez, se observa uma inclusão rodeada por carbonetos ricos em crómio e molibdénio.

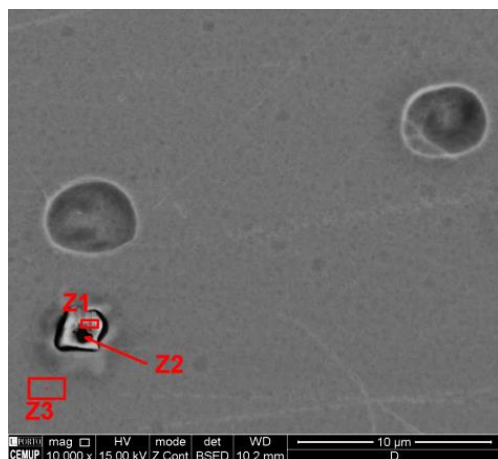


Figura 230: Partícula encontrada na peça C6_2.3, depois do TT2 com identificação das zonas analisadas.

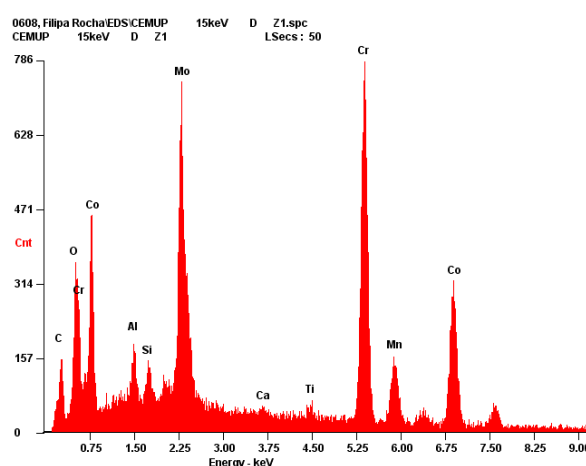


Figura 231: Espectro proveniente da zona Z1.

• Tratamento térmico 3

Neste tratamento foram obtidas peças com maior quantidade de carbonetos, sendo a sua morfologia rendilhada. Assim, fez-se uma análise SEM e EDS para verificar os constituintes destes carbonetos.

Na Figura 232 e na Figura 233 observa-se, novamente, um carboneto intragranular a rodear uma inclusão não metálica, tal como foi observado pelos investigadores Giacchi et al. (2011) (Figura 234). À semelhança destes autores, a liga que foi utilizada para o fabrico destas peças resultou da refusão de retornos das ligas utilizadas no fabrico das próteses de joelho na ZCP.

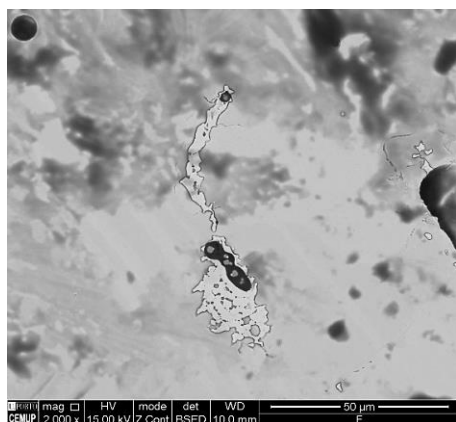


Figura 232: Carboneto com morfologia rendilhada encontrado na peça C3_33, depois do TT3.

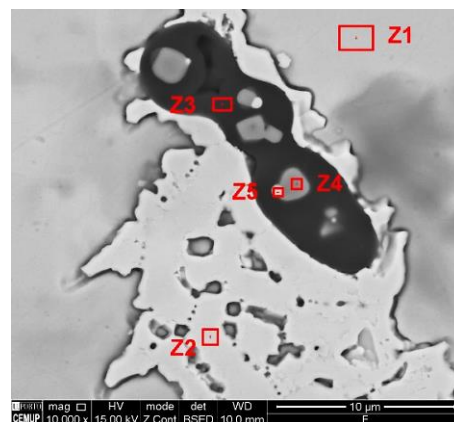


Figura 233: Identificação das zonas analisadas. Note-se a existência de inclusões que estão envolvidas pelo precipitado.

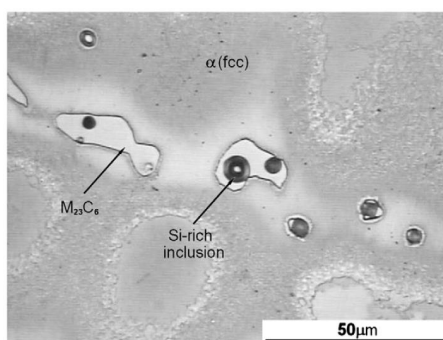


Figura 234: Inclusões de Si rodeadas por precipitados, obtidas em amostras refundidas (Giacchi et al. 2011).

Depois da identificação dos constituintes constatou-se que a zona Z2, zona do precipitado (Figura 235), continha 34% de crómio, 20% de molibdénio, 9% de carbono e 35% de cobalto da matriz, composição muito semelhante aos carbonetos encontrados nas peças dos restantes tratamentos térmicos. A zona Z3 era um óxido de silício (52% O e 48% Si) (Figura 236) e a zona Z4 (Figura 237) era uma fase rica em manganês (20%), crómio (41%) e oxigénio (33%).

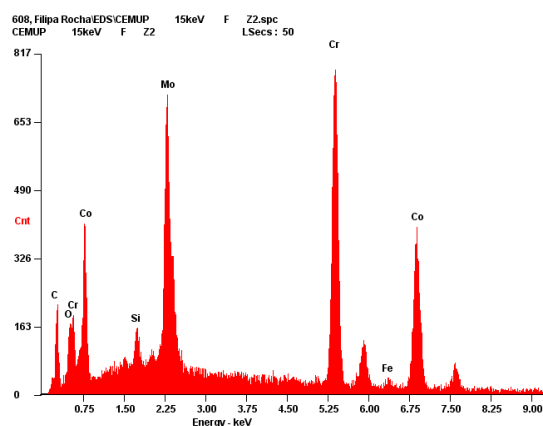


Figura 235: Espectro proveniente da zona Z2, da peça C3_33, depois do TT3.

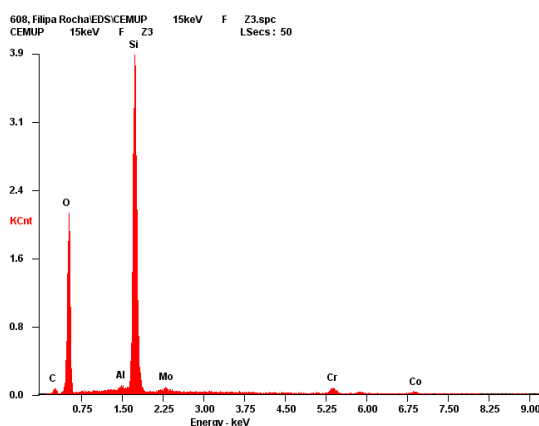


Figura 236: Espectro proveniente da zona Z3, da peça C3_33, depois do TT3.

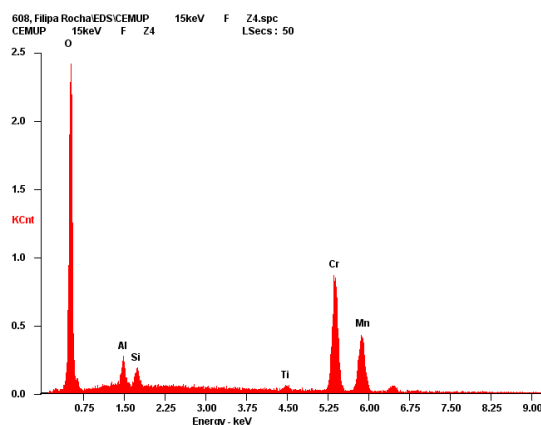


Figura 237: Espectro proveniente da zona Z4, da peça C3_33, depois do TT3.

