

 M 2019

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA LIGA CoCrMo (ASTM F-75) PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS

GONÇALO MATOS GORITO
AUTOR

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO REALIZADA NO ÂMBITO DO MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LAURA RIBEIRO
ORIENTADORA
PROFESSORA DOUTORA NO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS



CANDIDATO	GONÇALO MATOS GORITO	CÓDIGO	201402967
TÍTULO	ESTUDO DO TRATAMENTO TÉRMICO DE UMA LIGA COCRMO (ASTM F-75) PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS		
DATA	19 DE JULHO DE 2019		
LOCAL	FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO		

JÚRI

PRESIDENTE	FERNANDO JORGE MENDES MONTEIRO	DEMM/FEUP
ARGUENTE	FERNANDO JORGE LINO ALVES	DEMM/FEUP
ORIENTADOR	LAURA MARIA MELO RIBEIRO	DEMM/FEUP
ORIENTADOR	JOÃO FERREIRA	ZOLLERN & COMANDITA

“If you let failure become a stopping point, then it remains failure. If you can get up and carry on, it becomes a lesson.”

-Darrel Lee

Resumo

Na presente dissertação analisam-se diferentes ligas metálicas utilizadas na fabricação de implantes ortopédicos, evidenciando as ligas de cobalto-crômio-molibdênio, mais precisamente a liga ASTM F-75. Esta liga é fortemente afetada pela variação da composição química e dos parâmetros de fundição, pelo que, na condição *as-cast*, apresenta valores de alongamento inferiores ao limite mínimo especificado de 8% pela norma ASTM F-75.

Para aplicações biomédicas, é muito importante que os implantes estejam isentos de defeitos e que cumpram as normas estabelecidas pela comunidade médica e pelo cliente, com vista a garantir o seu bom desempenho. De forma a evitar a sua falha antecipada, a liga ASTM F-75 é submetida a tratamentos térmicos e/ou termomecânicos com o objetivo de homogeneizar a estrutura, aliviar tensões internas, reduzir ou eliminar a porosidade e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas.

Neste trabalho, foi estudado o tratamento de solubilização da liga ASTM F-75, tendo sido definidas diferentes condições, nomeadamente temperatura e estágio de solubilização, e analisados os seus efeitos na microestrutura, designadamente na dissolução de carbonetos e nas propriedades mecânicas.

Foi possível constatar que, o aumento do tempo e/ou da temperatura de solubilização, permite obter microestruturas mais homogêneas com dissolução parcial dos carbonetos. Adicionalmente, foi possível verificar a dissolução quase completa de carbonetos para temperaturas de 1210 e 1250 °C, para estágios de 4 e 8 horas. A utilização de temperaturas mais baixas (1170 °C), não permite a dissolução dos carbonetos massivos (*blocky*) nas fronteiras de grão, prejudiciais para as propriedades da liga.

Relativamente às propriedades mecânicas, foi possível verificar que o alongamento é significativamente afetado com o tratamento de solubilização, atingindo valores superiores a 17% para estágios de 4 horas e superiores a 25% para estágios de 8 horas a temperaturas elevadas. Existe, ainda, uma melhoria na resistência mecânica com a realização do tratamento de solubilização. Em contrapartida, o limite elástico mantém-se idêntico à situação *as-cast*, independentemente das condições de solubilização.

Palavras-chave

Liga biomédica CoCrMo; Implantes ortopédicos; Tratamento térmico; ASTM F-75; HIP.

Abstract

In this dissertation, different metallic alloys used in the manufacture of orthopaedic implants were analysed, evidencing the cobalt-chromium-molybdenum alloys, more precisely the ASTM F-75 alloy. This alloy is strongly affected by the variation of the chemical composition and casting parameters. Therefore, in the as-cast condition, it presents values of elongation below the specified minimum limit of 8% by the ASTM F-75 standard.

For biomedical applications, it is very important that the implants are free from defects and that they meet the standards established by the medical community and the client, to ensure their good performance. In order to avoid premature failure, the ASTM F-75 alloy is subjected to heat and/or thermomechanical treatments with the aim of homogenizing the structure, alleviating internal stresses, reducing or eliminating porosity and, consequently, improving mechanical properties.

In this work, the solution treatment of the ASTM F-75 alloy was studied, with different conditions, namely temperature and solution stage, and its effects on the microstructure, specifically the dissolution of carbides and the mechanical properties.

It was possible to verify that the increase of the time and/or the solution temperature allows the homogenization of the microstructure, with dissolution of the carbides. In addition, it was possible to verify the almost complete dissolution of carbides at temperatures of 1210 and 1250 °C, for stages of 4 and 8 hours. The use of lower temperatures (1170 °C) doesn't permit the dissolution of blocky carbides at the grain boundaries, which are detrimental to the properties of the alloy.

Regarding the mechanical properties, it was possible to verify that the elongation is significantly affected with the solution treatment, reaching values higher than 17% for 4 hour stages and over 25% for 8 hour stages at higher temperatures. Additionally, there is an improvement in the mechanical resistance with the solution treatment, and, on the other hand, the elastic limit remains similar as the as-cast condition, independently of the solution conditions.

Key-words

Biomedical CoCrMo alloy; Orthopaedic implants; Heat treatments; ASTM F-75; HIP.

Agradecimentos

À Professora Laura Ribeiro, pela dedicação, empenho, sentido crítico e conselhos transmitidos, que em muito me ajudaram na realização da dissertação.

À empresa Zollern & Comandita e ao Eng. João Ferreira, pela oportunidade de realizar um estágio curricular, possibilitando o contacto com o mundo empresarial.

A todos os profissionais da empresa, pela simpatia e disponibilidade, em particular à equipa do laboratório.

Ao basquetebol e à minha equipa, por ser o refúgio, onde sempre me pude abstrair do mundo envolvente.

Aos meus amigos e colegas de curso que me acompanharam ao longo deste percurso, pelo companheirismo, força e apoio nos bons e maus momentos.

Por fim, não posso deixar de agradecer à minha família por todo o apoio que me deram durante os últimos 5 anos e durante a realização deste trabalho, que simboliza o término desta etapa. Sem o apoio dos meus pais, nada disto seria possível. Pela paciência, conselhos e incentivos, dedico este documento a vocês.

O meu humilde agradecimento!

Índice

Resumo	IV
Palavras-chave	IV
Abstract	V
Key-words.....	V
Agradecimentos.....	VI
Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XII
Abreviaturas e Símbolos	XIII
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento e objetivos do projeto.....	1
1.2. Zollern & Comandita Portugal	2
1.3. Estrutura da Dissertação	2
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Implantes ortopédicos para aplicações biomédicas.....	3
2.1.1. Ligas de cobalto e cromo	4
2.1.1.1. Liga ASTM F-75	5
2.2. Transformação alotrópica do cobalto.....	6
2.3. Influência dos elementos de liga na microestrutura e propriedades das ligas CoCrMo	7
2.4. Microestrutura <i>as-cast</i> da liga ASTM F-75	8
2.4.1. Carbonetos.....	9
2.4.2. Fases intermetálicas.....	10
2.4.3. Constituintes lamelares eutéticos e eutectóides	10
2.5. Tratamentos Térmicos de ligas de CoCrMo	11
2.5.1. Tratamento térmico de solubilização.....	11
2.5.2. Potenciais problemas no tratamento de solubilização	15

2.5.3.	Solubilização e envelhecimento da liga ASTM F-75	16
2.5.4.	Prensagem isostática a quente (HIP) e solubilização	17
2.5.4.1.	Controlo de porosidade por tomografia de raios-X.....	20
3.	Procedimento Experimental	21
3.1.	Especificação dos tratamentos térmicos	21
3.1.1.	Tratamento de Solubilização.....	21
3.1.2.	Prensagem isostática a quente (HIP).....	24
3.2.	Preparação metalográfica	25
3.3.	Caracterização microestrutural.....	26
3.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	28
3.5.	Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC).....	28
3.6.	Caracterização Mecânica	28
4.	Apresentação e Discussão de Resultados	30
4.1.	Transformações de fase da liga ASTM F-75.....	30
4.1.	Prensagem isostática a quente (HIP).....	30
4.2.	Caracterização microestrutural.....	32
4.2.1.	Condição <i>as-cast</i>	32
4.2.2.	Análise da influência do estágio de solubilização na microestrutura	36
4.2.3.	Análise da influência da temperatura de solubilização na microestrutura	39
4.2.4.	Arrancamento de carbonetos durante o polimento.....	44
4.3.	Caracterização mecânica	46
5.	Conclusões.....	53
6.	Trabalhos futuros	54
	Referências Bibliográficas	55
	Anexo A	61
	Anexo B	62
	Anexo C	67

Anexo D 68

Lista de Figuras

Figura 1- Imagem em microscopia ótica revelando a presença de microrechupes na liga ASTM F-75 [23]. 6

Figura 2- Diagrama de equilíbrio binário Co-Cr [18]. 6

Figura 3- Microestruturas e principais constituintes presentes no estado bruto de fundição da liga ASTM F-75, com recurso a microscopia ótica e microscopia eletrónica de transmissão e de varrimento. [23, 39]. 9

Figura 4- Carbonetos *blocky* na microestrutura *as-cast* da liga ASTM F-75 [40, 48]. 10

Figura 5- Constituintes lamelares na microestrutura no estado bruto de fundição da liga ASTM F-75 [49]. 11

Figura 6- Microestruturas da liga ASTM F-75 após solubilização a 1175, 1250 e 1275 °C durante 0,5 e 2 horas, respetivamente. Adaptado de [57]. 13

Figura 7- Microestrutura antes e após tratamento de solubilização a 1220 °C durante 1 hora a baixa pressão gasosa e arrefecimento em água [58]. 14

Figura 8- Alteração da morfologia de carbonetos passando de lamelar para globular, com recurso a microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento (SEM), respectivamente [42]. 14

Figura 9- Morfologia de carbonetos *starlike* após tratamento térmico a 1300°C [41]. 15

Figura 10- Microestrutura após envelhecimento a 815 °C durante 4 horas, depois de um estágio de 1h a 1220 °C, exibindo carbonetos esferoidais [35]. 16

Figura 11- Esferoidização de carbonetos acompanhada pela transformação $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ [38]. 17

Figura 12- Microestrutura da liga ASTM F-75 em microscopia ótica; a) condição *as-cast* e b) Após HIP e solubilização com precipitados globulares [70]. 18

Figura 13- Pormenor da microestrutura da liga ASTM F-75 em SEM; a) condições *as-cast* e b) Após HIP e solubilização [70]. 18

Figura 14- Precipitados e microporosidade da liga ASTM F-75 no estado *as-cast* [70]. ... 19

Figura 15- Cacho e posicionamento das peças. 21

Figura 16- Forno de mufla do DEMM utilizado para a realização dos tratamentos térmicos. 22

Figura 17- Método de fixação das amostras e dos provetes.....	22
Figura 18- Disposição da carga nos cestos para tratamento térmico.	23
Figura 19- Ciclo térmico do tratamento realizado a 1210 ± 3 °C.	23
Figura 20- Plano de corte especificado pelo cliente.	25
Figura 21- Definição das 4 zonas para caracterização.	25
Figura 22- Procedimento utilizado para a quantificação de precipitados presentes na microestrutura.....	26
Figura 23- Funcionalidade do microscópio ótico Nikon Eclipse LV 150, que permite agrupar várias imagens consecutivas.	27
Figura 24- Imagens obtidas com a lupa <i>Nikon SMZ</i>	27
Figura 25- Procedimento utilizado para a medição do tamanho de grão.	28
Figura 26- Geometria dos provetes de tração.....	29
Figura 27- Exemplo de radioscopia realizada num provete, verificando a sua sanidade interna.	29
Figura 28- Curva DSC da liga ASTM F-75.	30
Figura 29- Imagens de tomografia computadorizada dos implantes femorais realizada no Catim Braga.	31
Figura 30- Imagens de tomografia computadorizada dos implantes femorais realizada na empresa NM3D Ibérica.....	31
Figura 31- Microestruturas da amostra em condições <i>as-cast</i> : a) Zona 1; b) Zona 2; c) Zona 3; d) Zona 4;	32
Figura 32- Espectro da análise EDS da matriz de Co- α	33
Figura 33- Microestruturas SEM para condições <i>as-cast</i> revelando a presença de precipitados massivos e distribuídos aleatoriamente na matriz.....	33
Figura 34- Análise SEM e EDS dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ presentes na microestrutura para condições <i>as-cast</i>	34
Figura 35- Óxidos de silício em amostras no estado <i>as-cast</i> , observados em SEM e espectro da análise EDS.	35
Figura 36- Microestrutura característica das zonas 1 e 2, constituída por grãos alongados.	36
Figura 37- Microestruturas após solubilização a 1170 °C com estágios de 2, 4 e 8 horas.	36
Figura 38- Percentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1170 °C.....	37

Figura 39- Microestruturas após solubilização a 1210 °C para estágios de 2, 4 e 8 horas.	37
Figura 40- Percentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1210 °C.....	38
Figura 41- Microestruturas após solubilização a 1250 ± 6 °C para estágios de 2, 4 e 8 horas.	38
Figura 42- Percentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1250 °C.....	39
Figura 43- Percentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 2 horas.....	39
Figura 44- Percentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 4 horas.....	40
Figura 45- Percentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 8 horas.....	40
Figura 46- Carbonetos massivos na fronteira de grão das amostras tratadas termicamente a 1170 °C, com microscopia ótica e SEM.	41
Figura 47- Análise SEM e EDS dos carbonetos após tratamento de solubilização a 1170 e 1210 °C.....	42
Figura 48- Análise SEM e EDS das partículas escuras e da matriz de Co- α após solubilização a 1170, 1210 e 1250 °C.	43
Figura 49- Tamanho de grão da matriz de Co- α em função da temperatura de solubilização.	44
Figura 50- Fator de forma dos grãos da matriz de Co- α em função da temperatura de solubilização.	44
Figura 51- Microcavidades localizadas na continuidade dos carbonetos.	45
Figura 52- a) Imagem SEM de microcavidades; Figura b) Pormenor de uma cavidade em modo de elétrons secundários; c) Pormenor de uma cavidade em modo de elétrons retrodifundidos; d) a f) Análise EDS.	45
Figura 53- Resistência mecânica após solubilização a 1170 °C.	47
Figura 54- Alongamento após solubilização a 1170 °C.	47
Figura 55- Dureza Vickers após solubilização a 1170 °C.	47
Figura 56- Resistência mecânica após solubilização a 1210 °C.	48
Figura 57- Alongamento após solubilização a 1210 °C.	48
Figura 58- Dureza Vickers após solubilização a 1210 °C.	49

Figura 59- Resistência mecânica após solubilização a 1250 °C.	49
Figura 60- Alongamento após solubilização a 1250 °C.	50
Figura 61- Dureza Vickers após solubilização a 1250 °C.	50
Figura 62- Estado superficial dos provetes de tração após solubilização a 1250 ± 6 °C...	51
Figura 63- Alongamento em função da temperatura de solubilização para estágios de 2, 4 e 8 horas.	51
Figura 64- Alongamento em função da temperatura de solubilização para 4 horas de estágio.	52
Figura 65- Cronograma definido para o planeamento da Dissertação.	61
Figura 66- Tarefas definidas para a caracterização das amostras para cada condição de tratamento realizado.	61
Figura 67- Análise SEM e EDS dos constituintes microestruturais da liga ASTM F-75.	66
Figura 68- Gráficos de tração dos provetes analisados.	70

Lista de Tabelas

Tabela 1- Propriedades mecânicas de biomateriais metálicos mais utilizados [13].....	4
Tabela 2- Composição química da liga ASTM F-75, conforme a norma ISO 5832-4 [20]....	5
Tabela 3- Valores mínimos das propriedades mecânicas especificadas na norma ISO 5832-4 [20].	5
Tabela 4- Tabela-resumo das condições de solubilização aplicados na ASTM F-75.	12
Tabela 5- Propriedades mecânicas da liga ASTM F-75 para diferentes condições de tratamento térmico. Adaptado de [72].	19
Tabela 6- Referência das peças analisadas.	21
Tabela 7- Tabela-resumo das condições de solubilização utilizadas.	24
Tabela 8- Dimensões dos provetes de tração.	29
Tabela 9- Quantificação, medição e fator de forma dos grãos de Co- α em função da zona da amostra analisada para condições <i>as-cast</i>	35
Tabela 10- Microdureza Vickers dos diferentes constituintes microestruturais da liga ASTM F-75.....	46
Tabela 11- Resumo das propriedades mecânicas para condições <i>as-cast</i> e tratamento térmico.	67

Abreviaturas e Símbolos

Ar	Árgon
C	Carbono
CFC	Cúbica de Faces Centradas
Co	Cobalto
CoCrMo	Cobalto-crômio-molibdênio
Co- α	Estrutura cúbica de faces centradas do cobalto
Co- ϵ	Estrutura hexagonal compacta do cobalto
Cr	Crômio
DSC	Calorimetria de Varrimento Diferencial
E	Módulo de Young
EDS	Espectrometria de Raio-X por dispersão de energia
Fe	Ferro
HC	Hexagonal Compacta
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i> (Prensagem isostática a quente)
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Azoto
Rm	Resistência mecânica
Rp0,2	Tensão limite proporcional de elasticidade
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
Si	Silício
TC	Tomografia Computorizada
TT	Tratamento térmico

1. Introdução

1.1. Enquadramento e objetivos do projeto

A presente Dissertação teve origem no tema apresentado pela empresa Zollern & Comandita: “Estudo do tratamento térmico de uma liga CoCrMo (ASTM F-75) para implantes ortopédicos”. Nos últimos anos, a Zollern tem vindo a apostar na fabricação de implantes ortopédicos, nomeadamente, implantes do fémur e da tíbia. Todavia, posteriormente à sua fabricação, são detetados defeitos que se traduzem no arrancamento de material durante as operações de polimento. Esta não conformidade do produto traduz-se num aumento significativo da taxa de refugo e, estudos recentes levados a cabo pela empresa, apontam para que, este arrancamento se deva à presença de fases indesejadas na microestrutura. Desta forma, surgiu a necessidade de estudar detalhadamente a microestrutura, procurando identificar as fases presentes e estabelecer a relação entre as condições de tratamento térmico e a respetiva formação.

Assim sendo, este trabalho teve como principais objetivos estudar os tratamentos térmicos recomendados para a liga ASTM F-75, aplicar os tratamentos térmicos com a finalidade de cumprir as especificações e os requisitos estabelecidos pelo cliente e, por fim, otimizar o processo de tratamento térmico, através da seleção dos parâmetros que permitam reduzir os custos associados à sua realização, utilizando como indicadores o gasto energético e o volume de gases consumido. Deste modo, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização das ligas CoCrMo aplicadas no fabrico de implantes ortopédicos, evidenciando a liga ASTM F-75;
- Estudo das condições de tratamento térmico da liga ASTM F-75;
- Estudo da precipitação de fases indesejadas;
- Estudo do efeito do estágio e da temperatura de solubilização na microestrutura e propriedades mecânicas da liga.
- Seleção e validação do tratamento térmico, garantido o cumprimento das especificações.
- Estudo da redução e/ou eliminação de porosidade com o tratamento termomecânico de prensagem isostática a quente (HIP).
- Otimizar o processo de tratamento térmico, definindo as condições que permitam reduzir os custos associados.

No anexo A, apresenta-se o cronograma do planeamento da dissertação, indicando a calendarização das atividades e as tarefas para a sua concretização.

1.2. Zollern & Comandita Portugal

A Zollern & Comandita, situada na Maia e fundada em 1991, é uma fundição de precisão por cera perdida. Produz peças para várias indústrias tais como automóvel, aeronáutica, energia, biomédica, máquinas e ferramentas, entre outras. São várias as ligas utilizadas no fabrico dos componentes, desde aços a superligas de níquel ou cobalto-crómio. A Zollern produz peças desde 1-2 gramas até 15 kg, desde pequenas séries (5 a 10 produtos por lote), a grandes séries (1000 a 100000 peças por lote) [1].

A empresa possui um setor de injeção de cera e colagem de cachos, um setor de revestimentos cerâmicos, um setor de fusão e vazamento atmosférico e outro em vácuo, diversas linhas de acabamentos, uma secção de tratamentos térmicos, um setor de maquinagem e um centro de ensaios destrutivos e não destrutivos, para controlo de qualidade [1, 2].

A estratégia da empresa é produzir produtos de qualidade, garantindo o cumprimento dos requisitos e proporcionando um serviço de excelência ao cliente. De realçar o seu grande empenho, não só no desenvolvimento tecnológico, como também humano [2].

1.3. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em seis capítulos, nomeadamente, introdução, revisão bibliográfica, procedimento experimental, apresentação e discussão de resultados e conclusões.

No primeiro capítulo estão as motivações da Zollern para o desenvolvimento do tratamento térmico da liga ASTM F-75 e definidos os objetivos específicos.

No segundo capítulo, correspondente à revisão bibliográfica, apresenta-se o resultado de um estudo bibliográfico realizado sobre as ligas de CoCrMo, evidenciando a liga ASTM F-75. Assim sendo, é referida a influência dos elementos de liga na microestrutura e propriedades mecânicas e apresentados vários estudos de diversos autores sobre o efeito das condições de tratamento térmico na microestrutura e propriedades mecânicas da liga.

O procedimento experimental reúne um conjunto de informação necessária para a compreensão dos resultados, referindo de que forma foram obtidos e demonstrando as várias etapas experimentais realizadas.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos. No quinto e no sexto capítulo, são referidas as principais conclusões deste trabalho e os trabalhos futuros.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Implantes ortopédicos para aplicações biomédicas

O joelho é a maior articulação do corpo e são necessários joelhos saudáveis para a realização da maioria das atividades do dia a dia do ser humano. O joelho é formado pela extremidade inferior do osso da coxa (fêmur), pela extremidade superior do osso da canela (tíbia) e pela rótula (patela). Normalmente, todos estes componentes trabalham em harmonia, mas doenças ou lesões podem quebrar essa harmonia, resultando em dor, fraqueza muscular e redução das funções [3, 4].

Desta forma, têm-se desenvolvido técnicas de reconstrução do corpo humano e biomateriais metálicos que, devido às suas propriedades mecânicas e químicas, permitem substituir tecidos duros [4, 5].

A seleção de biomateriais é um fator fundamental para o sucesso das próteses a longo prazo. Esta seleção depende das condições mecânicas, químicas e biológicas dos tecidos humanos em que o implante vai estar submetido. Para isso, a escolha depende da situação física e anatômica do paciente [6-8].

Os materiais utilizados no fabrico de próteses têm de cumprir uma série de requisitos para que possam garantir segurança, saúde e bem-estar do paciente, destacando-se a biocompatibilidade, a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste, a biofuncionalidade e a osseointegração. Para além disso, os materiais e os fabricantes de próteses têm que cumprir uma série de especificações, definidas em normas, para que a sua comercialização seja possível e que assegurem e conservem as propriedades mecânicas e físicas ao longo do tempo. As principais normas aplicadas são: ISO 13485:2016, ISO 14879:2000, ISO 7207:2007 Part 1 e Part 2, ISO 9583:1993 ISO 9584:1993 e ISO 5832-4:2014 [9-11].

Os materiais mais utilizados no fabrico de implantes biomédicos são biomateriais metálicos, destacando-se as ligas de titânio, ligas de cobalto-crómio e aços inoxidáveis, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e resistência à corrosão. Cada material apresenta vantagens e desvantagens e a escolha depende de vários fatores: custo, disponibilidade, propriedades mecânicas, biocompatibilidade, entre outros. A tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas dos biomateriais metálicos mais utilizados [12]. As ligas de titânio apresentam elevada biocompatibilidade e resistência à corrosão, devido à formação de uma camada passivada na superfície do material. Adicionalmente, apresentam elevada osseointegração, devido ao reduzido módulo de *Young* e densidade, diminuindo o efeito de *stress shielding*. Por outro lado, apresentam reduzidos valores de resistência ao desgaste. Relativamente aos aços inoxidáveis, estes apresentam boas propriedades mecânicas, destacando-se a elevada resistência à corrosão, são facilmente processados e economicamente vantajosos. Por último, as ligas à base de cobalto são extremamente resistentes ao desgaste e à corrosão, possibilitando a sua utilização por longos períodos de tempo [12, 13].

Tabela 1- Propriedades mecânicas de biomateriais metálicos mais utilizados no fabrico de implantes ortopédicos [13].

Ligas/Normas	Módulo de Young (GPa)	Resistência Mecânica (MPa)	Densidade (g/cm ³)
ASTM F-75	210-220	665-800	8,3
Aço AISI 316L	190-205	480-620	8,0
Ti6Al4V	113-115	900-1000	4,4
Osso	17-22	120-160	1,8

2.1.1. Ligas de cobalto e crómio

As ligas à base de cobalto são muito aplicadas em situações que exigem elevada resistência ao desgaste e à corrosão e destacam-se pela sua segurança e estabilidade. Adicionalmente, não são magnéticas e apresentam propriedades mecânicas e físicas que permitem a substituição de tecidos duros, por longos períodos de tempo [14].

O cobalto, quando presente em pequenas quantidades, é um elemento químico essencial para numerosos organismos, incluindo o ser humano. Por outro lado, o cobalto metálico em pó é tóxico e o isótopo Co-60 é radioativo, tornando a exposição à sua radiação cancerígena. Apesar da ingestão de Co-60 provocar a sua acumulação nos tecidos vivos, é rapidamente eliminado [15].

Contudo o cobalto, na forma de ligas Co-Cr, não apresenta riscos que possa por em causa a sua utilização em biomateriais devido à formação de uma camada espontânea de Cr₂O₃ na superfície da liga quando em contacto com o ar, tornando o material quimicamente inerte [15, 16].

Existem dois grupos de ligas Co-Cr que podem ser utilizados na fabricação de próteses, as ligas obtidas por fundição e as ligas de conformação mecânica (forjamento, laminagem, extrusão). A liga de fundição por cera perdida recomendada para aplicações biomédicas é a liga ASTM F-75 (Co28Cr6Mo), comercialmente designada por *Vitallium* ou *Stellite 21*. Por outro lado, as ligas indicadas para processamento por forjamento são as ligas ASTM F90 (Co20Cr15W10Ni), ASTM F799 (Co28Cr6Mo) e ASTM F562 (Co35Ni20Cr10Mo) [16, 17].

Ainda que o processo de forjamento permita obter valores de resistência mecânica superiores, a fundição por cera perdida revela-se, muitas vezes, o método preferencial no fabrico de implantes visto que, apesar de se obter um tamanho de grão superior e, conseqüentemente, menor valor de resistência mecânica, permite reduzir ou evitar etapas de maquinagem, consistindo num processo economicamente mais vantajoso [18, 19].

2.1.1.1. Liga ASTM F-75

A liga ASTM F-75 (Co₂₈Cr₆Mo) destaca-se na produção de próteses devido à sua elevada resistência à corrosão em fluidos fisiológicos do corpo humano. A norma desta liga especifica a composição química e as propriedades mecânicas (ver, tabela 2 e 3, respetivamente) [20, 21].

Tabela 2- Composição química da liga ASTM F-75, conforme a norma [20].

Elemento	Composição química % (m/m)
Crómio	27 a 30
Molibdénio	5 a 7
Níquel	Máx. 0,5
Ferro	Máx. 0,75
Carbono	Máx. 0,35
Manganês	Máx. 1,0
Silício	Máx. 1,0
Cobalto	Balanço

Tabela 3- Valores mínimos das propriedades mecânicas especificadas na norma ISO 5832-4 [20].

	Rp0,2 (MPa)	Resistência Mecânica (MPa)	Alongamento (%)
ASTM F-75	450	665	8

Na condição *as-cast*, esta liga apresenta uma grande variação nos valores das propriedades mecânicas, destacando-se o alongamento que, segundo a bibliografia, varia entre 3% e 12%, situando-se muitas das vezes abaixo do limite mínimo especificado de 8%. Alguns autores defendem que esta variação ocorre devido a alterações da composição química e de outros parâmetros do processo de fundição, podendo originar variações na microestrutura e dificuldade em controlar o tamanho de grão. Adicionalmente, as propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas com a presença de precipitados, designadamente carbonetos e fase sigma, nas fronteiras de grão e nas regiões interdendríticas, sendo que, quanto maior a fração volúmica destes precipitados, menor será o alongamento da liga [21, 22].

Por outro lado, as peças obtidas por fundição, podem apresentar defeitos, tais como porosidade, rechupes ou microrechupes, heterogeneidades químicas e tamanho de grão não uniforme, que devem ser minimizados através de um controlo rigoroso das etapas de moldação, fusão e vazamento. Destes defeitos, destaca-se a porosidade e o microrechupe

(ver figura 1), que afetam o alongamento da liga. Estas características inerentes do processo, são muito difíceis de eliminar e, a realização de do tratamento termomecânico de prensagem isostática a quente (HIP), permite melhorar as propriedades mecânicas através da redução e/ou eliminação da porosidade [22, 23].

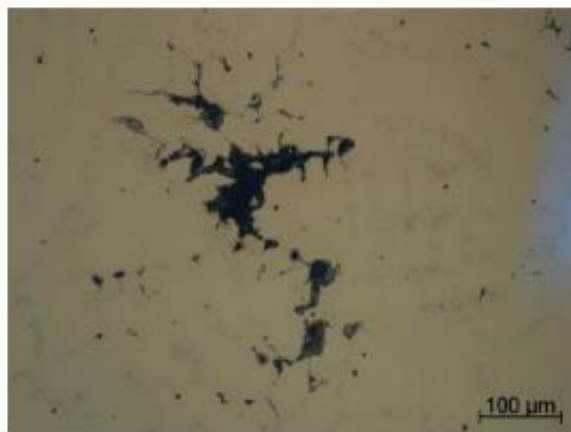


Figura 1- Imagem em microscopia ótica revelando a presença de microrechupes na liga ASTM F-75 [23].

2.2. Transformação alotrópica do cobalto

O cobalto apresenta alotropia, podendo assumir uma estrutura cúbica de faces centradas (Co- α) ou hexagonal compacta (Co- ϵ), de acordo com o diagrama de fases binário Co-Cr (ver figura 2). A solução sólida de crómio no Co- α é estável a temperaturas mais elevadas, podendo, no entanto, figurar à temperatura ambiente com arrefecimentos rápidos da liga a partir do domínio monofásico Co- α (têmpera). A solução sólida de crómio no Co- ϵ é estável a temperaturas mais baixas. Esta fase, designada martensite, proporciona elevada rigidez e resistência ao desgaste, mas alongamento reduzido e fratura frágil. Esta redução do alongamento deve-se ao número reduzido de sistemas de deslizamento das estruturas HC [23-26].

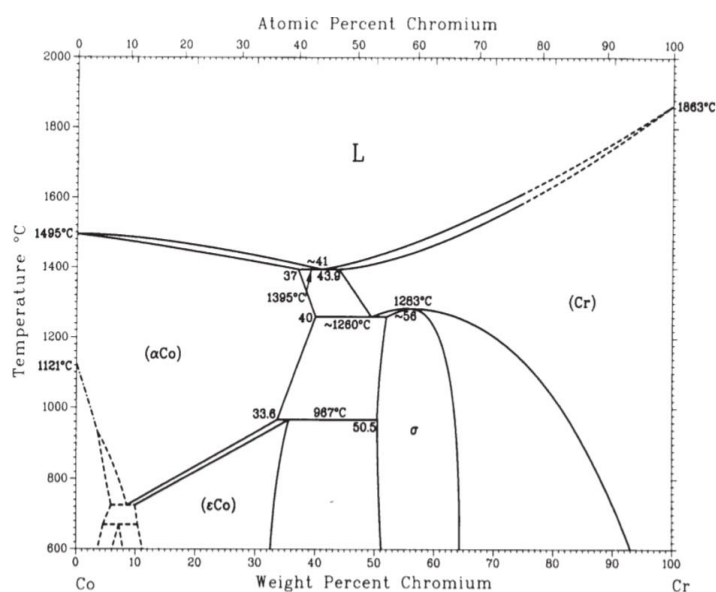


Figura 2- Diagrama de equilíbrio binário Co-Cr [18].