• Tratamento térmico 4

Fez-se uma análise semelhante às anteriores para a peça C6_3.2, componente femoral, submetida ao tratamento térmico 4.

Novamente, os carbonetos encontrados (Figura 238) possuíam uma composição muito semelhante à encontrada nos carbonetos das peças anteriores, sendo ricos em crômio (35%), molibdénio (23%) e carbono (5%), como se pode observar no espectro da Figura 239.

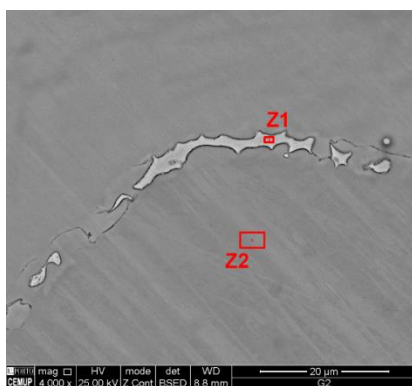


Figura 238: Identificação de zonas na microestrutura da peça C6_3.2, depois do TT4.

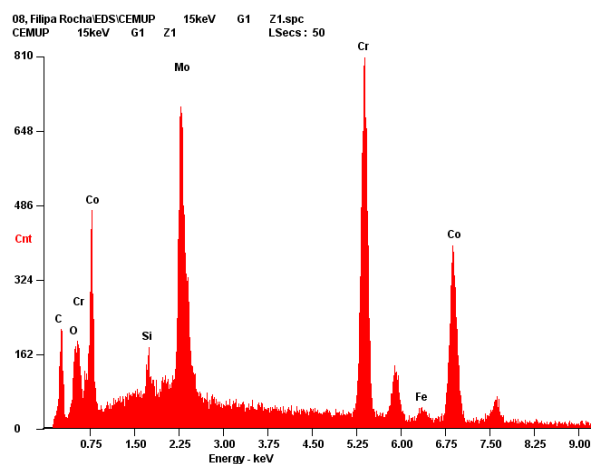


Figura 239: Espectro proveniente da zona Z1, da peça C6_3.2, depois do TT4.

10.2.3.3 Ensaios de tração

Para determinar as propriedades mecânicas da liga depois do tratamento térmico 4 realizaram-se ensaios de tração.

Existiam dois cachos de provetes com cabeça roscada M10, cada um com oito provetes. Foram reservados três provetes de cada vazamento no estado bruto de fundição para ensaiar. Durante o tratamento térmico 2 foi tratado um provete proveniente de cada vazamento. Os restantes quatro provetes foram tratados em conjunto com as peças do tratamento térmico 4.

Como os provetes fundidos tinham a superfície oxidada, a solução consistiu em maquiná-los até obter um volume de prova viável. Para maquinar os provetes teve-se em conta a norma DIN 50125 (Anexo F), maquinando os provetes com as dimensões apresentadas na Tabela 16, sendo que cada dimensão está esquematizada na Figura 240. Todos os provetes foram submetidos a radioscopia (Figura 242), para verificar a sua sanidade interna. Uma vez que nenhum apresentou descontinuidades maquinaram-se todos os provetes (Figura 243).

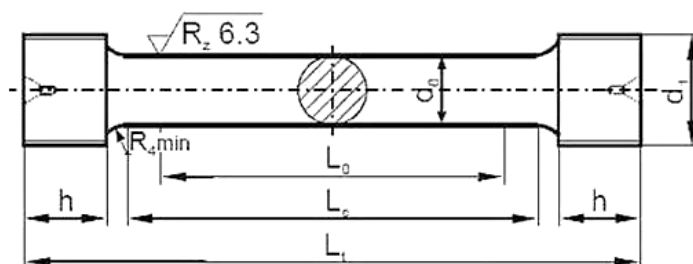


Figura 240: Esquema que representa as dimensões normalizada para um provete tipo B, segundo a norma DIN 50125.

Tabela 16: Novas dimensões do provete maquinado, segundo a norma DIN 50125.

d_0	L_0	d_1	h min.	L_c min.	L_t min.
4,5	22,5	M7	5	27	45



Figura 241: Provete com superfície danificada.

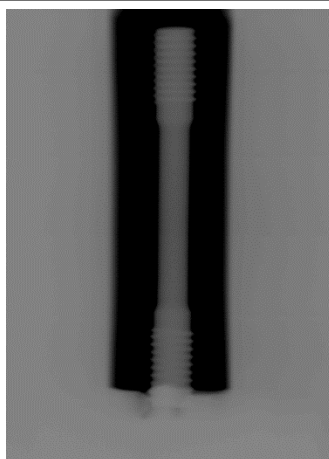


Figura 242: Provete submetido a radioscopia.



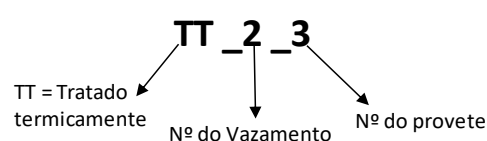
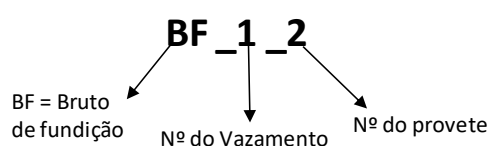
Figura 243: Provete maquinado (Esquerda).

O objetivo dos ensaios de tração é conhecer as propriedades mecânicas das quatro situações existentes: do estado bruto de fundição, do primeiro e segundo vazamento e dos provetes tratados termicamente, também do primeiro e segundo vazamento. Estes ensaios foram realizados segundo a norma ISO 6892, com uma velocidade de deslocação de 7×10^{-5} %/seg.

Assim ensaiaram-se quatros situações diferentes:

- Ensaio de tração a 3 provetes no estado bruto de fundição, do 1º vazamento;
- Ensaio de tração a 3 provetes no estado bruto de fundição, do 2º vazamento;
- Ensaio de tração a 3 provetes tratados termicamente no tratamento térmico 4, do 1º vazamento;
- Ensaio de tração a 2 provetes tratados termicamente no tratamento térmico 4, do 2º vazamento (o terceiro provete perdeu-se durante o processo de maquinagem).

A nomenclatura utilizada teve por base o seguinte critério:



As propriedades mecânicas mínimas especificadas para esta liga (de acordo com a norma ISO 5832-4) estão representadas na Tabela 17.

Tabela 17: Propriedades mecânicas mínimas especificadas para a liga CoCr.

σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]
665	450	8

Os resultados obtidos para cada ensaio de tração são apresentados da Tabela 18 à Tabela 21. Os dois ensaios BF_1_2* e TT_1_1* tiveram rotura fora da zona útil do ensaio. Nas tabelas, o que se encontra a verde passou segundo as especificações, o que se apresenta a vermelho é um valor inferior ao valor mínimo especificado.

Tabela 18: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes do estado bruto de fundição do 1º vazamento.

	σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]
BF_1_1	821,6	545,4	8,9
BF_1_2*	800,5	545	5,5
BF_1_3	788,1	554,6	5
Média	803,4	548,3	6,5

Tabela 19: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes do estado bruto de fundição do 2º vazamento.

	σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]
BF_2_1	828,2	565,7	5,3
BF_2_2	822,5	590,8	6,1
BF_2_3	800	539,6	8,6
Média	816,9	565,4	6,7

Tabela 20: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes tratados termicamente, do 1º vazamento.

	σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]
TT_1_1*	861,8	533	14,7
TT_1_2	857,6	520,4	13,5
TT_1_3	760,7	514,2	10,5
Média	826,7	522,5	12,9

Tabela 21: Resultados obtidos para o ensaio de tração dos provetes tratados termicamente, do 2º vazamento.