Por outro lado, a fase CFC apresenta valores de alongamento mais elevados, logo, muitos dos estudos realizados, têm como objetivo estudar as condições que permitam obter uma matriz de Co CFC à temperatura ambiente [27, 28].

A transformação alotrópica de Co- α (CFC) em Co- ϵ (HC), denominada transformação martensítica, ocorre a aproximadamente 390 °C, enquanto que a transformação inversa ocorre a aproximadamente 417 °C. De realçar que a transformação é completa durante o aquecimento da liga e incompleta durante o arrefecimento, permitindo a presença da fase CFC à temperatura ambiente como uma fase metaestável. Desta forma, existe uma variedade de microestruturas formadas, com diferentes proporções de fase CFC e HC, que dependem do processamento térmico da liga [29, 30].

Por fim, a transformação martensítica pode ser induzida de diferentes modos: sem ativação térmica (atérmica), isotermicamente ou por deformação plástica [30, 31].

2.3. Influência dos elementos de liga na microestrutura e propriedades das ligas CoCrMo

A microestrutura, as propriedades mecânicas e outras propriedades, como a biocompatibilidade, são afetadas pela composição química da liga.

Os elementos de liga controlam a temperatura de transformação alotrópica do cobalto, sendo que o crómio (Cr), o molibdénio (Mo) e o silício (Si) estabilizam a estrutura hexagonal compacta, enquanto que, elementos como o manganês (Mn), o ferro (Fe) e o azoto (N) estabilizam a estrutura cubica de faces centradas, melhorando o alongamento da liga [32, 33].

O Cr, Mo, Ni e C contribuem para o endurecimento por solução sólida. Acima do limite de solubilidade, o Cr contribui para o aumento da resistência ao desgaste e da resistência mecânica, devido à formação de carbonetos ricos em crómio ($M_{23}C_6$). Para além disso é o elemento que mais contribui para a resistência à corrosão e à oxidação, formando uma camada passivada de Cr_2O_3 , que permite aumentar o índice de biocompatibilidade [33, 34].

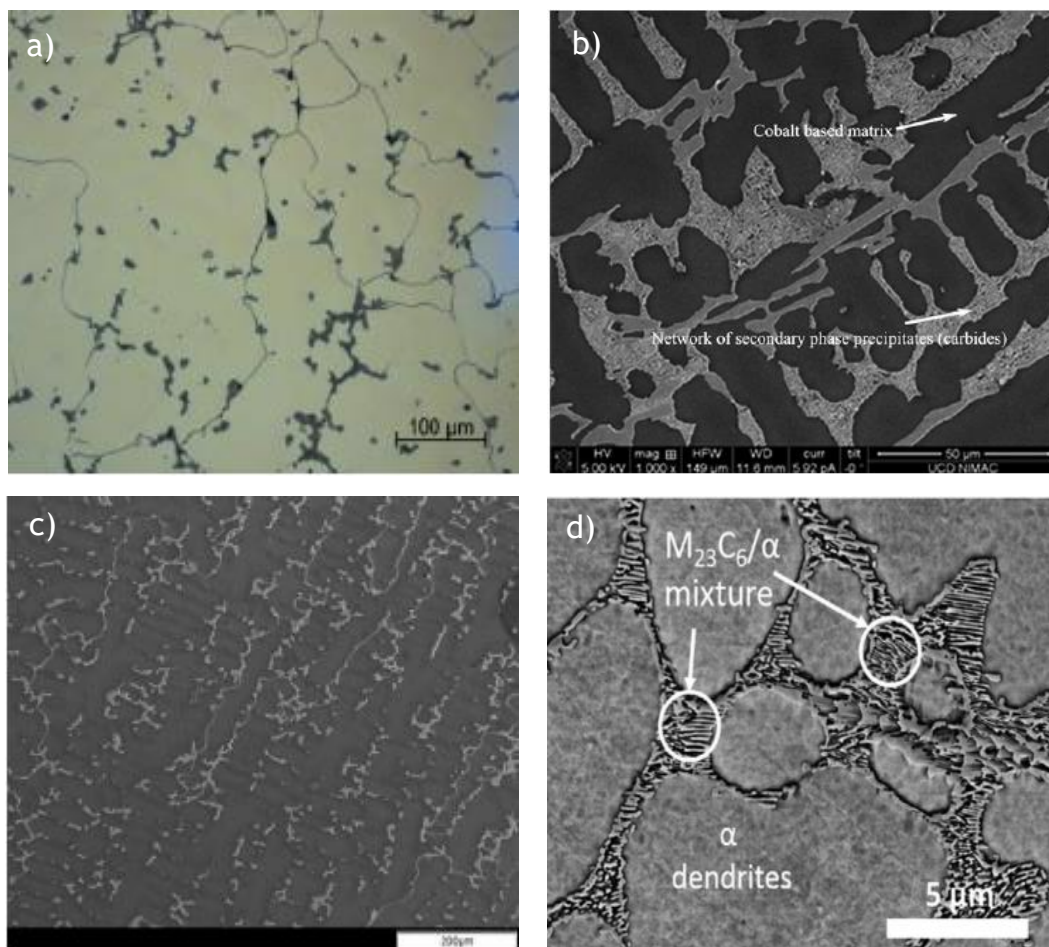
O Mo melhora a resistência à corrosão, principalmente em meios com halogéneos ou compostos halogenados. O níquel também melhora a resistência à corrosão, porém pode causar alergias e cancro no organismo vivo. Relativamente ao silício, este melhora a resistência ao desgaste, visto que apresenta um efeito lubrificante [33, 34].

O carbono, a partir de um determinado teor, forma carbonetos. A formação de carbonetos intragranulares aumenta a resistência mecânica, tração e desgaste, enquanto que a precipitação de carbonetos intergranulares, prejudica a resistência à fadiga e a ductilidade da liga [34, 35].

Dependendo do teor em carbono e dos elementos de liga presentes, existem diferentes fases e carbonetos que podem precipitar na matriz. Os processos de formação destas fases serão explicados no capítulo seguinte.

2.4. Microestrutura *as-cast* da liga ASTM F-75

A microestrutura *as-cast* da liga ASTM F-75 é constituída por uma matriz dendrítica CFC de cobalto e uma distribuição de precipitados com diferentes morfologias. Estes precipitados podem ser massivos ou lamelares e podem estar presentes nas zonas interdendríticas ou nas fronteiras de grão. Os precipitados mais comuns são carbonetos de crómio e molibdénio ($M_{23}C_6$), fase intermetálica sigma (σ) e constituintes lamelares, formados por finas camadas alternadas de carbonetos $M_{23}C_6$ e Co- α , carbonetos $M_{23}C_6$ e Co- ϵ , σ e Co- α ou σ e Co- ϵ . A figura 3 apresenta microestruturas e constituintes característicos desta liga. O tipo, a morfologia e o mecanismo de formação destes precipitados depende das condições de solidificação e arrefecimento [17, 21-23, 35-38].



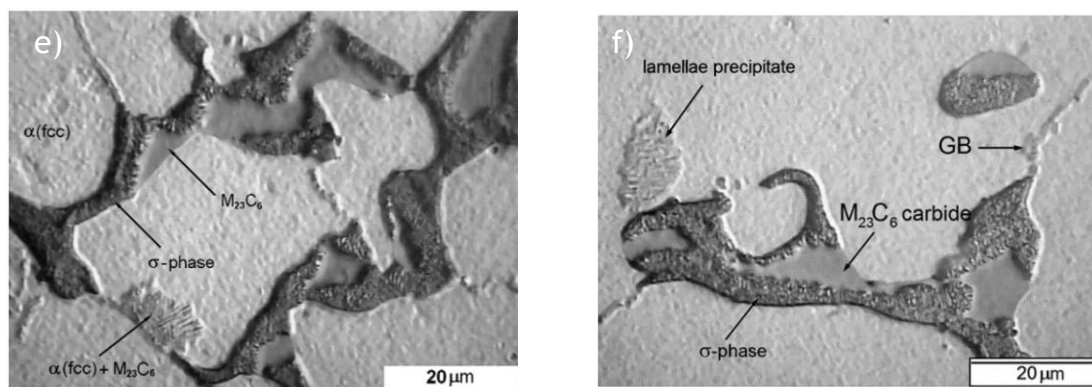


Figura 3- Microestruturas e principais constituintes presentes no estado bruto de fundição da liga ASTM F-75, com recurso a microscopia ótica e microscopia eletrónica de transmissão e de varrimento. [23, 39].

2.4.1. Carbonetos

Nas ligas à base de cobalto é possível precipitar carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, M_6C , M_7C_3 e M_3C_2 , onde M representa os metais (Cr, Co ou Mo) e C o carbono. Os carbonetos variam em tipo, tamanho, distribuição e morfologia, dependendo da composição química da liga e dos parâmetros de fusão e vazamento [40].

Os carbonetos $M_{23}C_6$ são os mais comuns devido ao elevado teor de crómio da liga, apresentam uma estrutura cúbica e a sua precipitação é favorecida entre 760 °C e 820 °C, dependendo da composição química da liga. Os restantes elementos, nomeadamente o Mo, podem formar carbonetos do tipo M_6C que apresentam uma estrutura cúbica, surgem entre os 820 °C e os 980 °C, sendo, segundo alguns autores, mais estáveis do que os referidos anteriormente ($M_{23}C_6$) [33, 39, 41-43].

Os carbonetos M_7C_3 formam-se tipicamente em ligas com baixo teor de crómio, logo, é improvável que precipitem nesta liga. Contudo, caso precipitem, são facilmente dissolvidos com tratamentos térmicos de solubilização [33, 44].

A precipitação de carbonetos constitui o principal mecanismo de endurecimento da liga ASTM F-75, sendo também responsável pela diminuição do alongamento. Os carbonetos intragranulares melhoram a resistência mecânica (tração e ao desgaste), caso precipitem finamente dispersos na matriz, promovendo o seu endurecimento ao constituir obstáculos à movimentação das deslocações. Os carbonetos intergranulares inibem ou retardam o deslizamento das fronteiras de grão, prejudicando a ductilidade da liga. Para além disso, os carbonetos permitem fixar elementos de liga que poderiam formar fases instáveis em serviço [33, 40, 45, 46].

Quando presentes em quantidades exageradas e dimensões grosseiras, os carbonetos denominam-se massivos ou *blocky* e fragilizam o material (ver figura 4) [40, 46, 47].

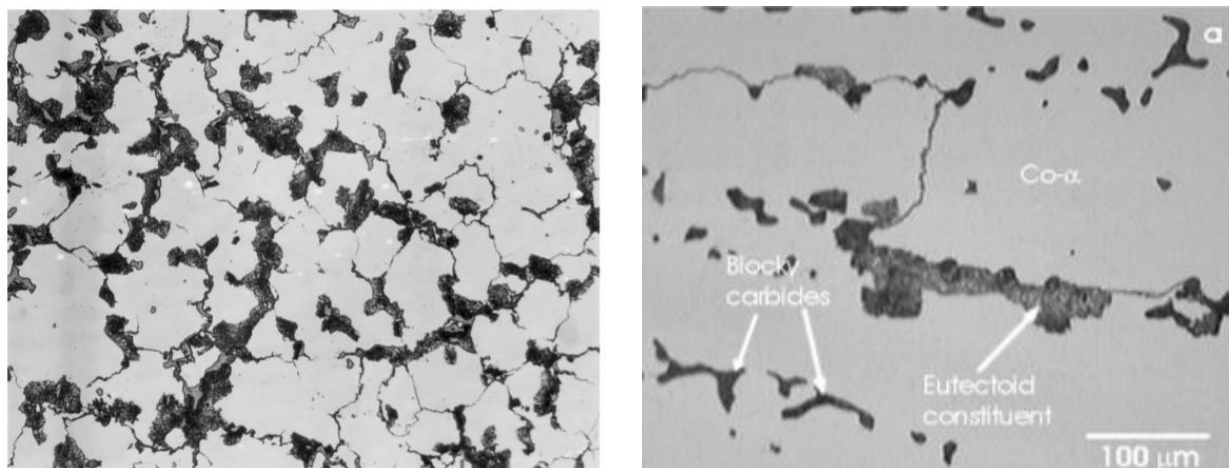


Figura 4- Carbonetos *blocky* na microestrutura *as-cast* da liga ASTM F-75 [40, 48].

2.4.2. Fases intermetálicas

A fase intermetálica mais frequente é a fase σ que surge nas zonas interdentríticas e nas fronteiras de grão. Esta fase apresenta elevados teores de crómio e molibdénio, é frágil, isomorfa e a sua estrutura é tetragonal. Esta fase coexiste tanto com a fase CFC como com a fase HC do cobalto, formando constituintes lamelares. Partículas isoladas de σ também podem precipitar ao longo das fronteiras de grão [21, 33, 39].

O efeito da fase σ na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga ASTM F-75 são escassas na literatura. É referido que partículas isoladas de fase σ podem diminuir a ductilidade e a tensão de cedência, uma vez que constituem locais preferenciais para a formação e crescimento das fissuras [37, 39, 44].

Alguns autores defendem a existência de um composto intermetálico X com estrutura cúbica e que prejudica a resistência à corrosão da liga, visto que contém elevados teores de crómio e molibdénio, empobrecendo a matriz adjacente destes elementos (depleção de crómio) [49].

2.4.3. Constituintes lamelares eutéticos e eutectóides

Alguns autores [33, 39, 45, 49] identificaram constituintes lamelares, formados por finas camadas alternadas de carbonetos $M_{23}C_6$ e Co- α , carbonetos $M_{23}C_6$ e Co- ϵ , σ e Co- α ou σ e Co- ϵ (ver figura 5).

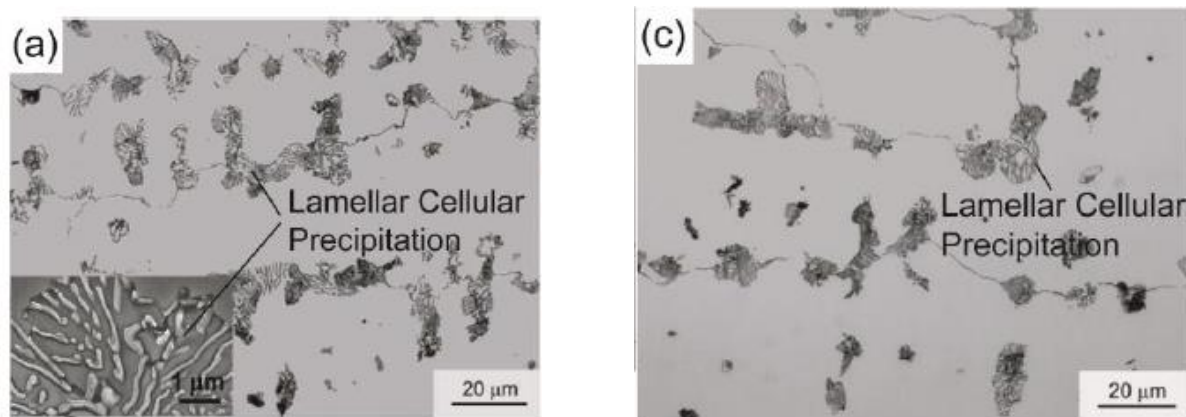


Figura 5- Constituintes lamelares na microestrutura no estado bruto de fundição da liga ASTM F-75 [49].

2.5. Tratamentos Térmicos de ligas de CoCrMo

Com o objetivo de homogeneizar a estrutura, aliviar tensões internas, reduzir ou eliminar a porosidade e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas, as ligas Co-Cr-Mo são submetidas a tratamentos térmicos e/ou termomecânicos. Tal, tem motivado o estudo do efeito das condições de tratamento térmico na microestrutura e propriedades mecânicas destas ligas. Os principais tratamentos térmicos aplicados são: solubilização, solubilização e envelhecimento e prensagem isostática a quente (HIP - *Hot Isostatic Pressing*) seguida de solubilização [50, 51].

2.5.1. Tratamento térmico de solubilização

O tratamento térmico de solubilização consiste em aquecer o material a uma temperatura suficientemente elevada do domínio monofásico de Co- α , que permita a dissolução das fases indesejadas, designadamente a fase sigma e carbonetos de crómio e molibdénio. A escolha da temperatura do tratamento térmico é também determinada pelo ponto de fusão das fases interdendríticas e carbonetos presentes [52, 53].