	σ_m [MPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	ϵ_r [%]
TT_2_1	716,4	524,1	6,8
TT_2_2	750,5	562,3	5
Média	733,5	543,2	5,9

Através do gráfico da Figura 244 pode-se comparar os resultados do 1º vazamento, em termos de tensão de rutura e tensão limite elasticidade do estado bruto de fundição com os resultados dos provetes tratados termicamente. Em termos médios todos os provetes apresentam valores de σ_m e $\sigma_{0.2}$ superiores ao valor especificado. Pode concluir-se que tais propriedades mecânicas não foram sacrificadas devido ao tratamento térmico. A tensão de rutura dos provetes tratados foi superior à tensão de rutura dos provetes no estado bruto de fundição. Na tensão limite

elasticidade verificou-se o contrário, pois os provetes no estado bruto de fundição apresentavam um valor superior.

Relativamente à ductilidade, a relação entre os resultados pode ser observada no gráfico da Figura 245, onde se constata que a ductilidade dos provetes tratados é muito superior à ductilidade dos provetes no estado bruto de fundição, sendo os únicos que cumprem a especificação em termos de ductilidade.

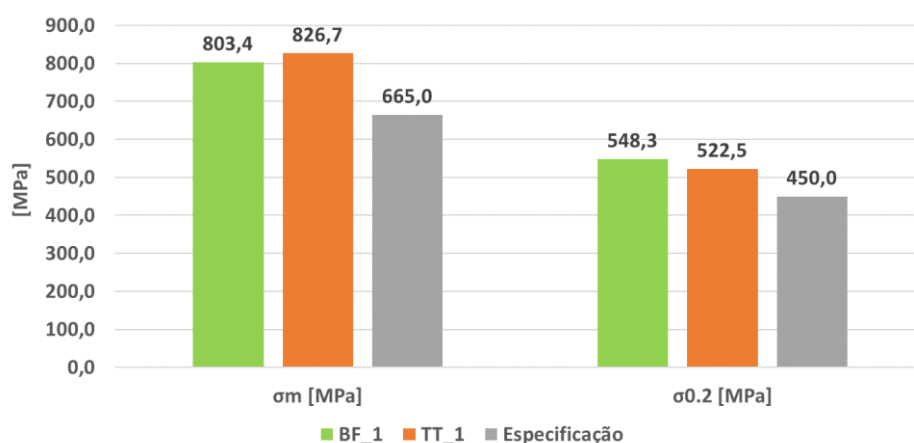


Figura 244: Gráfico que compara os valores médios da tensão de rutura e da tensão limite de elasticidade do estado bruto de fundição e do tratamento térmico, do 1º vazamento.

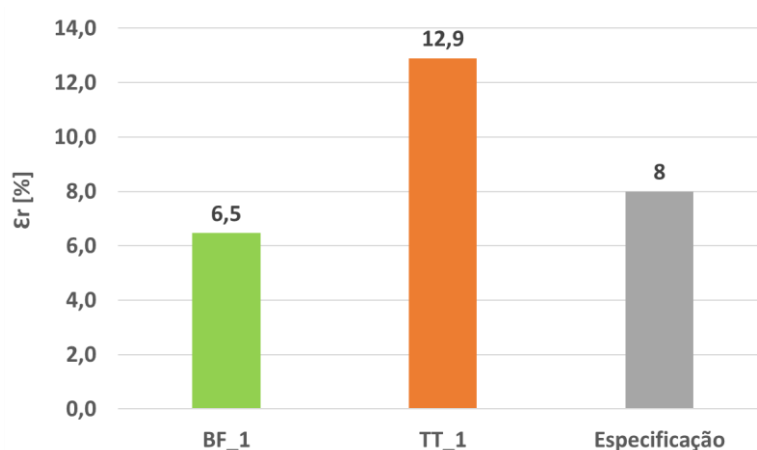


Figura 245: Gráfico que compara os valores médios da ductilidade dos provetes no estado bruto de fundição e dos provetes tratados termicamente, do 1º vazamento.

Através do gráfico da Figura 246 pode-se comparar os resultados do 2º vazamento, em termos de tensão de rutura e tensão limite elasticidade do estado bruto de fundição com os resultados dos provetes tratados termicamente. Em termos médios todos os provetes apresentam valores de σ_m e $\sigma_{0.2}$ superiores ao valor especificado. Além disso, os valores obtidos para estas propriedades mecânicas nos provetes tratados foram inferiores aos valores dos provetes no estado bruto de fundição.

Relativamente à ductilidade, a relação entre os resultados pode ser observada no gráfico da Figura 247, onde se constata que houve uma diminuição de ductilidade depois do tratamento térmico, contrariamente ao que se observou nos provetes do 1º vazamento. Neste caso, nenhum dos provetes cumpre a especificação.

É de realçar as diferenças existentes na ductilidade entre os resultados de cada vazamento.

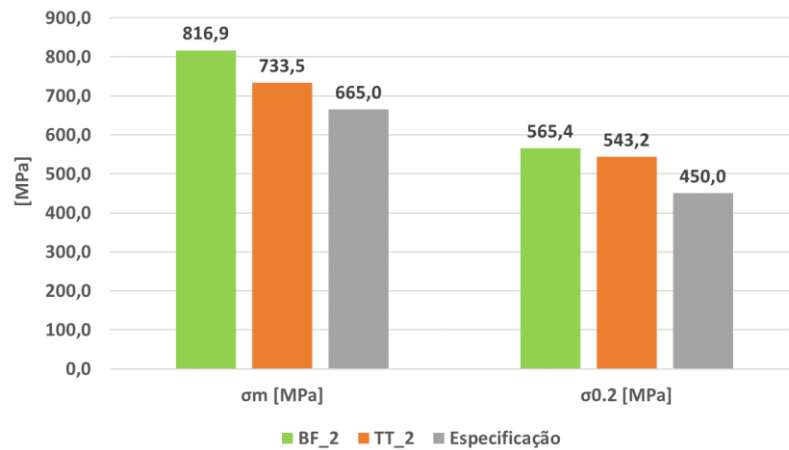


Figura 246: Gráfico que compara os valores médios da tensão de rutura e da tensão limite de elasticidade do estado bruto de fundição e do tratamento térmico, do 2º vazamento.

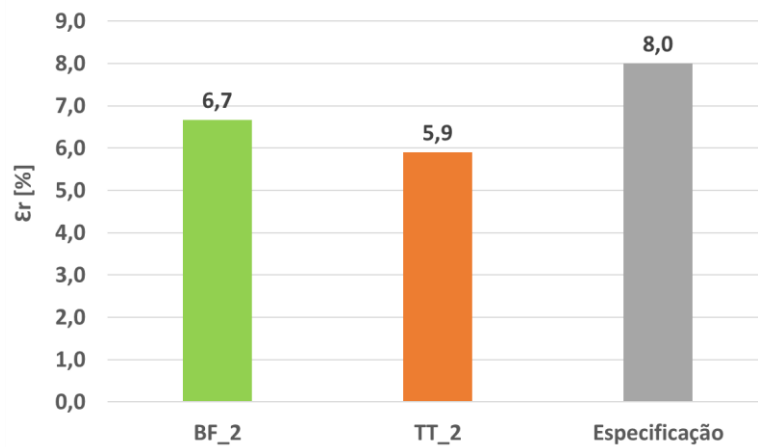


Figura 247: Gráfico que compara os valores médios da ductilidade dos provetes no estado bruto de fundição e dos provetes tratados termicamente, do 2º vazamento.

11 Conclusões

O objetivo principal deste trabalho consistia em melhorar o processo de fundição por cera perdida das próteses de joelho em ligas de CoCr, com o intuito de obter peças isentas de defeitos, nomeadamente filmes de óxidos e carbonetos. Esta melhoria é crucial para a ZCP, pois o projeto está em fase de aprovação. Para tentar implementar melhorias foi necessário analisar defeitos, realizar alterações ao processo de fabrico e ajustar os parâmetros do tratamento térmico. O desenvolvimento deste projeto permitiu retirar várias conclusões, enunciadas em seguida.

Depois dos vários tratamentos térmicos realizados nos dois planos de ação, obtiveram-se peças isentas de carbonetos massivos. A presença de carbonetos massivos induzia o arrancamento dos mesmos durante o polimento superficial das próteses de joelho, portanto, é expectável que isto não aconteça quando estes já não se encontram na microestrutura da peça.

Depois do diagnóstico das peças rejeitadas pelo cliente verificou-se que existiam muitos filmes de óxidos de alumínio e verificou-se a existência de carbonetos massivos na fronteira de grão. Depois das análises SEM e EDS constatou-se que existiam carbonetos ricos em Mo (esbranquiçados) e carbonetos que possuíam duas fases distintas, uma fase esbranquiçada, rica em molibdénio ($\approx 40\%$ Mo) e uma fase cinza rica em crómio ($\approx 55\%$ Cr) e molibdénio ($\approx 15\%$ Mo). Pensa-se que os carbonetos mais esbranquiçados são os do tipo M_6C , pois o seu elemento principal é o Mo, e os mais acinzentados são os $M_{23}C_6$, pois contém mais crómio. Além disso, diversas amostras possuíam cavidades junto aos carbonetos, que completavam a extensão e forma do carboneto. Concluiu-se que estes carbonetos massivos podem estar a ser arrancados da superfície das peças aquando da operação de polimento.

Uma medida tomada para verificar a proveniência dos filmes de óxidos e inclusões foi avaliar a matéria prima. Depois da análise encontraram-se aluminatos de titânio, muitos óxidos de alumínio, alguns óxidos de crómio e alguns de silício e aluminossilicatos. Concluiu-se que este lote de matéria prima estava contaminado e que óxidos ficavam incorporados nas peças durante o vazamento, mesmo utilizando filtros. Como tal tomou-se a medida de encomendar um novo lote de matéria prima.

Nos ensaios relativos ao processo de fabrico da moldação, realizados durante o plano de ação I (fusão e vazamento em atmosfera controlada), concluiu-se que a solução com melhores resultados foi a alteração do programa de revestimento cerâmico da 2ª e 3ª camada. Esta solução permitiu obter um revestimento mais uniforme, sacrificando detalhes, contudo, foi a que conduziu a menor formação de fissuras. Depois de analisar os componentes femorotibiais no estado bruto de fundição verificou-se que existiam muitos carbonetos massivos nas fronteiras de grão e intragranulares. Após o tratamento térmico 1 (1220°C durante 4h) no forno com atmosfera controlada houve solubilização parcial de carbonetos, pois apresentavam menores dimensões. Depois do tratamento térmico 2 (1180°C durante 1h e 1220°C durante 6h) houve também dissolução parcial de carbonetos, pois estes continuavam a existir nas fronteiras de grão. As peças provenientes deste tratamento térmico apesar de apresentarem resultados muito semelhantes aos das peças do tratamento térmico 1, pareciam possuir carbonetos menores. Como tal, realizou-se este tratamento térmico às peças do lote de aprovação para enviar para o cliente.

Nos ensaios realizados durante o plano de ação II (fusão e vazamento atmosférico), concluiu-se que a conjugação dos seguintes fatores conduzia a melhores resultados para o fabrico de componentes femorais:

- Utilizar gitagem árvore de três fina. O rendimento é menor do que com árvore de três grossa, pois colocaram-se apenas 18 peças por cachos, mas os resultados foram melhores (menos rechupes);
- Revestir o cacho com 9 camadas, em vez de 8, pois previne o aparecimento de fissuras;

- Colar os componentes femorais perpendicularmente ao sistema de gitagem, pois a solução inclinada apresentou muito mal cheio.

Relativamente aos componentes tibiais pode concluir-se o seguinte:

- Utilizar gitagem árvore de três grossa conduz a melhores resultados;
- Utilizar areia S2 na 3ª camada conduz a melhores resultados (comparativamente à areia S3), pois diminui o aparecimento de fissuras na carapaça cerâmica;
- Colar os componentes tibiais com a haste direcionada para a bacia de vazamento conduz a melhores resultados, pois diminui o aparecimento de fissuras e posterior rebarba numa zona crítica da peça.

Os defeitos detetados nas peças no estado bruto de fundição, resultantes do plano de ação II, foram rebarba, derivada de fissuras na carapaça cerâmica, inclusões cerâmicas, devido à má queima da cera, mal cheio, inclusões, contaminação por escória e microrechupes. Recorrendo ao MO observaram-se carbonetos intergranulares e intragranulares e, junto de alguns destes existiam cavidades, cuja forma era idêntica à dos carbonetos, pelo que se poderá ter dado arrancamento. Através das análises SEM e EDS foi possível concluir que os carbonetos das peças no estado bruto de fundição eram constituídos, aproximadamente, por 40% Cr, 32% Co (da matriz) e 25% Mo. Nestas amostras existiam óxidos de silício e aluminossilicatos.

Depois do tratamento térmico 1, com estágio a 815°C durante 4h e um segundo estágio a 1220°C durante 1h, as fronteiras de grão estavam isentas de carbonetos, contudo ainda existiam alguns carbonetos intragranulares.

Após o tratamento térmico 2, com estágio a 1220°C durante 6h e um aquecimento até 1300°C, obtiveram-se peças quase sem carbonetos, apenas surgindo alguns muito pequenos próximos da fronteira de grão.

No tratamento térmico 3, com um primeiro estágio a 1220°C durante 6h e um segundo estágio a 1300°C durante 30 minutos, obtiveram-se resultados piores, pois houve formação de carbonetos *starlike* na matriz das amostras e precipitaram carbonetos na fronteira de grão com uma morfologia rendilhada. Pensa-se que houve uma dissolução irregular de carbonetos, provavelmente devido à fusão incipiente destas fases.

Depois do tratamento térmico 4, com estágio a 1220°C durante 6h e a 1300°C durante 15 min, nos componentes tibiais existiam pequenos carbonetos ao longo da fronteira e nos componentes femorais apareceram pequenos carbonetos com morfologia *starlike*.

Depois destes tratamentos térmicos surgiram algumas amostras com inclusões rodeadas por carbonetos. Esta fase continha 52% de oxigénio e 48% de silício (inclusões de sílica), e no centro desta existiam pequenas fases com 40% de crómio, 20% de manganês e 33% de oxigénio. O precipitado que se encontrava a rodear estas fases continha 34% de crómio, 20% de molibdénio e 9% de carbono.

Concluiu-se que não houve transformação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ para M_6C , como foi referido por vários investigadores. As amostras no estado bruto de fundição apresentavam uma composição química muito semelhante à das amostras tratadas termicamente. As composições químicas dos precipitados encontrados rondavam os 35% Cr e 20 % Mo, tal como Devine e Wulff (1975) reportaram. Concluiu-se que o tratamento térmico 1 e o tratamento térmico 2 foram os que permitiram obter melhores resultados, uma vez que a fronteira ficou isenta de carbonetos e os que ainda existiam na matriz eram de pequenas dimensões.

Através dos ensaios de tração realizados concluiu-se que apenas os provetes tratados termicamente, provenientes do primeiro vazamento, respeitavam as especificações da liga em termos de ductilidade.

12 Trabalhos Futuros

Apesar dos resultados obtidos permitirem retirar várias conclusões, existem bastantes aspetos que poderão ser melhorados e outros trabalhos que poderão ser desenvolvidos, com o intuito de continuar este estudo. Assim, sugerem-se mudanças e propostas possíveis para complementar o trabalho apresentado nesta dissertação.

Devido à dificuldade de enchimento dos componentes femorais inclinados em direção à bacia de vazamento, julga-se importante modificar a inclinação destas peças, para tentar evitar o problema de mau enchimento. Além disso, seria interessante ter furos (pinos) na superfície dos componentes inclinados para auxiliar a extração da cera.

Seria ideal testar tempos de pré-queima maiores, tendo em vista a diminuição do aparecimento de inclusões cerâmicas aquando da altura de vazamento.