As propriedades mecânicas da liga estão diretamente relacionadas com a dissolução de carbonetos, a fração de volume de fase α e fase ϵ , o tamanho de grão e a quantidade de falhas existentes, como deslocações e falhas de empilhamento. Como referido anteriormente, a fase ϵ limita o movimento das deslocações, sendo que quando maior a sua fração de volume, maior será a densidade de falhas de empilhamento, impedindo a deformação e aumentando a rigidez. Em alternativa, a elevadas temperaturas, a fração de volume da fase α aumenta. Pelo facto da fase α ser mais dúctil que a fase ϵ , os valores de alongamento aumentam com a realização do tratamento térmico seguidos de arrefecimentos rápidos, que evitam a transformação martensítica, resultando num aumento na fração de volume de fase α à temperatura ambiente [54, 55].

Os valores de temperatura relatados na literatura apresentam alguma variação e o sucesso de todo o processo depende da sua seleção. Neste tópico serão abordados vários trabalhos publicados sobre o processamento térmico de ligas Co-Cr-Mo, em particular da liga ASTM F-75, que analisam a influência do tempo e da temperatura de solubilização na dissolução de fases indesejadas, nomeadamente carbonetos e fase σ . A tabela 4 resume as condições de tratamento de solubilização investigadas por diferentes autores, apresentando os principais efeitos na sua microestrutura.

Tabela 4- Tabela-resumo das condições de solubilização aplicados na ASTM F-75.

	Temperatura	Estágio	Efeito na microestrutura
[56]	750, 900, 1050 e 1150 °C	6 horas	Reduzida percentagem de carbonetos dissolvidos e crescimento ao longo da fronteira de grão.
[57]	1175 °C	0,5 e 2 horas	Reduzida percentagem de carbonetos $M_{23}C_6$ dissolvidos.
[38]	1215 °C	24-48 horas	Dissolução quase completa de carbonetos e desaparecimento das dendrites de Co.
[42,58]	1220 °C	1-2 hora	Dissolução parcial de carbonetos, distribuídos homogeneamente na matriz.
[59]	1225 °C	4 horas	Dissolução quase completa de carbonetos.
[23]	1230 °C	1 horas	Dissolução parcial de carbonetos, distribuídos homogeneamente com tamanho entre os 7 μm e os 15 μm .
[35]	1230 °C	3 horas	Dissolução quase completa de carbonetos e desaparecimento das dendrites de cobalto,
[47,57]	1250 °C	1 e 2 horas	resultando uma microestrutura homogénea sobressaturada em crómio e molibdénio.
[54]	1260 °C	1-2 hora	
[57]	1275 °C	2 horas	Formação de carbonetos <i>star-shaped</i> .
[48]	1300 °C	1 hora	

Na bibliografia, é referido que, durante o tratamento térmico de solubilização, os constituintes lamelares e a fase σ dissolvem-se rapidamente, visto que a estrutura lamelar favorece a difusão dos elementos carborígenos (Cr e Mo) na matriz, enquanto que, os carbonetos massivos (*blocky*) dissolvem-se mais lentamente [38, 53].

Tratamentos de solubilização durante 6 horas a 750, 900, 1050 e 1150 °C com arrefecimento dentro do forno até aos 300 °C, não permitem dissolver uma grande

percentagem de carbonetos presentes em condições *as-cast*, ocorrendo crescimento dos precipitados ao longo da fronteira de grão [56].

Alguns autores [57] estudaram o tratamento de solubilização a 1175, 1250 e 1275 °C durante 0,5 e 2 horas e a figura 6 apresenta as microestruturas obtidas. Segundo estes autores, a taxa de dissolução pode ser afetada pelas fases presentes em condições *as-cast*, verificando a dissolução completa de carbonetos para condições de 1250 °C e estágios de 2 horas. Adicionalmente, referem a existência de duas morfologias distintas denominadas *star-shaped* e *blocky*. Os carbonetos *blocky* podem estar presentes isoladamente ou sob a forma lamelar, com camadas alternadas de carbonetos $M_{23}C_6$ e $Co-\alpha$ [57].

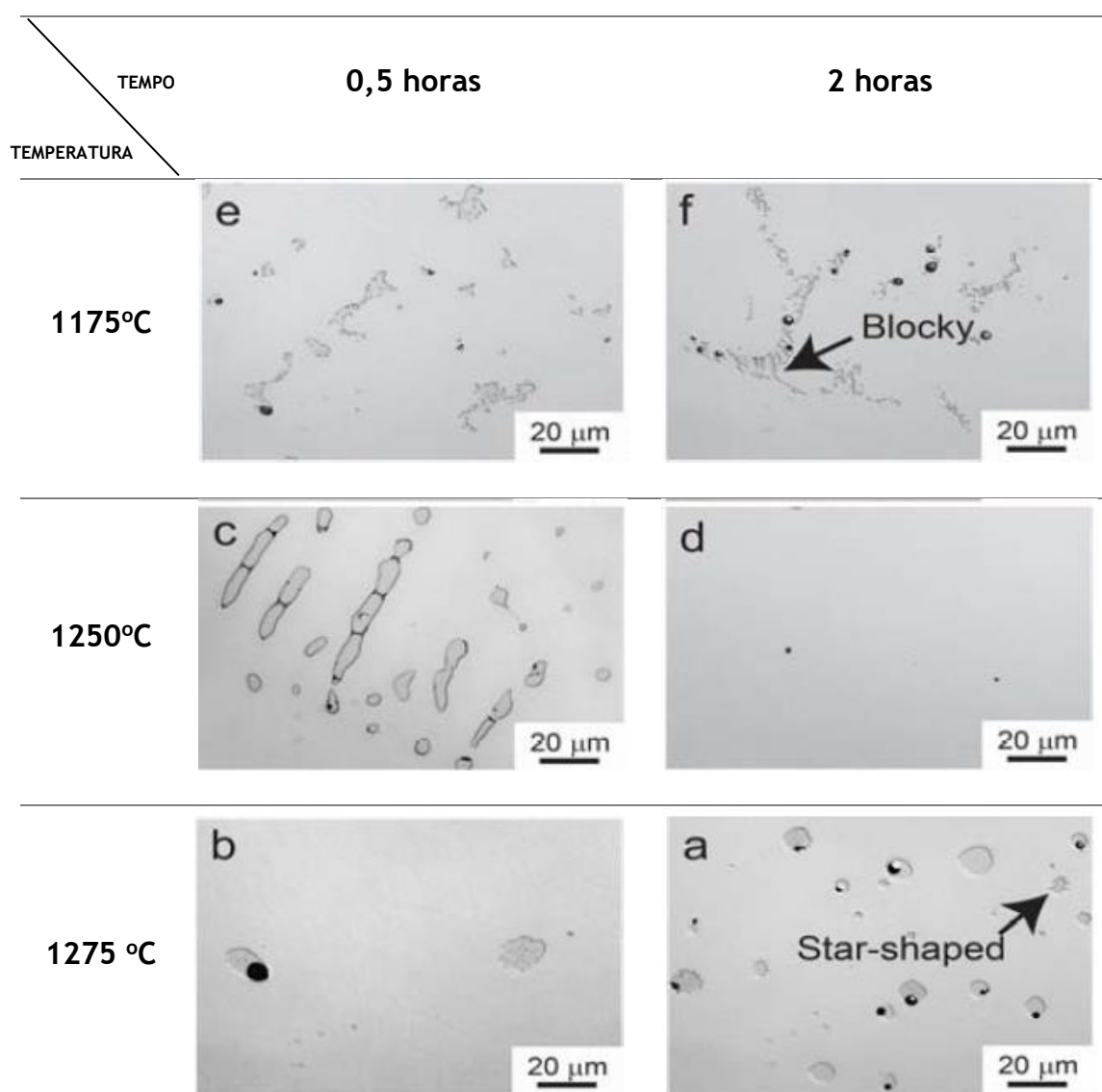


Figura 6- Microestruturas da liga ASTM F-75 após solubilização a 1175, 1250 e 1275 °C durante 0,5 e 2 horas, respectivamente. Adaptado de [57].

A figura 7 apresenta o tratamento de solubilização a 1220 °C durante 1-2 hora, a baixa pressão gasosa e com arrefecimento em água, analisado por diferentes autores [42, 58]. Estes concluíram que ocorre dissolução parcial de carbonetos $M_{23}C_6$, distribuídos homogeneamente numa matriz de Co- α , visto que os parâmetros utilizados não fornecem condições suficientes para a difusão completa dos elementos de liga (Cr e Mo) na matriz. Ainda assim, referem que a dissolução completa não é totalmente benéfica para as propriedades mecânicas da liga. Por outro lado, defendem que existe uma alteração na morfologia dos carbonetos, passando de lamelar para globular (apresentada na figura 8), que permite melhorar os valores de resistência mecânica, tensão de cedência e alongamento.

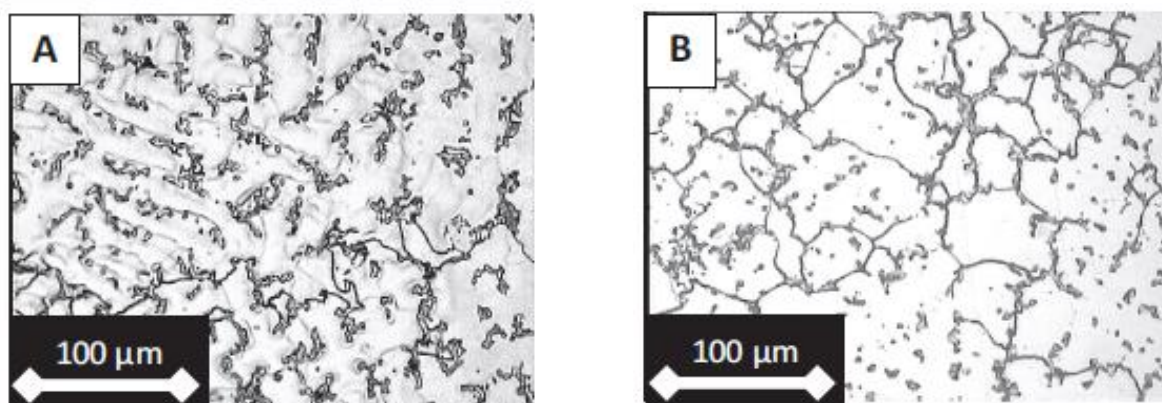


Figura 7- Microestrutura antes e após tratamento de solubilização a 1220 °C durante 1 hora a baixa pressão gasosa e arrefecimento em água [58].

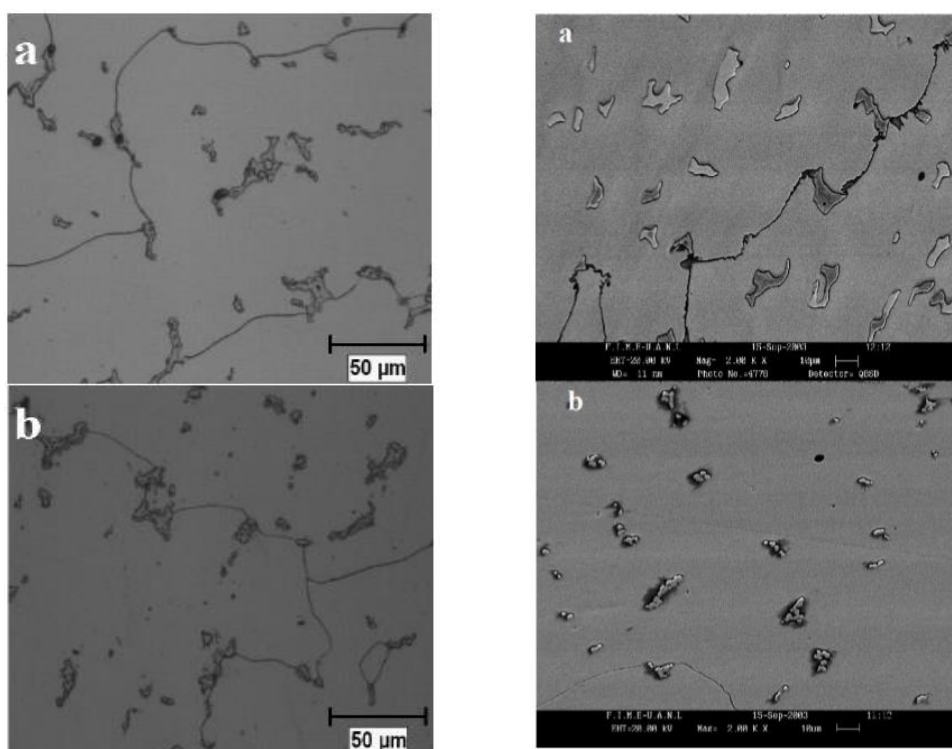


Figura 8- Alteração da morfologia de carbonetos passando de lamelar para globular, comr recurso a microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento (SEM), respectivamente [42].

Outros autores [23, 59] realizaram um tratamento térmico de solubilização a 1225 °C durante 4 horas, com um pré-aquecimento durante 4 horas a 815 °C e arrefecimento em água salgada gelada. O pré-aquecimento teve como objetivo homogeneizar a temperatura das amostras e aumentar o tamanho e a percentagem em volume dos precipitados intragranulares, nomeadamente carbonetos e fase σ . O estágio a 1225 °C permite a dissolução destes precipitados e o arrefecimento rápido produz uma elevada densidade de falhas de empilhamento. Os carbonetos apresentam uma distribuição homogênea na matriz de Co- α , com tamanho entre os 7 μm e os 15 μm , melhorando o alongamento da liga.

Diferentes autores apresentam condições de tratamento térmico de solubilização díspares, necessárias para a dissolução quase completa de carbonetos e desaparecimento das dendrites de cobalto, resultando uma microestrutura homogênea sobressaturada em crómio e molibdénio. Tal, ocorre para temperaturas de 1215 °C durante estágios longos (24-48 horas) [38], 1230 °C durante 3 horas [35], 1250 °C e 1260 °C durante 2 horas [47, 54] e ainda para 1300 °C durante 1 hora [48], seguidos de arrefecimentos rápidos, nomeadamente têmpera em água.

Em suma, todos os autores defendem que a realização de tratamentos de solubilização permite, indubitavelmente, melhorar os valores de alongamento e de resistência mecânica da liga, que podem ser otimizados com a eliminação da porosidade.

2.5.2. Potenciais problemas no tratamento de solubilização

A solubilização acima de uma determinada temperatura, pode originar carbonetos com a forma *starlike* ou *star-phased* (figura 9), devido à fusão incipiente das suas redondezas, provocando uma dissolução irregular. [36, 41, 53, 60, 61].

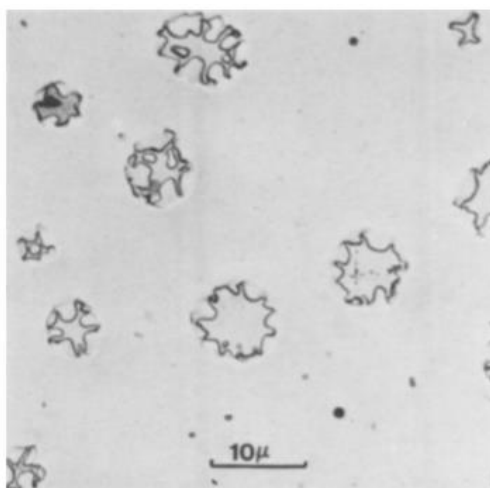


Figura 9- Morfologia de carbonetos *starlike* após tratamento térmico a 1300°C [41].

Um estágio prolongado a elevadas temperaturas de solubilização, pode levar à alteração e/ou degeneração da camada de óxido, que não é tolerada no fabrico de

implantes biomédicos, visto que as micropartículas de óxido podem ser destacadas, condicionando a aplicação dos implantes [48].

Outro fator de elevada importância é o modo de arrefecimento após o estágio de solubilização, uma vez que, existe a possibilidade da precipitação de fases indesejadas no arrefecimento. Assim, se a liga sofrer uma têmpera (em água ou em meio gasoso) severa o suficiente, a sua precipitação é limitada. Verifica-se que, taxas de arrefecimento elevadas (23,2 °C/s) originam carbonetos com dimensões inferiores, quando comparados com taxas de arrefecimento mais lentas (6,7 °C/s) [24, 39, 40, 46].