Existem algumas medidas que seria importante modificar aquando do vazamento da liga: o aumento da temperatura de vazamento poderá ser outro ponto de melhoria, para evitar problemas de mau enchimento da moldação. Seria também interessante realizar novos ensaios onde se realizasse o vazamento atmosférico em carapaças cerâmicas revestidas com fibra, assim talvez se minimizasse o aparecimento de rechupes nas peças. A utilização de retornos poderá também ter conduzido ao aparecimento de inclusões, portanto outro aspeto a melhorar seria realizar os ensaios com matéria prima nova. A utilização de filtros cerâmicos com poros de menor dimensão era interessante, na medida em que se poderia diminuir a passagem de óxidos e inclusões aquando do vazamento. Finalmente, durante o vazamento atmosférico era importante controlar a velocidade de enchimento e o tempo de enchimento, pois pretende-se ter um escoamento laminar para evitar porosidade nas peças.

Seria interessante realizar os tratamentos térmicos num forno com atmosfera controlada e com vácuo, em vez de uma mufla. As peças tratadas na mufla ficam com a superfície completamente oxidada, destruindo a camada protetora das próteses e alterando a geometria das mesmas. Além disso, julga-se importante testar novos tratamentos térmicos de solubilização, com o intuito de obter próteses isentas de carbonetos.

A realização dos mesmos tratamentos térmicos poderá ser outro trabalho futuro, pois a revalidação e confirmação de resultados é um aspeto crucial em projetos em investigação e desenvolvimento. Pela mesma razão, seria essencial efetuar novos ensaios de tração e implementar melhorias para obter peças com a ductilidade dentro dos requisitos para a liga CoCr.

Finalmente, seria interessante alterar o procedimento standard com as peças resultantes dos tratamentos térmicos do plano de ação II. Isto é, realizar todas as etapas de acabamento e polir a superfície das próteses, simulando o acabamento do cliente, para verificar se há o mesmo problema de arrancamento, formando cavidades na superfície das peças.

Referências Bibliográficas

- Alvarez, Vera, Rodríguez Hernández, Hernández Juárez, Trevino Benavides e Duarte García. 2016. "Effect of Cooling Rate During Solidification on the Hard Phases of M23C6 - Type of Cast CoCrMo Alloy".
- Amendola, Luca, Domenico Tigani, Matteo Fosco e Dante Dallari. 2012. *History of Condylar Total Knee Arthroplasty, Recent Advances in Hip and Knee Arthroplasty*. InTech. <http://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-hip-and-knee-arthroplasty/history-of-condylar-total-knee-arthroplasty>.
- Apormed. 2017. "Normalização". Acedido a 11/02/2017. <http://www.apormed.pt/component/content/article/10-normalizacao/8-normalizacao.html>.
- Arthro Health. 2016. "Unicompartmental (Partial) Knee Replacement". Acedido a 10/02/2017. <http://www.arthrohealth.com.au/unicompartmental-knee-replacement/>.
- ASF. 1993. *Handbook on the investment casting process*. American Foundrymen's Society.
- Asgar, K. e F. A. Peyton. 1961. "Effect of microstructure on the physical properties of cobalt-base alloys". *J Dent Res* no. 40:63-72.
- ASM. 1992. *ASM Handbook Volume 13 - Corrosion*. ASM International.
- B. Braun. 2016. "Arthritis". Acedido a 08/02/2017. <https://www.soactivesofast.com/knee/conditions>.
- Band, Tim J. 2009. "Materials and Metallurgy". Em *Modern Hip Resurfacing*, editado por Derek J. W. McMinn, 43-63. London: Springer London. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-84800-088-9_2.
- Barreto, Rúben T. F. 2011. "Evolução Técnica em Artroplastia Total do Joelho", Faculdade de Medicina da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- Bedolla, Gil, Hernandez Juarez, Unzueta Perez, Sanchez Garcia, Solis Mercado e Rodriguez Hernandez. 2009. "Influence of heat treatments on mechanical properties of a biocompatibility alloy ASTM F75". *Revista Mexicana de Física*.
- Bellefontaine, G. 2010. *The Corrosion of CoCrMo Alloys for Biomedical Applications*. University of Birmingham, School of Metallurgy and Materials.
- Brand, R. A. 2011. "Biographical sketch: John Caffey, MD (1895-1978)". *Clin Orthop Relat Res* no. 469 (3):753-4.
- Caudillo, M., M. Herrera-Trejo, M. R. Castro, E. Ramírez, C. R. González e J. I. Juárez. 2002. "On carbide dissolution in an as-cast ASTM F-75 alloy". *Journal of Biomedical Materials Research* no. 59 (2):378-385. <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.10001>.
- Cawley, J., J. E. P. Metcalf, A. H. Jones, T. J. Band e D. S. Skupien. 2003. "A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty". *Wear* no. 255 (7):999-1006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164803000462>.
- CES EduPack. 2016. Granta Design.
- Chen, Qizhi e George A. Thouas. 2015. "Metallic implant biomaterials". *Materials Science and Engineering: R: Reports* no. 87:1-57. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X14001077>.
- Clemow, A. J. e B. L. Daniell. 1979. "Solution treatment behavior of Co-Cr-Mo alloy". *J Biomed Mater Res* no. 13 (2):265-79.
- Davis, J. R. 2003. *Handbook of Materials for Medical Devices*. ASM International.
- Devine, T. M. e J. Wulff. 1975. "Cast vs. wrought cobalt-chromium surgical implant alloys". *J Biomed Mater Res* no. 9 (2):151-67.
- Disegi, John A., Richard L. Kennedy e Robert Pilliar. 1999. Cobalt-base alloys for biomedical applications. editado por John A. Disegi, Richard L. Kennedy e Robert Pilliar. W. Conshocken, PA :: ASTM.

- Donachie, Matthew J. e Stephen J. Donachie. 2002. *Superalloys - A Technical Guide (2nd Edition)*. ASM International.
- FARM, The Foundation for the Advancement in Research in Medicine. 2016. "Types of Total Knee Implants". Acedido a 11/02/2017. <https://bonesmart.org/knee/types-of-total-knee-implants/>.
- Félix, Rui Manuel Carvalho. 2008. "Desenvolvimento do Fabrico de Próteses por Fundição de Precisão à Medida do Paciente", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- Ferreira, José Carvalho. 1999. *Tecnologia da Fundição*. 2 ed. Fundação Calouste Gulbeikian.
- Freels, M., PeterK Liaw, L. Jiang e D. L. Klarstrom. 2006. "Cobalt Alloys and Composites". Em *Advanced Structural Materials*, 187-224. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420017465.ch8>.
- Freese, Howard L., Michael G. Volas e J. Randolph Wood. 2001. "Metallurgy and Technological Properties of Titanium and Titanium Alloys". Em *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, 25-51. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4_3.
- Ghazvinizadeh, H., M. Meratian, A. Kermanpur, M. H. Fathi e H. Minouei. 2011. "Effect of mold preheating on the microstructure of the investment cast ASTM F-75 implant alloy". *International Journal of Engineering Transactions A: Basics* no. 24 (1):49-53.
- Giacchi, J. V., O. Fornaro e H. Palacio. 2012. "Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys". *Materials Characterization* no. 68:49-57. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580312000630>.
- Giacchi, J. V., C. N. Morando, O. Fornaro e H. A. Palacio. 2011. "Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys". *Materials Characterization* no. 62 (1):53-61. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580310002962>.
- Gulisija, Zvonko, Aleksandra Pataric e Marija Mihalovic. 2015. "Co-Mo-Cr alloys for dentistry obtained by vacuum precise casting".
- Hamelynck, Karel. 2012. "The History of Total Knee Replacement". Acedido a 09/02/2017. http://mechanical.mines.edu/courses/megn536/Project/Literature/2012_Hamelynck_history_of_TKR.pdf.
- Hanawa, T. 2010. "1 - Overview of metals and applications A2 - Niinomi, Mitsuo". Em *Metals for Biomedical Devices*, 3-24. Woodhead Publishing. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845694340500012>.
- Hatten, Brian. 2016. "The Total Knee Replacement Prosthesis". Acedido a 09/02/2017. <https://www.mykneeguide.com/the-knee/the-knee-prosthesis>.
- Hench, Larry L. e Julian R. Jones. 2005. *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. Woodhead Publishing.
- Kilner, T., R. M. Pilliar, G. C. Weatherly e C. Allibert. 1982. "Phase identification and incipient melting in a cast Co–Cr surgical implant alloy". *J Biomed Mater Res* no. 16 (1):63-79.
- Lee, Sang-Hak, Eiji Takahashi, Naoyuki Nomura e Akihiko Chiba. 2005. "Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ni- and C-Free Co–Cr–Mo Alloys for Medical Applications". *MATERIALS TRANSACTIONS* no. 46 (8):1790-1793.
- Leite, João Miguel Castro. 2014. "Desenvolvimento da Metodologia de Projeto e Fabrico de Próteses Articulares", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- Liao, Y., R. Pourzal, P. Stemmer, M. A. Wimmer, J. J. Jacobs, A. Fischer e L. D. Marks. 2012. "New insights into hard phases of CoCrMo metal-on-metal hip replacements". *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* no. 12:39-49. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616112000938>.
- Lorenz, M., M. Semlitsch, B. Panic, H. Weber e H. G. Willert. 1978. "Fatigue Strength of Cobalt-Base Alloys with High Corrosion Resistance for Artificial Hip Joints". *Engineering in*

- Medicine* no. 7 (4):241-250.
http://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1243/EMED_JOUR_1978_007_061_02.
- Marques, João Manuel Martins. 2012. "Reabilitação funcional dos doentes submetidos a prótese total do joelho: revisão sistemática da literatura", Escola Superior de Saúde de Viseu, Instituto Politécnico de Viseu.
- Marti, A. 2000. "Cobalt-base alloys used in bone surgery". *Injury* no. 31 Suppl 4:18-21.
- Murray, David G. 1991. "History of Total Knee Replacement". Em *Total Knee Replacement*, editado por Richard S. Laskin, 3-15. London: Springer London. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-1825-1_1.
- Pilliar, Robert M. 2009. "Metallic Biomaterials". Em *Biomedical Materials*, editado por Roger Narayan, 41-81. Boston, MA: Springer US. http://dx.doi.org/10.1007/978-0-387-84872-3_2.
- Pires, Ana Luíza R., Andréa C. K. Bierhalz e Ângela M. Moraes. 2015. "BIOMATERIAIS: TIPOS, APLICAÇÕES E MERCADO". *Química Nova* no. 38:957-971.
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000700957&nrm=iso.
- Podrez, M., K. Haimann, W. Dudziński e M. Morawska-Sołtysik. 2010. "Characteristic of intermetallic phases in cast dental CoCrMo alloy". *Foundry Engineering* no. 10 (3/2010):51-56.
- PPCP. 2017. "The Investment Casting Process". Acedido a 13/03/2017. <http://ppcpinc.com/ppcp-process/>.
- Ranawat, A. S. e C. S. Ranawat. 2012. "The history of total knee arthroplasty". Em *The Knee Joint: Surgical Techniques and Strategies*, 699-707. Paris: Springer Paris.
http://dx.doi.org/10.1007/978-2-287-99353-4_63.
- Rico, María Sampere. 2015. "Articulaciones del Cuerpo Humano". Acedido a 08/02/2017.
<https://tusintoma.com/articulaciones-del-cuerpo-humano/>.
- Rocha, Bruno Adão da Silva. 2010. "Desenvolvimento do processo de produção de próteses em ligas de Titânio", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Universidade do Porto.
- Sousa, João. 2012. "Artroplastia Unicompartmental do Joelho: porquê o preconceito?", Faculdade de Medicina do Porto, Universidade do Porto.
- Taylor, R. N. J. e R. B. Waterhouse. 1986. "The metallography of a cobalt-based implant alloy after solution treatment and ageing". *Journal of Materials Science* no. 21 (6):1990-1996.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00547938>.
- Teoh, S.H. 2004. *Engineering Materials for Biomedical Applications*. World Scientific Pub.
- Wittenauer, Rachel, Lily Smith e Kamal Aden. 2013. "Osteoarthritis". Acedido a 07/02/2017.
http://www.who.int/medicines/areas/priority_medicines/BP6_12Osteo.pdf.

ANEXOS

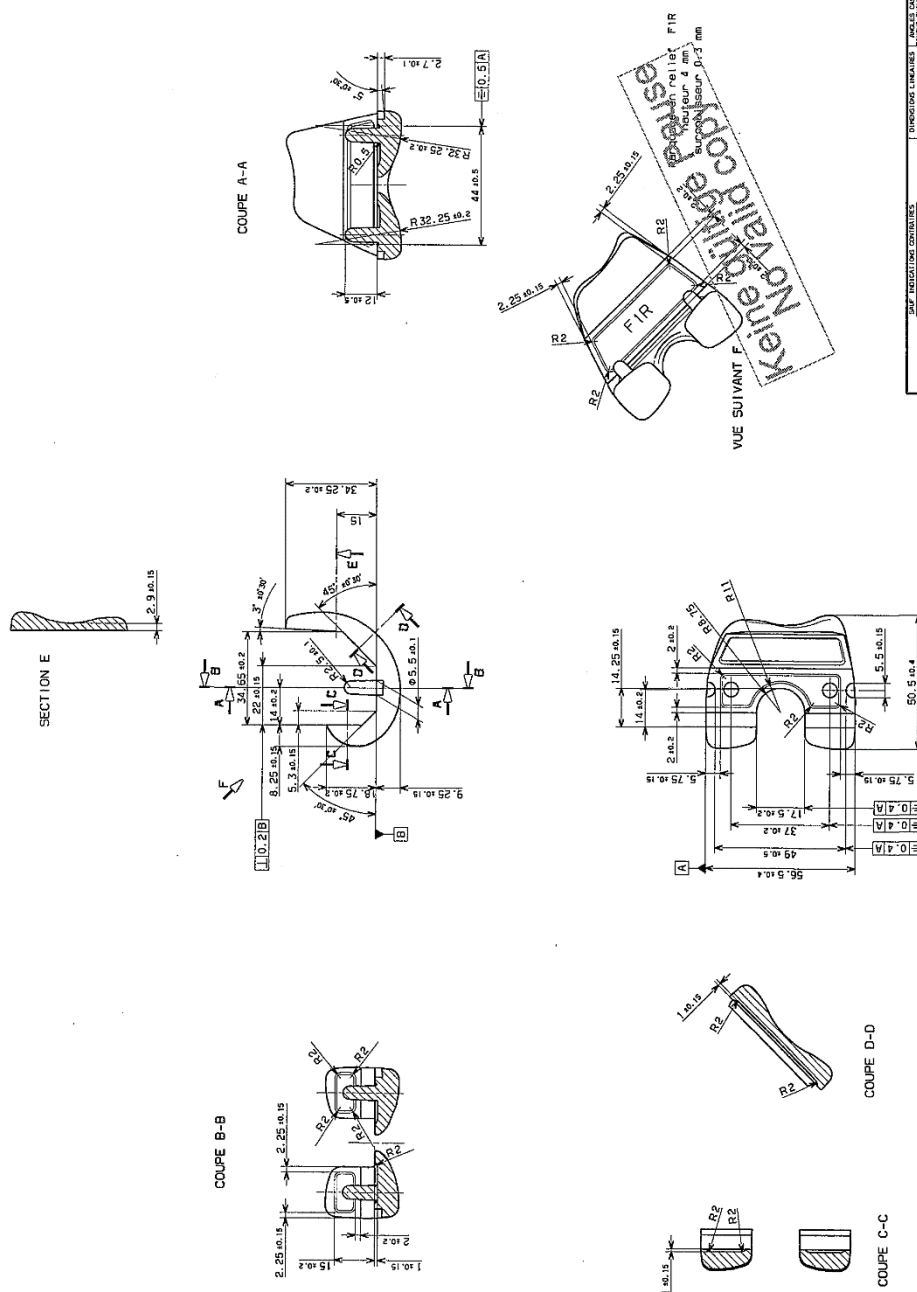
- **Anexo A** – Desenho de definição do componente femoral das próteses de joelho
- **Anexo B** – Desenho de definição do componente tibial das próteses de joelho
- **Anexo C** – Norma ISO 5832 (Implants for surgery - Metallic materials) Parte 4: Cobalt-chromium-molybdenum casting alloy
- **Anexo D** – Resultados da análise química por espectrometria, das amostras da matéria prima
- **Anexo E** – Critério de aceitação para peças da AESCULAP®
- **Anexo F** – Norma DIN 50125 – Maquinagem de Provetes do tipo B
- **Anexo G** – Ensaios de calorimetria de varrimento diferencial