2.5.3. Solubilização e envelhecimento da liga ASTM F-75

É referido na bibliografia que no tratamento térmico de envelhecimento realizado entre 700 e 850 °C, a fração da fase σ aumenta com o tempo de estágio. Este composto intermetálico precipita preferencialmente nas fronteiras de grão, sendo o seu tamanho inferior a 1 μm^2 [62].

Segundo alguns autores [35, 63], o envelhecimento a 815 °C durante 4 horas, após um estágio de solubilização de 1 hora a 1220 °C, pode alterar a morfologia dos carbonetos, tornando-os arredondados (ver figura 10).

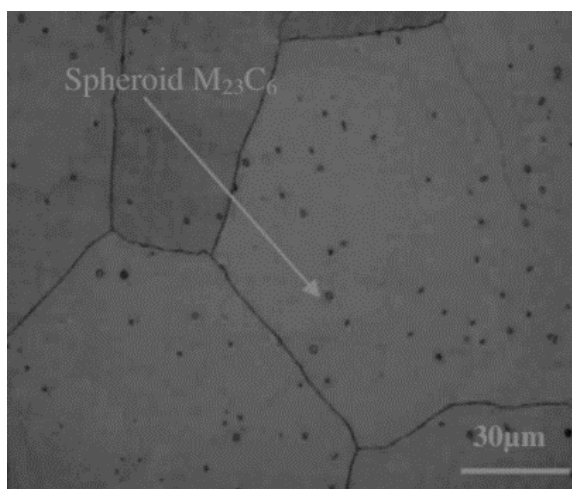


Figura 10- Microestrutura após envelhecimento a 815 °C durante 4 horas, depois de um estágio de 1h a 1220 °C, exibindo carbonetos esferoidais [35].

Na literatura, é referida que a esferoidização dos carbonetos acontece com a transformação $M_{23}C_6 + M \rightarrow M_6C + \alpha$ (figura 11). Outros autores defendem que os carbonetos $M_{23}C_6$ são dissolvidos na matriz não ocorrendo a sua transformação. Estes comportamentos distintos podem ser justificados pela presença de outras fases, nomeadamente a fase σ , que uma vez dissolvidos nos estágios iniciais do tratamento, podem alterar as taxas de difusão dos elementos, interferindo nas transformações [38, 64].

Para além da transformação estes autores defendem a coexistência dos dois tipos de carbonetos em condições *as-cast* [38, 65].

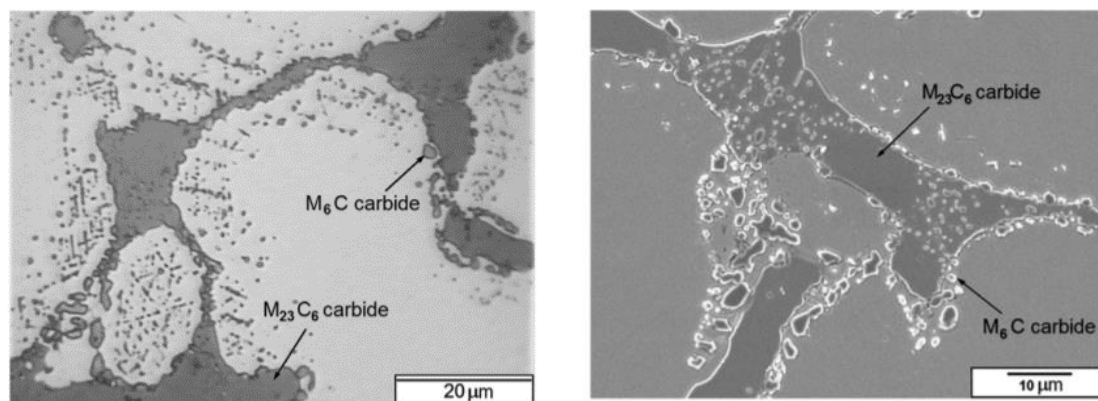


Figura 11- Esferoidização de carbonetos acompanhada pela transformação $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ [38].

2.5.4. Prensagem isostática a quente (HIP) e solubilização

A prensagem isostática a quente define-se como um processo termomecânico de densificação de pós ou peças fundidas que envolve a utilização simultânea de temperatura (entre os 900 e os 1250 °C) e pressão (70-300 MPa) [66]. Esta pressão atua uniformemente em todas as direções garantindo a isotropia das propriedades e, o gás o mais utilizado é o árgon. Este tratamento termomecânico apresenta diversas vantagens e tem vindo a constituir uma técnica viável e com elevada *performance* na produção de componentes metálicos obtidos por fundição, destacando-se a redução e/ou eliminação da porosidade e a homogeneização da microestrutura. O principal objetivo é eliminar porosidade, alcançar uma microestrutura de grão refinado e homogéneo o que, conseqüentemente, melhora o alongamento [66, 67]. Para além da ductilidade, o HIP também melhora a resistência à fadiga e a resistência a elevadas temperaturas. Complementarmente, permite reduzir a variação das propriedades referidas, o que é extremamente importante do ponto de vista funcional dos componentes [67].

Uma limitação deste tratamento prende-se com o facto de não conseguir corrigir descontinuidades localizadas na superfície dos componentes. Adicionalmente, existem duas considerações a ter na realização do HIP: a primeira é a relação entre a temperatura e velocidade de arrefecimento com a temperatura de solubilização e/ou envelhecimento posterior; a segunda é a minimização da contaminação atmosférica no HIP, que pode agravar a limpeza superficial dos componentes [67, 68].

Na realização do projeto de um componente que será submetido a HIP, existem diversos parâmetros a ter em atenção para evitar uma densificação não uniforme, nomeadamente pressão, temperatura, velocidade de aquecimento e tamanho e geometria da amostra. A temperatura deve ser inferior à temperatura de *solidus* e um arrefecimento rápido permite obter microestruturas finas e homogéneas, melhorando as propriedades mecânicas finais [66, 69].

A prensagem isostática a quente é realizada em diversas indústrias, destacando-se a fabricação de componentes para a industrial aeroespacial, automóvel e biomédica [68]. Existem alguns estudos publicados sobre a aplicação do HIP na densificação de implantes

produzidos na liga ASTM F-75. Este tratamento pode ser associado a um tratamento de solubilização, permitindo aliar as vantagens dos dois processos.

Alguns autores estudaram a influência do tratamento combinado de HIP e solubilização [70, 71]. Segundo estes autores, a microestrutura *as-cast*, constituída por uma matriz dendrítica de Co- α com precipitados lamelares ou massivos nas fronteiras de grão e nas regiões interdendríticas (figura 12a e 13a), pode ser significativamente alterada com um tratamento de HIP a 1200 °C e 103 MPa durante 4 horas e posterior solubilização a 1215 °C durante 4 horas, resultando numa dissolução parcial de carbonetos $M_{23}C_6$, ricos em Cr e Mo, e globulização dos restantes (figura 12b e 13b).

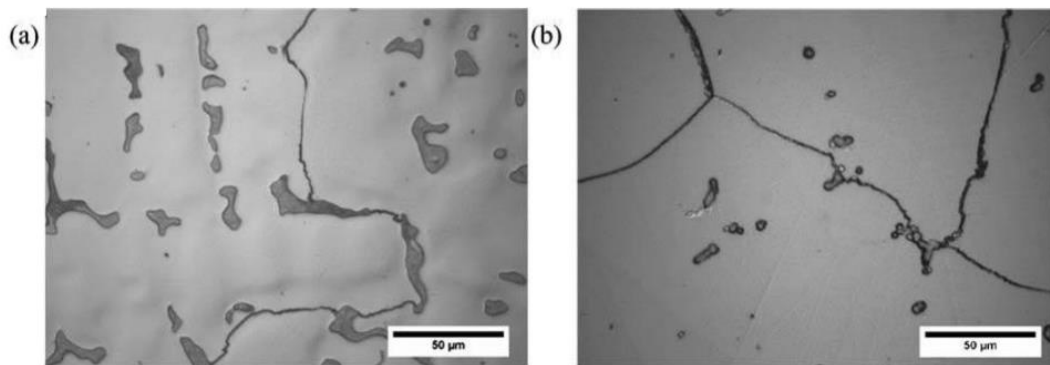


Figura 12- Microestrutura da liga ASTM F-75 em microscopia ótica; a) condição *as-cast* e b) Após HIP e solubilização com precipitados globulares [70].

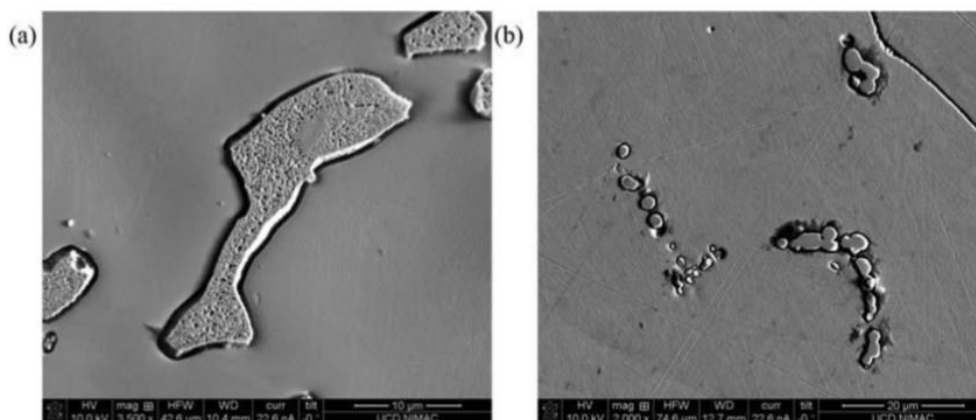


Figura 13- Pormenor da microestrutura da liga ASTM F-75 em SEM; a) condições *as-cast* e b) Após HIP e solubilização [70].

Estes autores comprovaram ainda que o tratamento de HIP combinado com solubilização, permite uma redução de até 60% no tamanho de microporos, passando de áreas de 10 μm^2 para 4 μm^2 (ver figura 14) [70].

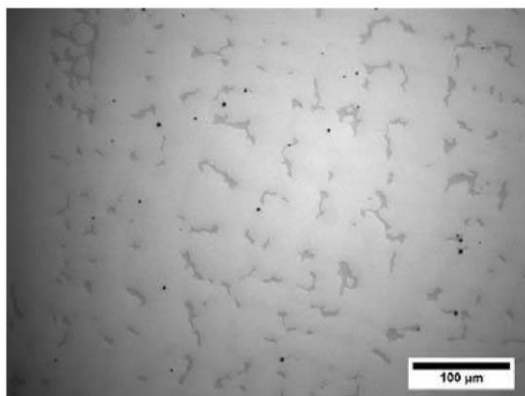


Figura 14- Precipitados e microporosidade da liga ASTM F-75 após HIP e solubilização [70].

Os ensaios de tração realizados, demonstraram que a resistência mecânica e a tensão de cedência não são significativamente afetadas com o tratamento térmico, enquanto que, o alongamento é consideravelmente melhorado. Como referido anteriormente, a dissolução de carbonetos intergranulares e distribuição homogênea dos restantes com tamanho reduzido após arrefecimento, explica a melhoria desta propriedade [70, 71].

Outros autores [72] estudaram a liga ASTM F-75 sujeita a diferentes condições de tratamento térmico. As propriedades mecânicas obtidas por estes autores encontram-se resumidas na tabela 5.

Tabela 5- Propriedades mecânicas da liga ASTM F-75 para diferentes condições de tratamento térmico. Adaptado de [72].

Condição	Tensão de cedência (MPa)	Resistência Mecânica (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
<i>As-cast</i>	462 ± 28	786 ± 90	7 ± 2	31 ± 1
Solubilização a 1230 °C e arrefecimento em água	476 ± 21	820 ± 83	13 ± 3	23 ± 1
Solubilização a 1230 °C e envelhecimento a 650 °C durante 20 horas	476 ± 48	848 ± 145	12 ± 3	27 ± 1
HIP ¹ , Solubilização a 1230 °C e envelhecimento a 650 °C durante 20 horas	593 ± 131	993 ± 303	15 ± 2	28 ± 1
Especificação ASTM	450	655	8	24-32

¹Condições do HIP não definidas

Segundo estes autores, as amostras solubilizadas a 1230 °C e arrefecidas em água, apresentavam uma superfície rugosa, porosidade e inclusões. Adicionalmente, referem que as amostras sujeitas a HIP, apresentam uma resistência à corrosão superior quando comparadas com as amostras *as-cast*. A melhoria da resistência à corrosão e da ductilidade das amostras tratadas termicamente sem aplicação do HIP, deve-se à dissolução dos carbonetos massivos e da fase σ , enquanto que a melhoria na ductilidade e da resistência após HIP, deve-se à redução da microporosidade das amostras *as-cast* [72, 73].

2.5.4.1. *Controlo de porosidade por tomografia de raios-X*

A tomografia por raios- X revela-se uma das técnicas mais promissoras no controlo da qualidade de produtos. De facto, este método permite uma inspeção não destrutiva completa, através da deteção e medição dos defeitos internos e análise da porosidade, inclusões e/ou fissuras e, ainda, simular a resistência mecânica da peça com os defeitos detetados. Para além disso, geometricamente permite realizar medições, analisar espessuras, realizar comparações com o CAD 3D, entre outros [74].

A tomografia computadorizada utiliza raios- X que atravessam a peça e que são detetados pelo detetor que regista a projeção da imagem. A peça é girada 360° e centenas de projeções são obtidas de diferentes ângulos. Estas imagens são posteriormente agrupadas e, com algoritmos matemáticos, são criados *voxels* que formam o modelo 3D da amostra [74, 75].

Apesar de todas as vantagens que esta técnica oferece, existe alguma incerteza associada, visto que, é fortemente influenciada pelos parâmetros definidos. De facto, diferentes conjuntos de parâmetros para a análise de porosidade, não faz com que a quantidade de porosidade detetada seja idêntica. Complementarmente, existem limitações na resolução da TC uma vez que, segundo a bibliografia, não é capaz de detetar porosidade com diâmetro inferior a 0,1 mm [75, 76]. Outra característica é o ruído, definido como uma perturbação de sinal distribuído aleatoriamente, que reduz a resolução e o contraste. É impossível obter imagens sem ruído devido ao ruído estatístico e à interação com o material. Por último, é um procedimento demorado que requer várias horas para definir, executar, analisar e gerar um relatório para cada peça [75-77].

De realçar que as normas atuais para a técnica de TC focam-se principalmente nas medições de precisão dimensional, não existindo um grande número de especificações para a análise de porosidade. A única maneira de melhorar os resultados da porosidade através de TC, seria calibrar os parâmetros através de microscopia, relacionando a porosidade medida [75, 77, 78].

3. Procedimento Experimental

Para a caracterização e estudo do tratamento térmico da liga ASTM F-75, foram utilizados implantes femorais e provetes de tração obtidos por fundição por cera perdida, com fusão e vazamento a 1573 ± 10 °C num forno de indução, em atmosfera controlada de árgon. O cacho obtido é constituído por 16 implantes de cada lado, organizados em 4 linhas e 4 colunas como representado na figura 15.

Para cada condição de tratamento térmico, foram analisados 8 implantes femorais, sendo que o procedimento experimental foi idêntico entre as amostras. A amostragem foi definida, partindo do princípio que as características dos implantes do lado esquerdo do cacho (L) seriam idênticas aos do lado direito (R) (ver Tabela 6).

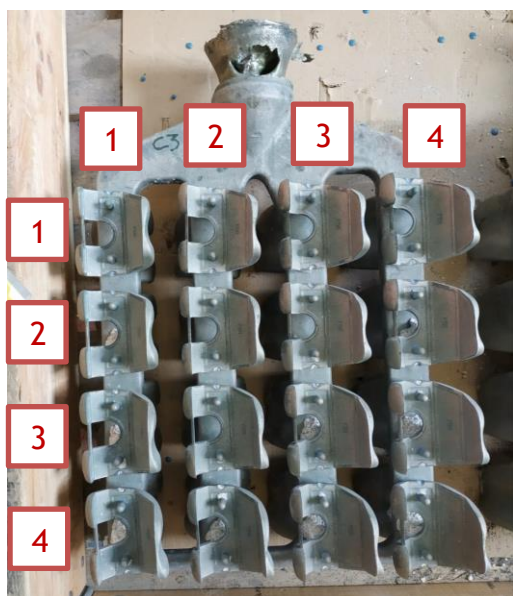


Figura 15- Cachos e posicionamento das peças.

Tabela 6- Referência das peças analisadas.

<i>As-Cast</i>	TT1	TT2	TT3
23R11	23L41	23R41	23L11
23R22	23L32	23R32	23L22
23R33	23L23	23R23	23L33
23R44	23L14	23R14	23L44
23R21	23L12	23R12	23L21
23R34	23L24	23R24	23L34
23R13	23L31	23R31	23L13
23R42	23L43	23R43	23L42

3.1. Especificação dos tratamentos térmicos

3.1.1. Tratamento de Solubilização

O cliente define a temperatura, o tempo e a atmosfera necessária para a realização do tratamento térmico. Desta forma, o tratamento de solubilização deve ser realizado entre os 1170 e os 1210 °C, durante 4 horas numa atmosfera protetora ou em vácuo com uma pressão mínima de 5×10^{-2} mbar e com arrefecimento através de ar forçado, com recurso a um ventilador. Esta gama de temperaturas definidas pelo cliente, aproxima-se da temperatura de solubilização utilizada na literatura.

Os tratamentos térmicos foram realizados num forno de mufla e num forno industrial (com baixa pressão e gás inerte), tendo sido selecionadas condições de

solubilização a partir dos requisitos definidos pelo cliente. A realização dos tratamentos num forno industrial permitiu comparar os resultados obtidos com os do forno de mufla e, selecionar uma temperatura inferior ao tratamento *standard* da empresa, com o objetivo de otimizar o tratamento térmico.

Desta forma, foram definidas as temperaturas de 1170, 1210 e 1250 °C. Para além dos limites mínimo (1170 °C) e máximo (1210 °C) especificados pelo cliente, testou-se uma temperatura superior (1250 °C), com base nos ensaios de DSC realizados. Adicionalmente, foram estabelecidos tempos de estágio de 2, 4 e 8 horas.

Nos tratamentos térmicos realizados em forno de mufla (figura 16), foi utilizada uma velocidade de aquecimento de 17 °C/min e arrefecimento em água. Uma vez que se trata de um forno vertical, as amostras requeriam um método de fixação nas quais eram suspensas na zona útil do forno, amarradas com um arame, como demonstrado na figura 17. Para a realização da têmpera no final do estágio, o arame era cortado e as amostras caíam no recipiente com água, colocado sob o forno.

Para o controlo e monitorização da temperatura foram utilizados termopares do tipo K e do tipo S (Pt/Pt/Rh), colocados na zona útil do forno e um leitor de temperaturas *Testo 735*.



Figura 16- Forno de mufla do DEMM utilizado para a realização dos tratamentos térmicos.



Figura 17- Método de fixação das amostras e dos provetes.

No tratamento térmico realizado no forno com baixa pressão de vácuo e atmosfera controlada presente na Zollern, é injetado azoto a 1,5 bar durante o aquecimento até aos 760 °C, a uma taxa de 19 °C/min. De seguida, realiza-se um estágio de 1 hora, com o objetivo de uniformizar a temperatura dos implantes. A temperatura dentro do forno volta a aumentar a uma taxa de 17 °C/min até se atingir a temperatura do patamar desejado (1170 ou 1210 °C). Nesta fase, é injetado gás a 110 mbar e inicia-se o estágio durante 4 horas. No tratamento *standard* da Zollern é utilizado argon como gás de proteção.

Por último é realizado um arrefecimento rápido, através de ar forçado com recurso a um ventilador, com uma pressão de 3 bar e uma taxa de arrefecimento inicial de 60 °C/min, até aproximadamente 970 °C, e de 46 °C/min, até à temperatura ambiente.

A carga do forno foi realizada em cestos e os implantes foram colocados em suportes da mesma liga metálica, de forma a evitar contaminações. A figura 18 apresenta a forma como foi realizada esta carga, sendo os implantes instalados na zona útil do forno. Em cada tratamento foram tratados 8 implantes femorais e 6 provetes de tração. Para o controlo e monitorização da temperatura foram utilizados 2 termopares do tipo K no centro da carga.



Figura 18- Disposição da carga nos cestos para tratamento térmico.

O tratamento térmico 1 consistiu no tratamento *standard* realizado na Zollern. As condições deste tratamento foram referidas anteriormente, sendo que a temperatura a que foi realizado o estágio de 4 horas foi de 1210 ± 3 °C. Esta temperatura corresponde ao limite máximo especificado pelo cliente e a curva corresponde a este tratamento está representada na figura 19. A realização deste tratamento térmico envolveu gastos energéticos de, aproximadamente, 4225 kWh e 5400 litros de azoto e argon.

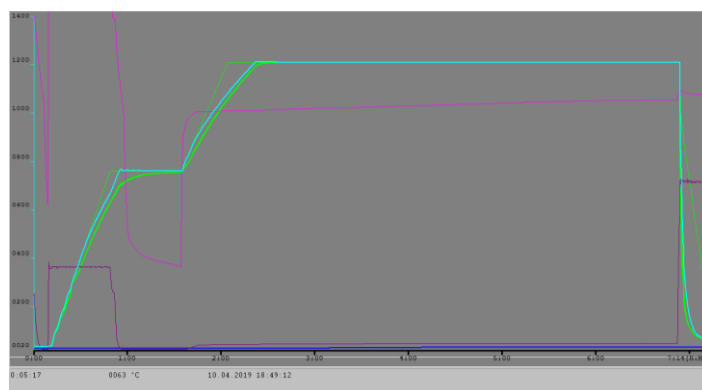


Figura 19- Ciclo térmico do tratamento realizado a 1210 ± 3 °C.

O tratamento térmico 2 foi realizado com as mesmas condições do tratamento térmico anterior, onde apenas variou a temperatura do estágio realizado a 1170 ± 5 °C, correspondendo ao limite mínimo especificado pelo cliente. Os gastos energéticos envolvidos neste tratamento térmico foram de, aproximadamente, 3765 kWh e 5400 litros de azoto e árgon.

Finalmente, o tratamento térmico 3 foi realizado com as condições dos tratamentos referidos anteriormente à temperatura de 1170 ± 5 °C durante 4 horas, numa atmosfera exclusivamente de azoto. Neste tratamento foram gastos 3765 kWh de energia e 5400 litros de azoto.

A tabela 7 resume as condições definidas para os tratamentos de solubilização, indicando o equipamento e respetiva atmosfera.

Tabela 7- Tabela-resumo das condições de solubilização utilizadas.

Temperatura	Estágio	Equipamento e atmosfera
1170 °C	2	Forno mufla
	4	Forno mufla
		Forno industrial (Ar)
		Forno industrial (N)
8	Forno mufla	
1210 °C	2	Forno mufla
	4	Forno mufla
		Forno industrial (Ar)
	8	Forno mufla
1250 °C	2	Forno mufla
	4	
	8	

3.1.2. Prensagem isostática a quente (HIP)

A especificação do HIP define uma velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto até 1150-1210 °C, pressão compreendida entre 100 e 140 MPa com estágio superior a 3 horas numa atmosfera em árgon (99,996%) e velocidade de arrefecimento inferior a 10 °C/min.

O tratamento termomecânico de prensagem isostática a quente foi realizado numa empresa na Alemanha. Antes do tratamento térmico, foram realizados uma série de ensaios com o objetivo de quantificar e/ou identificar a porosidade.

A técnica utilizada para a sua detecção foi a tomografia de raios-X, realizada no laboratório de metrologia do Catim, em Braga, e na empresa NM3D Ibérica, situada em Vila Nova de Cerveira. Enquanto que a primeira apresenta um equipamento com uma potência inferior, a segunda apresenta um equipamento *Nikon XTH 320*, com maior potência, na qual foi realizada uma análise com uma diferença de potencial de 310 kV. O objetivo seria realizar uma análise de TC em amostras antes e após a realização do HIP, para analisar as alterações nas dimensões dos poros identificados inicialmente e, compreender o efeito do HIP na redução e/ou eliminação da porosidade presente na liga. Adicionalmente, também foi realizado um controlo dimensional antes e após HIP com o objetivo de verificar se existiam alterações das dimensões e cumprimento das especificações das cotas do desenho técnico dos implantes.

Para a realização do HIP foram definidos os seguintes parâmetros, de acordo com a especificação: temperatura de $1200 \pm 10^\circ\text{C}$, pressão de $103\text{ MPa} \pm 3\text{ MPa}$ e estágio de 4h -0 / +30 min. Este tratamento foi realizado em 16 implantes femorais na condição *as-cast*.

3.2. Preparação metalográfica

O corte dos implantes femorais foi realizado de acordo com o plano de corte especificado pelo cliente (figura 20). Para isso, foi utilizada a máquina de corte orbital *Buehler Delta™ Automatic Abrasive Cutter*.

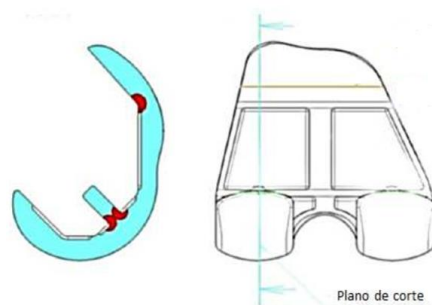


Figura 20- Plano de corte especificado pelo cliente.

Depois de obtida a secção especificada, foram definidas 4 zonas para a caracterização, representadas na figura 21. Assim, com recurso à máquina de corte manual *Struers*, modelo *Labotom High Speed Abrasive Cut off Saw*, as amostras foram divididas nas 4 zonas selecionadas.

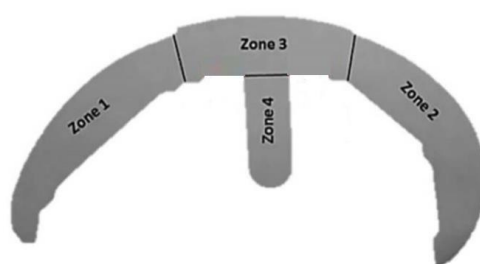


Figura 21- Definição das 4 zonas para caracterização.

Posteriormente ao corte, as amostras foram montadas a frio em resina acrílica *Technovit 4006*. De seguida realizou-se o polimento das mesmas, com desbaste sequencial de lixas de 80, 120, 320, 600, 1000, 1200 e 4000 mesh e acabamento em panos com suspensão de diamante de 1 μm . Este polimento foi realizado na máquina *Buehler*, modelo *Phoenix 4000* e *Strues Rotopal-V* e, entre cada etapa de desbaste, as amostras eram lavadas em ultrassons, com recurso ao equipamento *Elmasonic S 180H*.

Com o objetivo de revelar os constituintes microestruturais, as amostras foram atacadas electroquimicamente numa solução de 10% de H_2SO_4 e álcool etílico, entre 3 e 5 minutos com 3V de corrente.

3.3. Caracterização microestrutural

Para a caracterização microestrutural, foi utilizado o microscópio ótico *Nikon Eclipse LV 150*, com recurso ao software *NIS Elements 5.02.02 64-bit* e o microscópio ótico *Zeiss Axio LabA1*, software *AxioVision 4*, para o registo das imagens.

Posteriormente à aquisição de imagens, procedeu-se à quantificação dos precipitados. Para isso, utilizou-se o software *ImageJ*. Inicialmente, as imagens foram importadas, como revela a figura 22a), tratadas (eliminadas as fronteiras de grão) como representado na figura 22b) e, por último, realizada a quantificação, etapa representada na figura 22c).

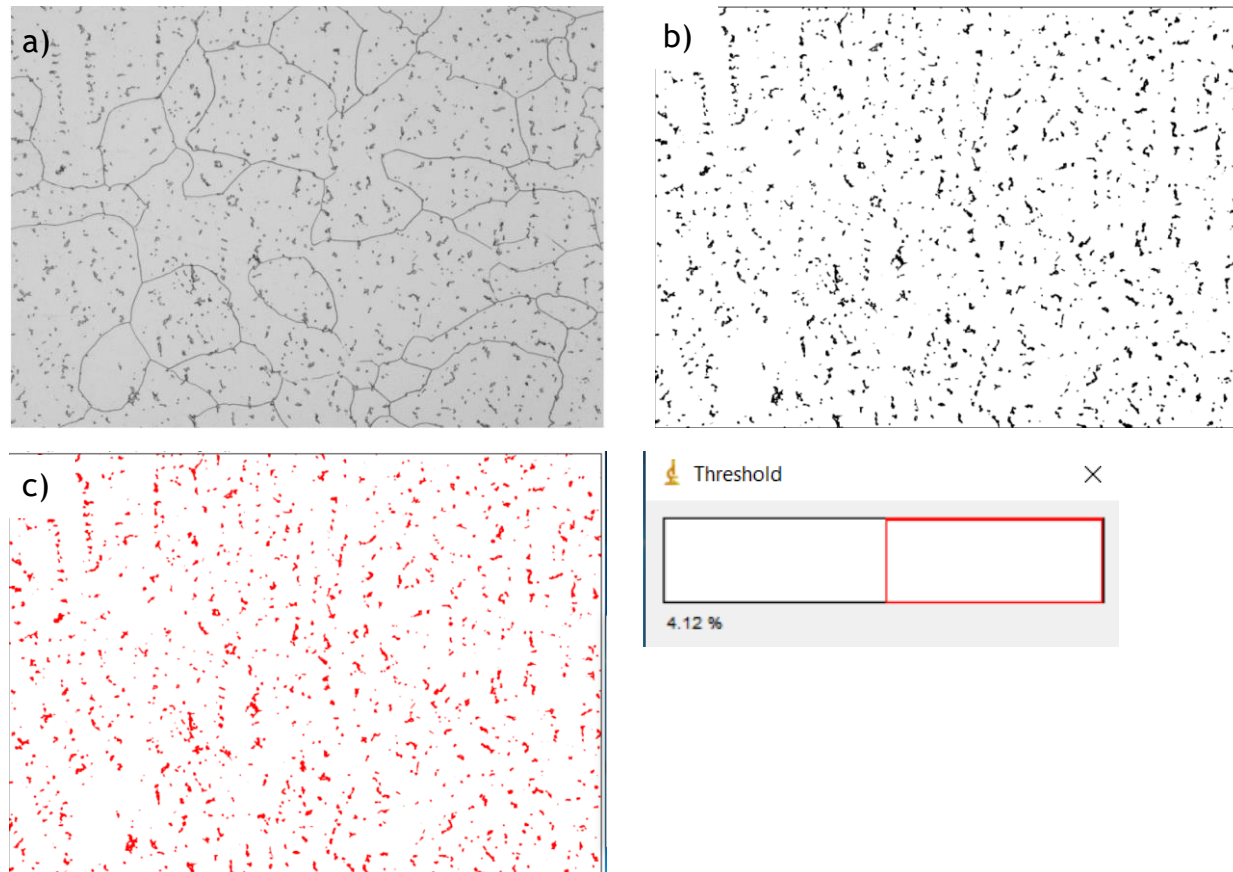


Figura 22- Procedimento utilizado para a quantificação de precipitados presentes na microestrutura.

A medição do tamanho de grão revelou-se bastante difícil, uma vez que esta liga tipicamente apresenta grãos de grandes dimensões, não sendo possível obter um grão fechado num campo a 50x. Desta forma, foi utilizada uma funcionalidade do microscópio ótico, que permite realizar um *scan* da microestrutura (ver figura 23), agrupando várias imagens. Adicionalmente, foi utilizada uma lupa *Nikon SMZ 800N* para medir o tamanho de grão de uma forma mais simples, quando a amostra era devidamente atacada (figura 24).

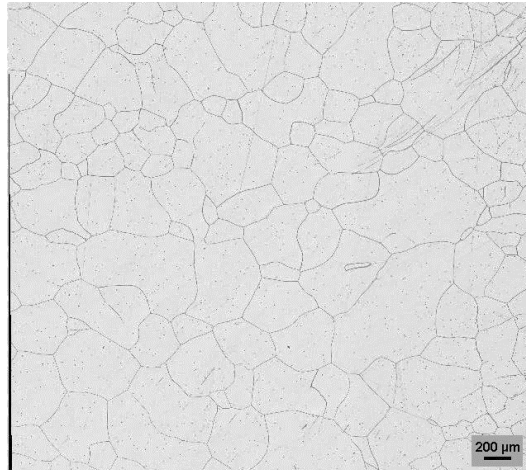


Figura 23- Funcionalidade do microscópio ótico Nikon Eclipse LV 150, que permite agrupar várias imagens consecutivas.