Anexo A

Desenho de definição do componente femoral
das próteses de joelho

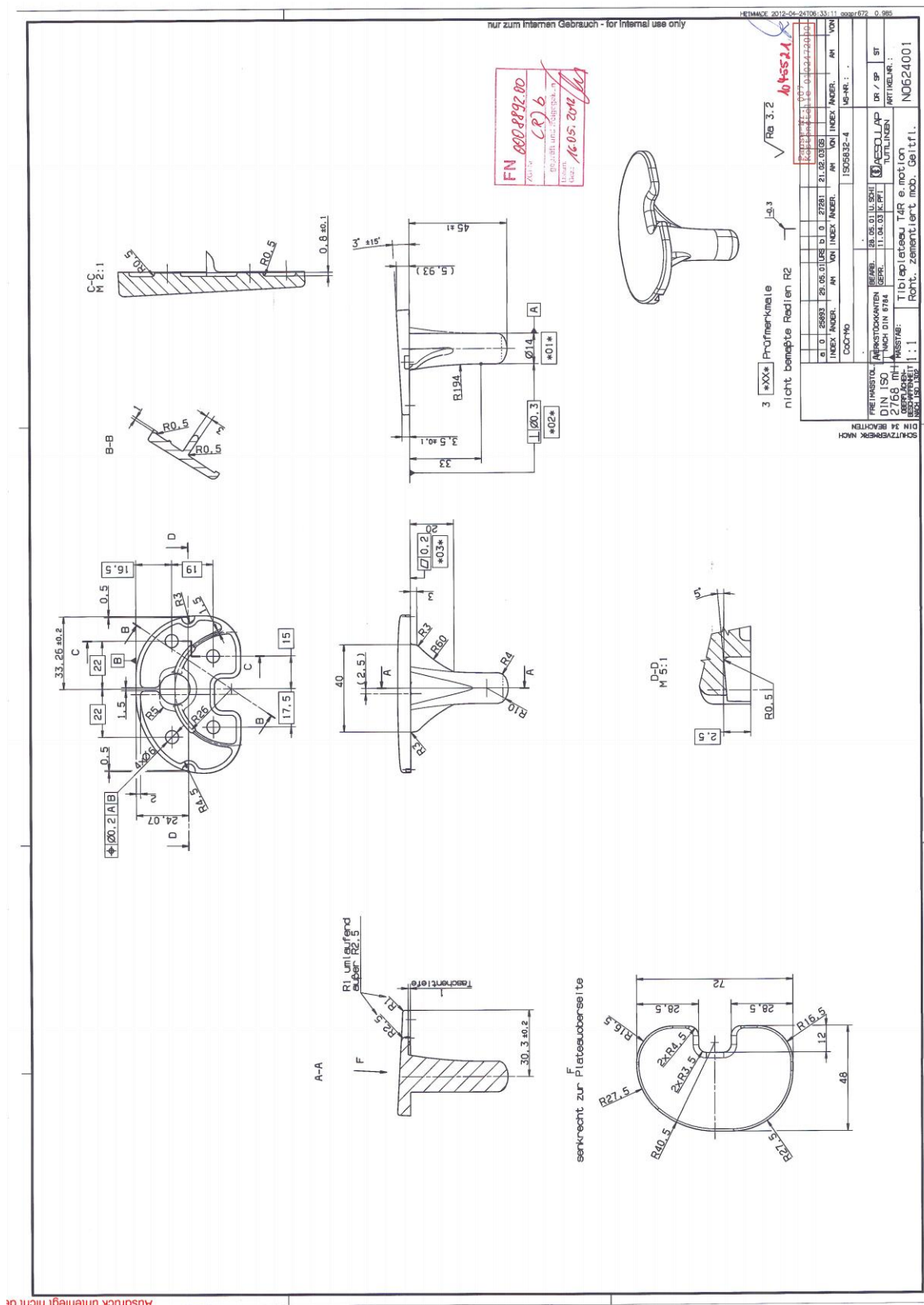
nur zum internen Gebrauch - for internal use only

WERNGEDE 2013-09-04T11:50:06 aagpr026 0.478

[illegible]

Anexo B

Desenho de definição do componente tibial das
próteses de joelho



Anexo C

Norma ISO 5832 (Implants for surgery - Metallic materials) Parte 4: Cobalt-chromium-molybdenum casting alloy

Part 4:
Cobalt-chromium-molybdenum casting alloy

1 Scope

This part of ISO 5832 specifies the characteristics of, and corresponding test methods for, cobalt-chromium-molybdenum casting alloy for use in the manufacture of surgical implants.

NOTE The mechanical properties of a sample obtained from a finished product made of this alloy might not necessarily comply with the specifications given in this part of ISO 5832.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 6892-1, *Metallic materials — Tensile testing — Part 1: Method of test at room temperature*

3 Chemical composition

The heat analysis of a representative sample of the alloy when determined in accordance with [Clause 5](#) shall comply with the chemical composition specified in [Table 1](#).

Requirements for the major and minor elemental constituents for cobalt-chromium-molybdenum casting alloy are listed in [Table 1](#).

Table 1 — Chemical composition

Element	Compositional limits % (m/m)
Chromium	26,5 to 30,0
Molybdenum	4,5 to 7,0
Nickel	1,0 max.
Iron	1,0 max.
Carbon	0,35 max.
Manganese	1,0 max.
Silicon	1,0 max.
Cobalt	Balance

4 Mechanical properties

The tensile properties of the alloy, when tested in accordance with [Clause 5](#), shall comply with the specified values in [Table 2](#).

Table 2 — Mechanical properties

Tensile strength R_m min. MPa	Proof stress of non-proportional elongation $R_{p0,2}$ min. MPa	Percentage elongation after fracture ^a A min.
665	450	8
^a Gauge length = $5,65 \sqrt{S_0}$ mm or 50 mm, where S_0 is the original cross-sectional area, in square millimetres.		

Should any of the test pieces not meet the specified requirements, or should they break outside the gauge limits, two further test pieces representative of the same batch shall be tested in the same manner. The alloy shall be deemed to comply only if both additional test pieces meet the specified requirements.

However, the manufacturer can re-heat treat the material and resubmit it for testing in accordance with this part of ISO 5832. In this case, all parts should be heat-treated in the same fashion.

5 Test methods

The test methods used in determining compliance with this part of ISO 5832 shall be those given in [Table 3](#).

Representative test pieces for the determination of mechanical properties shall be prepared in accordance with ISO 6892-1.