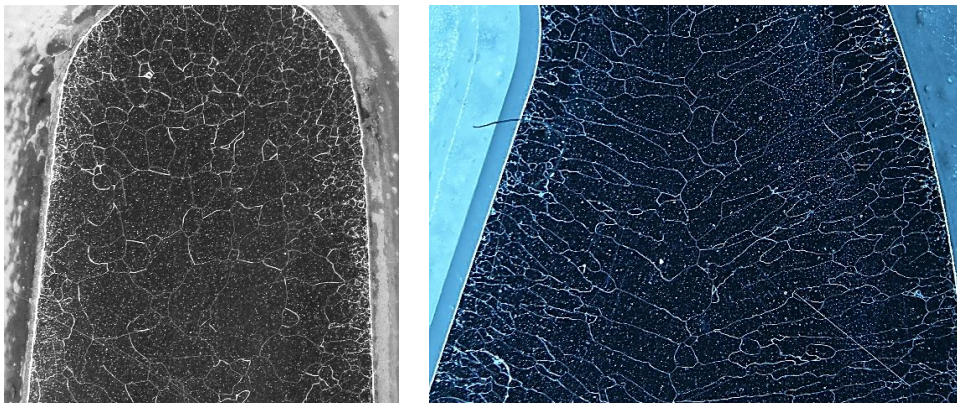


Figura 24- Imagens obtidas com a lupa *Nikon SMZ*.

Desta forma, o procedimento para a medição do tamanho de grão consistiu em preencher as linhas de fronteira, grão a grão, e medir o valor da área definida, como apresentado na figura 25.

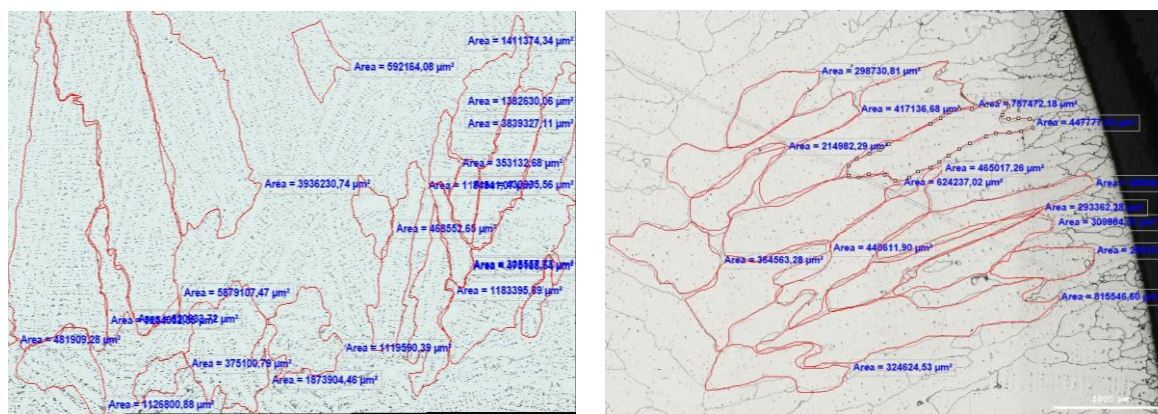


Figura 25- Procedimento utilizado para a medição do tamanho de grão.

3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento foi realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) e revelou-se uma técnica essencial na caracterização dos microconstituintes presentes. De facto, com recurso ao SEM foi possível obter imagens microestruturais e analisar os precipitados pouco visíveis em microscopia ótica. Adicionalmente, foi possível analisar a composição química destes precipitados e estimar a sua estequiometria para amostras com diferentes condições de tratamento térmico.

3.5. Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC)

A calorimetria de varrimento diferencial (DSC) é uma técnica utilizada para medir a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) entre uma amostra e um material de referência, durante o aquecimento e arrefecimento, em atmosfera controlada. A diferença de fluxo de calor permite identificar eventos endotérmicos e exotérmicos devido às transformações de fase, em função da temperatura e do tempo [79, 80].

Para a realização dos ensaios de DSC, as amostras foram aquecidas a uma velocidade de de 5 °C/min entre 20 e 1400°C, num cadinho de alumina e atmosfera de árgon. O arrefecimento foi efetuado a uma velocidade de 5 °C/min.

3.6. Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de tração e durezas para condições *as-cast* e para todas as condições de tratamento térmico utilizadas.

Os ensaios de tração foram realizados com recurso ao equipamento *Shimadzu AGS-X*. Os provetes de tração foram vazados com o mesmo metal dos implantes femorais e a sua geometria e dimensões, encontram-se na figura 26 e tabela 8, respetivamente. Para

cada condição, foram tracionados 3 provetes e os ensaios foram realizados segundo a norma ISO 6892-1.

Com o objetivo de garantir a sanidade interna, os provetes de tração foram controlados por radioscopia (figura 27).

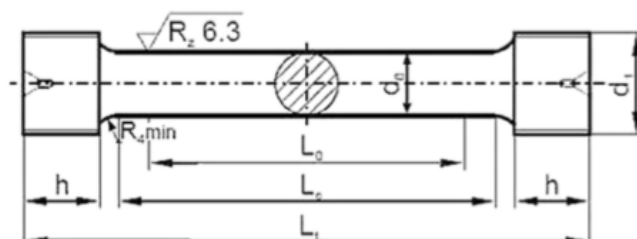


Figura 26- Geometria dos provetes de tração.

Tabela 8- Dimensões dos provetes de tração.

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

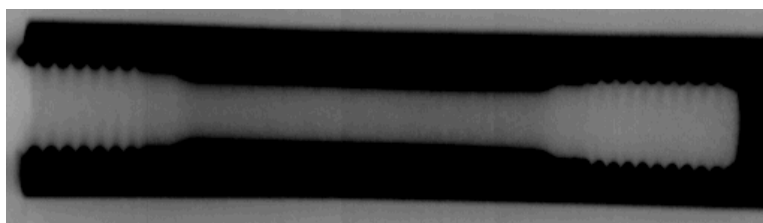


Figura 27- Exemplo de radioscopia realizada num provete, verificando a sua sanidade interna.

Relativamente aos ensaios de dureza, foram realizados ensaios de micro e macrodureza Vickers com recurso aos equipamentos *Strues Duramin* e *Duravision*, respetivamente. Os ensaios de micro e macrodureza Vickers foram realizados segundo a norma ISO 6507-1:2005, com carga de 0,01 kgf e 30 kgf, respetivamente, e tempo de aplicação de 15 segundos.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

4.1. Transformações de fase da liga ASTM F-75

A figura 28 apresenta a curva de DSC. Pela análise do gráfico é possível observar três reações que se iniciam às temperaturas de 1185, 1232 e 1330 °C (*onset points*). As duas primeiras temperaturas foram importantes na definição das condições de solubilização, enquanto que a temperatura de 1330 °C corresponde ao início da transformação sólido-líquido.

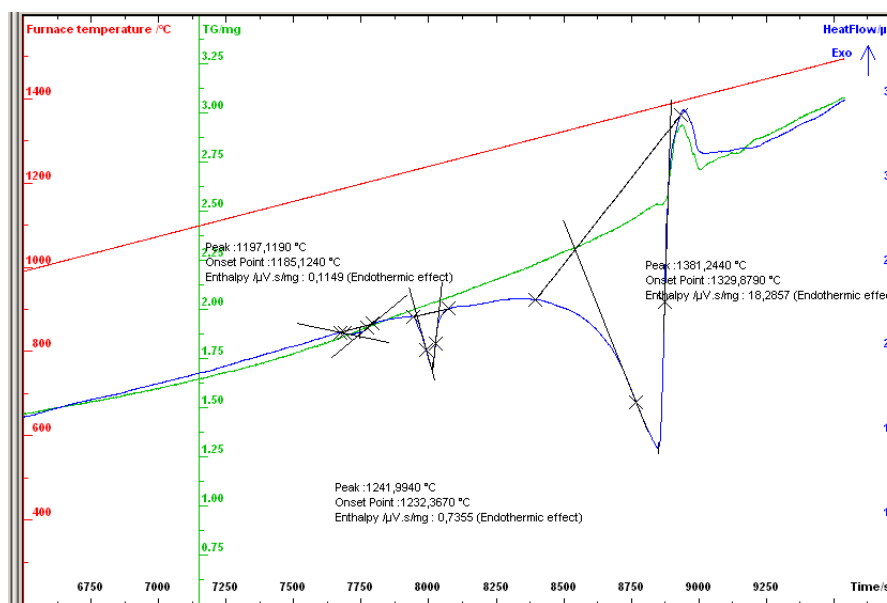


Figura 28- Curva DSC da liga ASTM F-75.

4.1. Prensagem isostática a quente (HIP)

Anteriormente à realização do HIP, recorreu-se à técnica de tomografia computadorizada (TC), em amostras *as-cast*, para identificar porosidade. Esta análise foi realizada no centro de apoio tecnológico Catim Braga e na empresa NM3D Ibérica e os resultados encontram-se nas figuras 29 e 30, respetivamente.

A análise realizada no Catim Braga (figura 29) permitiu identificar zonas com potencial porosidade. Todavia, devido à elevada densidade do material e espessura do implante, os resultados não são conclusivos nas zonas de maior espessura, devido à dispersão de raios-X, causada pela falta de penetração. Contudo, para zonas de menor espessura, os feixes de eletrões atravessam a amostra com maior facilidade, tendo-se detetado poros com a dimensão máxima de 0,8 mm, situado a 0,5 mm abaixo da superfície da peça.

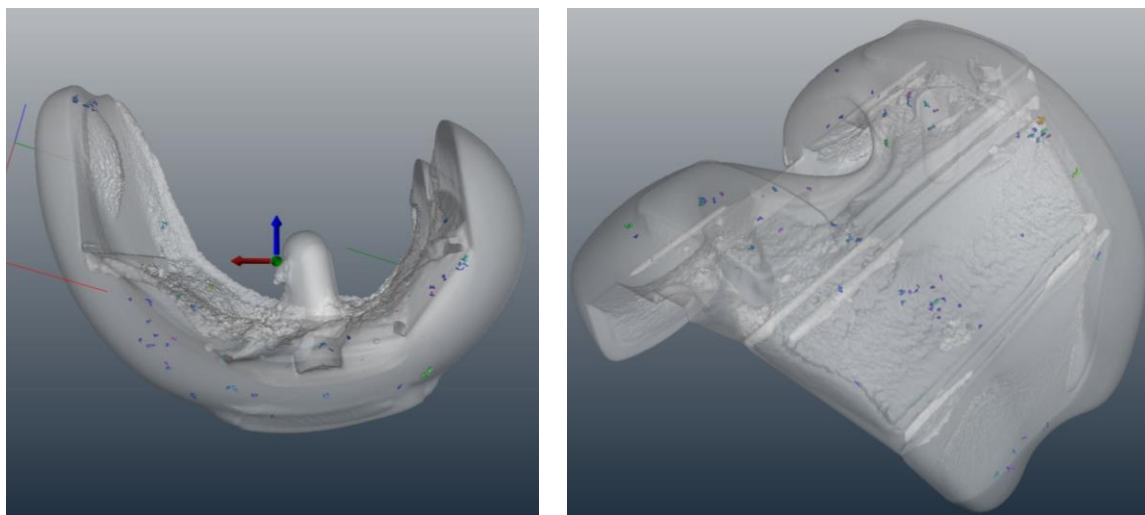


Figura 29- Imagens de tomografia computadorizada dos implantes femorais realizada no Catim Braga.

Recorrendo a um equipamento com uma potência superior (310 kV) da empresa NM3D Ibérica, foi possível identificar duas zonas, apresentadas na figura 30, com aglomeração de 14 e 17 poros. Novamente, não foi possível analisar a zona central de maior espessura, devido à falta de penetração dos Raios-X.

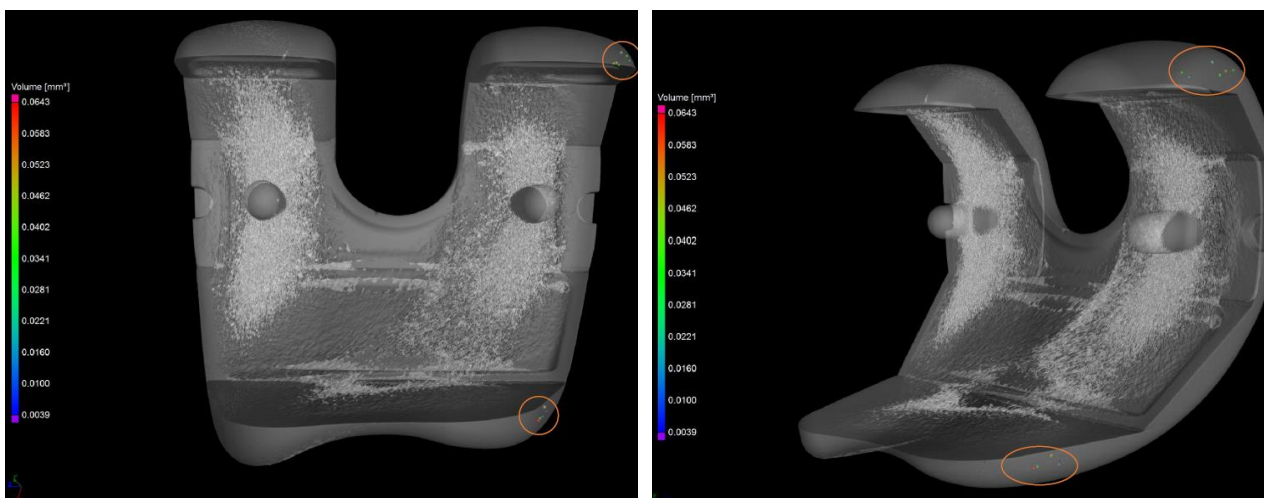


Figura 30- Imagens de tomografia computadorizada dos implantes femorais realizada na empresa NM3D Ibérica.

Dado que a realização do tratamento HIP não cumpriu o prazo estabelecido inicialmente, o resultado da caracterização microestrutural das amostras após HIP não é apresentado neste relatório.

4.2. Caracterização microestrutural

4.2.1. Condição *as-cast*

A microestrutura das amostras na condição *as-cast*, observada em microscopia ótica, pode ser analisada na figura 31.