Table 3 — Test methods

Parameter	Relevant clause	Test method
Chemical composition	3	Recognized analytical procedures (International Standards where these exist)
Mechanical properties	4	
— Tensile strength		ISO 6892-1
— Proof stress of non-proportional elongation		ISO 6892-1
— Percentage elongation		ISO 6892-1

Anexo D

Resultados da análise química por espectrometria, das amostras da matéria prima



Amostr. Zoltern C60

Sample Result Name	Type	Measure Date Time	Recirculation Date Time	Origin	Method Name	Method Version	Operator Name	Correction Type	Type Corr Sample Name
Amostr. C60 Zoltern	Unknown	07/01/2017 15:31:10	07/01/2017 11:26:03	Measured	Co-Cr-P			None	
Check Type	Check Status	Grade Verification Name			Grade Verification Similarity			Grade Search Name	
None	Not Used								
Sample Name		Sample Number		Sample Weight		Sample Size		Grade Search Similarity	

Elements Conc.

Meas.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe	W
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	0.189	0.875	0.758	<0.00100	<0.00050	29.77	0.219	6.71	0.104	0.0303
2	0.192	0.875	0.761	<0.00100	<0.00050	29.75	0.115	6.68	0.102	0.0297
3	0.189	0.872	0.759	<0.00100	<0.00050	29.82	0.111	6.72	0.104	0.0296
<x>	0.190	0.874	0.759	<0.00100	<0.00050	29.78	0.148	6.70	0.103	0.0299

Meas.	V	Al	Cu	Nb	Sn	Ta	Ti	B	Pb	La
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	<0.00100	0.0422	0.0151	0.0370	<0.00100	<0.0400	0.0892	0.0051	0.0150	0.0063
2	<0.00100	0.0417	0.0078	0.0369	<0.00100	<0.0400	0.0883	0.0039	0.0151	0.0063
3	<0.00100	0.0424	0.0075	0.0371	<0.00100	<0.0400	0.0894	0.0053	0.0149	0.0062
<x>	<0.00100	0.0421	0.0101	0.0370	<0.00100	<0.0400	0.0890	0.0048	0.0150	0.0063

Meas.	Co
	%
1	61.1
2	61.3
3	61.2
<x>	61.2

Anexo E

Critério de aceitação para peças da AESCULAP®

ZOLLERN

**INSTRUÇÃO DE TRABALHO
WORK INSTRUCTION**

**IT
006-11**

**CrITÉrios de aceitação para peças da AESCULAP
Acceptance criteria for AESCULAP parts**

CrITÉrios de aceitação de acordo com as normas do cliente "AESCULAP AG 1045521" (2009-06-26);
Acceptance criteria's according with the costumers specification "AESCULAP AG 1045521" (2009-06-26)

Inspeção visual / visual inspection:

Todas as peças têm de ser inspecionadas de acordo com a seguinte tabela;

Não é permitido a reparação por soldadura nas zonas marcadas com "A";

São aceites até 4 defeitos por peça, que distem entre si até 15mm, onde a máxima profundidade e diâmetro de soldadura é menor que 1,5mm e 8mm respetivamente.

All castings shall be subjected to a visual inspection, according to the next table.

Critical areas with marking "A" are prohibited for welding.

Up to four single spot defects positioned at least 15mm apart are accepted per part where the maximum depth and diameter of the welding spots are less than 1,5mm and 8mm respectively.

Tipo de defeito (1) Defect type (1)	Tamanho máximo (2) do defeito Maximum dimension (2) of the defect	Distância máxima Maximum distance mm	Nº máx. defeitos (3) por 25x25mm de área de controlo Max. Counts (3) per 25x25mm of control area						
			A	B	C	D	E	F	G
Positivos / positivos (3,4) - Linear / linear (5) - Pontos / spike	> 0,15		0	1	1	2	2	3	4
	0,25 < X < 0,5	1	0	2	3	4	6	1	1
	0,5 < X < 1,0	2	0	1	2	3	4	0	1
Negativos / Negatives - Linear / Linear (6) - Poros / Pores	0,1 prof / deep	-	0	1	1	2	2	0	4
	0,25 - 0,5	1	0	2	3	4	6	0	1
	> 0,5 - 1,0	2	0	1	2	3	4	0	1
	> 1,0 - 1,5	3	0	0	1	2	3	0	0
	> 1,5 - 2,0	4	0	0	0	1	2	0	0
Inclusões / Inclusions	> 2,0 - 3,0	6	0	0	0	0	1	0	0
	0,25 - 0,5	1	0	2	3	4	6	0	0
	> 0,5 - 1,0	2	0	1	2	3	4	0	0
	> 1,0 - 1,5	3	0	0	1	2	3	0	0
	> 1,5 - 2,0	4	0	0	0	1	2	0	0
Grupo / Group (7) (Porosidade / porosity, inclusões / inclusions)	> 2,0 - 3,0	6	0	0	0	0	1	0	0
	< 2,0	3	0	0	2	3	6	0	0
	> 2,0 - 4,0	6	0	0	1	2	3	0	0
	> 4,0 - 6,0	10	0	0	0	1	2	0	0

- 1) Fissuras e juntas mal-ligado com rácio maior que 3:1 não são aceites;
- 2) Defeitos e sinais <0,25mm não são consideráveis;
- 3) Nas zonas maquinadas não existe limite de numero de defeitos, desde que desapareçam após maquinagem;
- 4) Excessos até 0,5mm são aceites em zonas que vão ser sujeitas a maquinagem;
- 5) Linhas positivas das peças em cera;
- 6) Linhas de fluxo das peças em cera;
- 7) Um grupo de defeito consiste num conjunto de 2 ou mais defeitos, que têm menos que o dobro da distância do maior defeito. A máxima dimensão do grupo consiste no maior diâmetro em que todos os defeitos estão inseridos;
- 1) Cracks and cold-welds with an aspect ratio greater than 3:1 are not acceptable;
- 2) Defects and signs <0,25mm are not considered;
- 3) On machined surfaces there is no limitation in numbers as far as they are completely removed by machining;
- 4) Filler ends up to 0,5mm height are accepted on surfaces for machining;
- 5) Splitting lines from the wax dye;
- 6) Low lines from the wax model;
- 7) A defect group consists of two or more single defects which have less than twice the distance of the largest defect. The maximum

Pag. 1/2

ELABORADO: Bruno Alves

APROVADO: Rui Felix

DATA: 07/11/2016

REVISÃO: 00

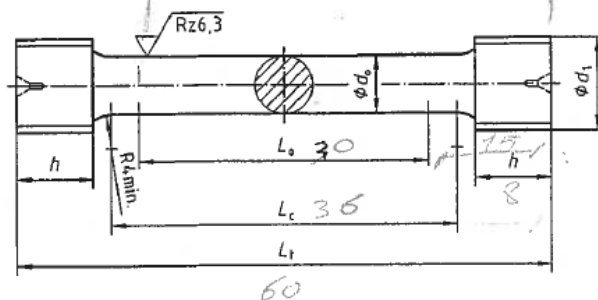
ZOLLERN

Anexo F

Norma DIN 50125 – Maquinagem de Provetes do
tipo B

DIN 50125:2004-01

4.3 Zugprobe Form B



Legende

d_0	Probendurchmesser	L_0	Anfangsmesslänge ($L_0 = 5 d_0$)
d_1	Metrisches ISO-Gewinde	L_c	Versuchslänge ($L_c \geq L_0 + d_0$)
h	Kopfhöhe	L_t	Gesamtlänge

Bild 2 — Rundprobe mit Gewinde-Köpfen, Form B

Bezeichnung einer Zugprobe Form B mit Probendurchmesser $d_0 = 14$ mm und Anfangsmesslänge $L_0 = 70$ mm:

Zugprobe DIN 50125 – B 14 × 70

Tabelle 3 — Beispiele für Maße von Zugproben Form B

Maße in Millimeter

d_0	L_0	d_1	h min.	L_c min.	L_t min.
4	20	M 6	6	24	40
5	25	M 8	7	30	50
6	30	M10	8	36	60
8	40	M12	10	48	75
10	50	M16	12	60	90
12	60	M18	15	72	110
14	70	M20	17	84	125
16	80	M24	20	96	145
18	90	M27	22	108	160
20	100	M30	24	120	175
25	125	M33	30	150	220

Bugate

Anexo G

Ensaio de calorimetria de varrimento diferencial