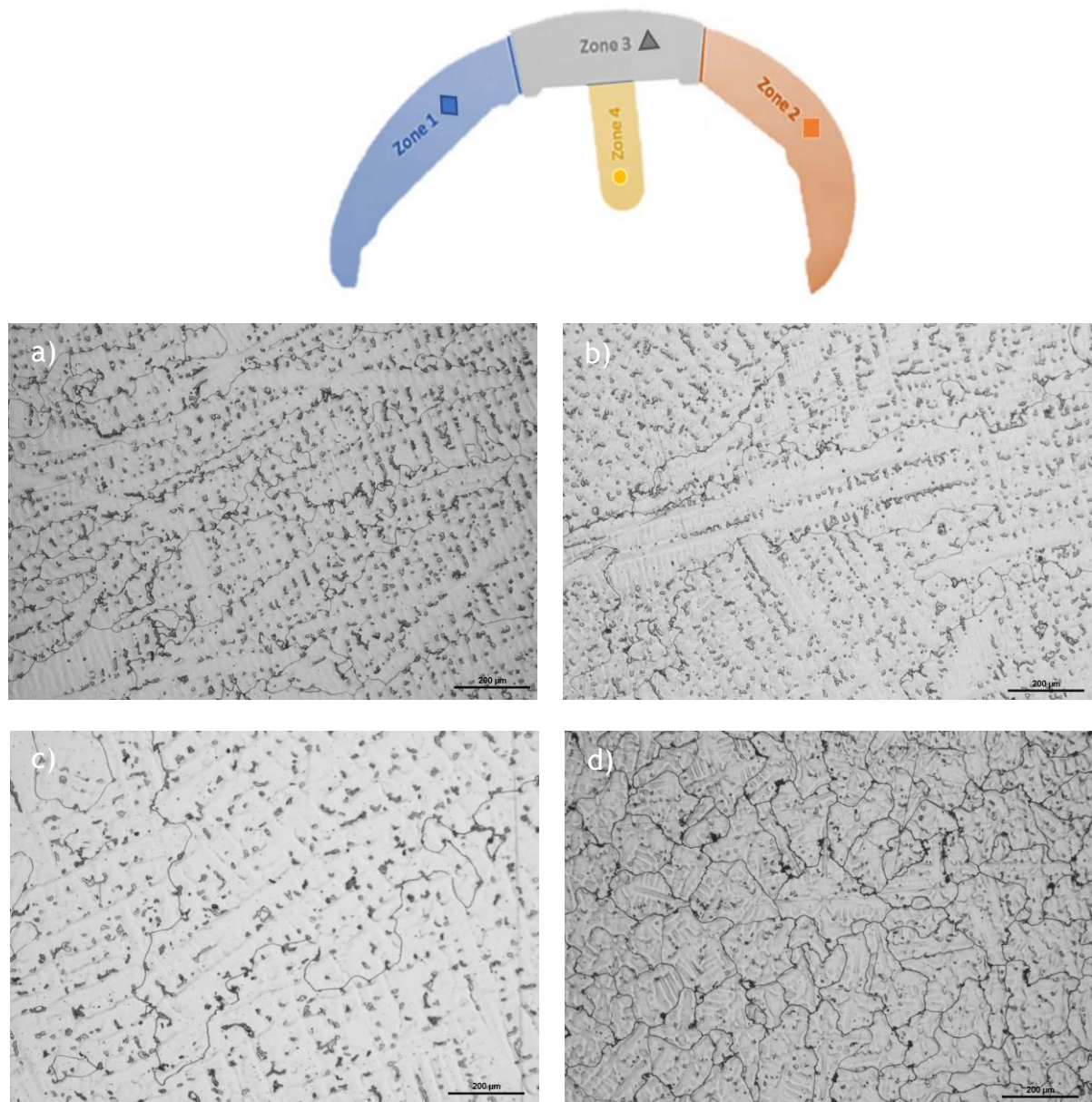


Figura 31- Microestruturas da amostra em condições *as-cast*: a) Zona 1; b) Zona 2; c) Zona 3; d) Zona 4;

A microestrutura no estado bruto de fundição é constituída por uma matriz dendrítica Co- α rica em cobalto (60%) e crómio (30%), de acordo com a análise de Espectrometria de Raio-X por dispersão de energia (EDS) (ver figura 32) e precipitados, nomeadamente carbonetos, intergranulares e intragranulares. Estes carbonetos apresentam uma morfologia denominada massiva (*blocky*), visíveis na figura 33.

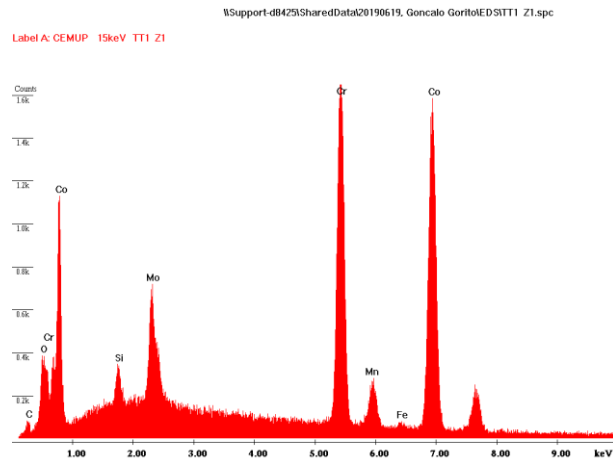


Figura 32- Espectro da análise EDS da matriz de Co- α .

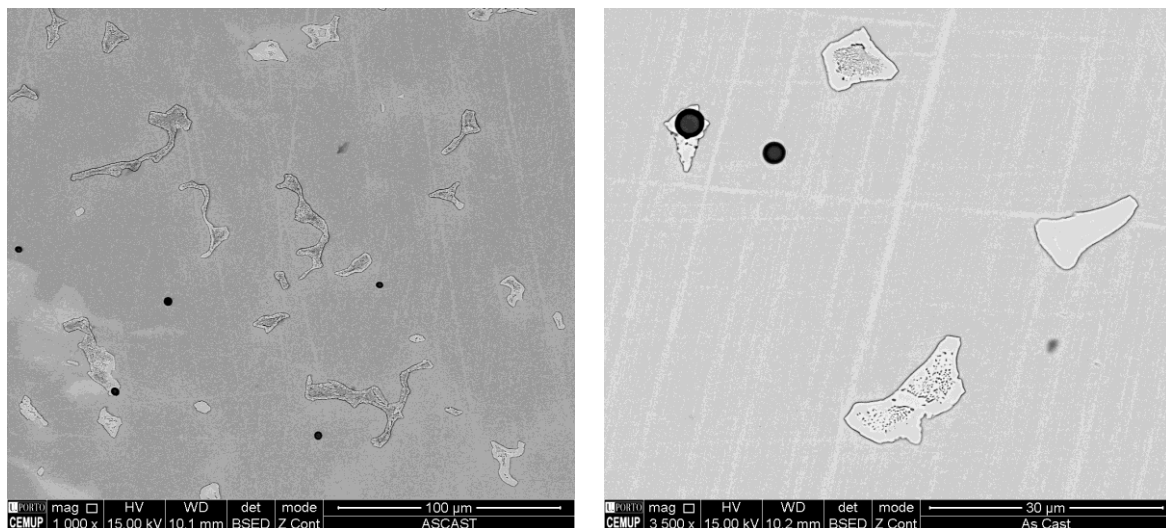


Figura 33- Microestruturas SEM para condições *as-cast* revelando a presença de precipitados massivos e distribuídos aleatoriamente na matriz.

A análise SEM e EDS, apresentada na figura 34 e no anexo B, comprovou que os precipitados correspondem a carbonetos ricos em Cr e Mo. Apesar da aparência “bifásica” (ver figura 34), não foram detetadas variações na composição que permita identificar diferentes fases. A estequiometria dos carbonetos corresponde ao tipo $M_{23}C_6$, corroborando a literatura estudada. Conforme referido na introdução teórica [33, 40, 45, 46], estes carbonetos são prejudiciais para as propriedades mecânicas da liga, constituindo locais preferenciais para a concentração de tensões.

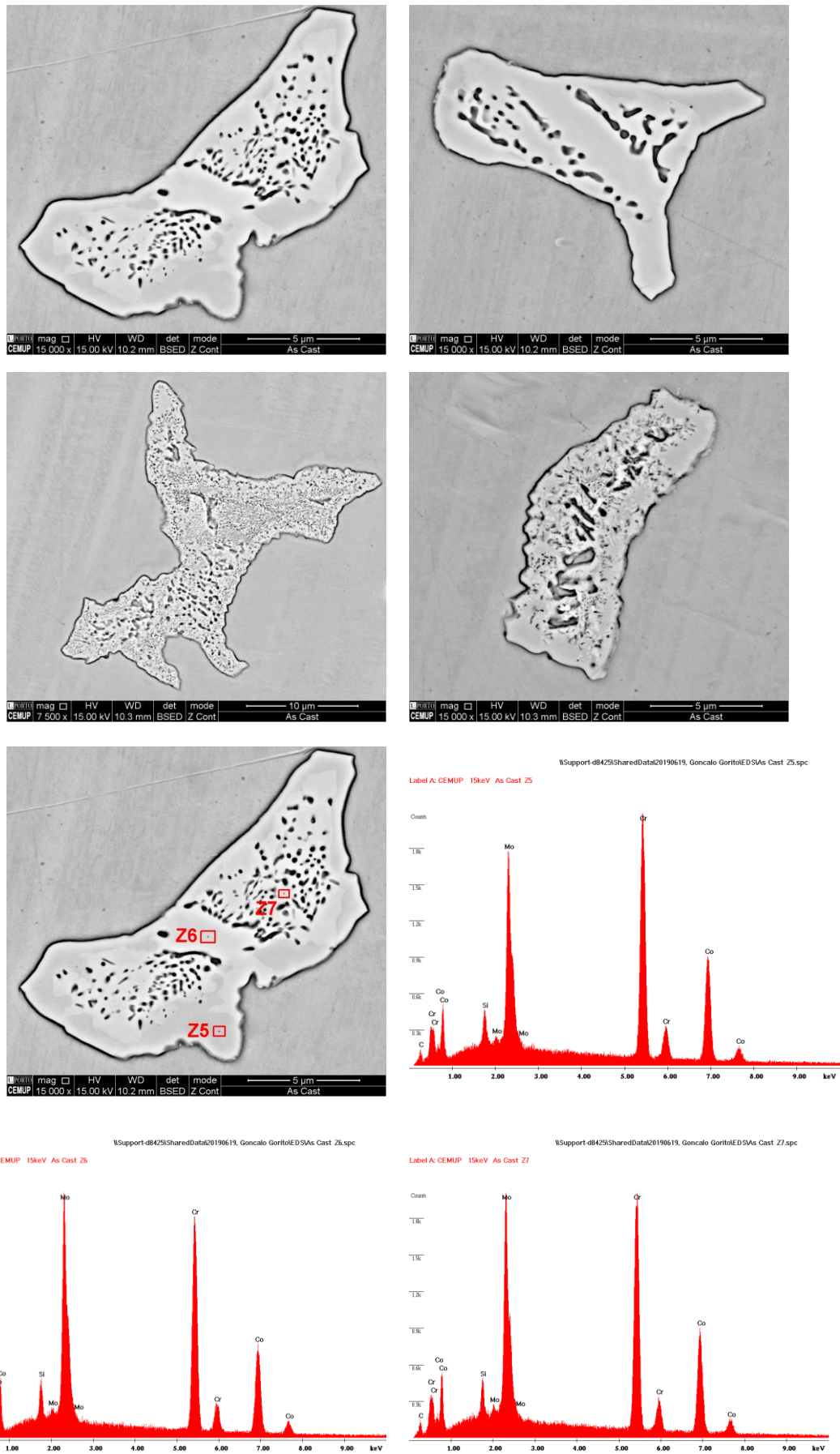


Figura 34- Análise SEM e EDS dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ presentes na microestrutura para condições *as-cast*.

Para além dos carbonetos, é possível observar partículas escuras esféricas, que correspondem a óxidos de silício, possivelmente, provenientes da escória do banho metálico (figura 35).

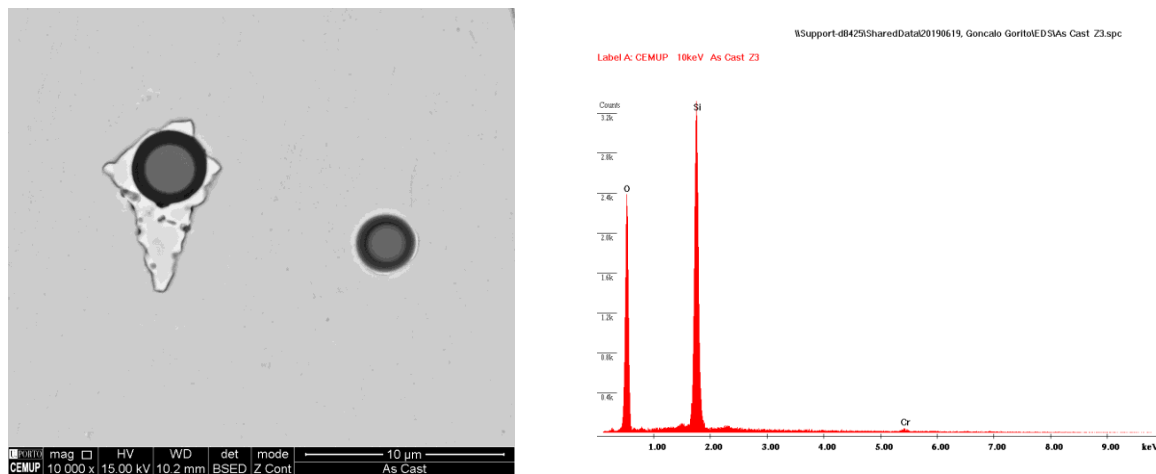


Figura 35- Óxidos de silício em amostras no estado *as-cast*, observados em SEM e espectro da análise EDS.

Os resultados da medição dos precipitados, do tamanho e fator de forma (menor/menor dimensão) dos grãos de Co- α estão apresentados na tabela 9.

Tabela 9- Quantificação, medição e fator de forma dos grãos de Co- α em função da zona da amostra analisada para condições *as-cast*.

Zona	Precipitados (%)	Tamanho de grão (mm ²)	Fator de forma
1	13,7 ± 2,0	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
2	14,1 ± 2,1	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2
3	8,2 ± 0,8	ND	0,6 ± 0,1
4	8,1 ± 1,2	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1

¹ND-não definido

Sendo os implantes alimentados pela zona 3, a solidificação e arrefecimento ocorre de forma semelhante nas zonas 1 e 2, pelo que as suas microestruturas serão, *à priori*, idênticas. Tal, verifica-se, sendo a percentagem de precipitados e o tamanho de grão semelhantes. Os grãos característicos destas regiões, apresentam um fator de forma de 0,3 e 0,4, correspondendo a uma estrutura alongada (ver figura 36).



Figura 36- Microestrutura característica das zonas 1 e 2, constituída por grãos alongados.

A zona 4 é a primeira a solidificar, visto que é a zona de menor secção e dimensão do implante, apresentando um tamanho de grão inferior, quando comparadas com as restantes zonas. O fator de forma ($0,7 \pm 0,1$) permite afirmar que os grãos de Co- α desta zona, apresentam uma estrutura aproximadamente equiaxial.

A zona 3 (centro) constitui a última zona do implante a solidificar, uma vez que é a região mais próxima do sistema de alimentação e gitagem. Apesar de apresentar uma percentagem de precipitados muito próxima da zona 4, a análise do tamanho de grão desta zona não foi conclusiva. Ainda assim, o tamanho dos grãos desta zona é muito superior às restantes zonas.

4.2.2. Análise da influência do estágio de solubilização na microestrutura

As microestruturas resultantes do tratamento térmico a 1170 ± 5 °C e estágios de 2, 4 e 8 horas, encontram-se representadas na figura 37.

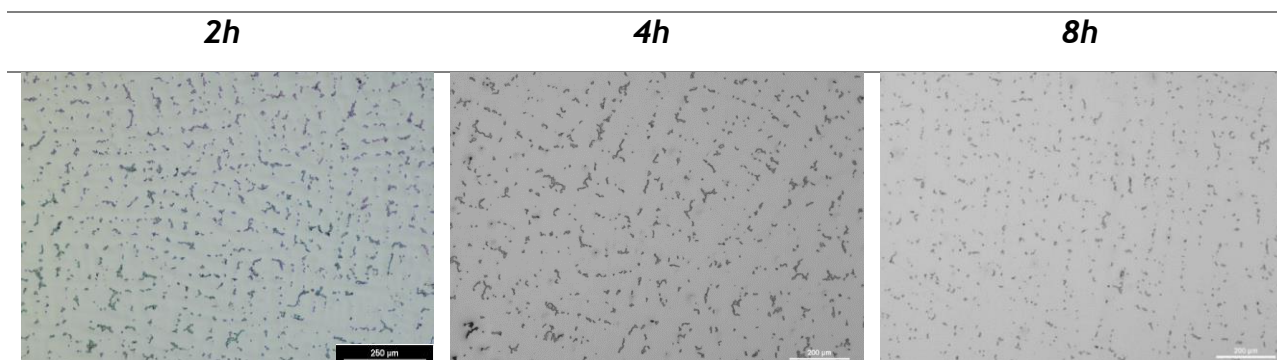


Figura 37- Microestruturas após solubilização a 1170 °C com estágios de 2, 4 e 8 horas.

Pela análise da figura 37, é possível observar uma diminuição da percentagem de carbonetos, com o aumento do estágio de solubilização e, que a estrutura dendrítica se mantém, mesmo ao fim de estágios mais longos. De facto, a análise quantitativa apresentada na figura 38, permite afirmar que, independentemente da zona da peça, existe dissolução de carbonetos.

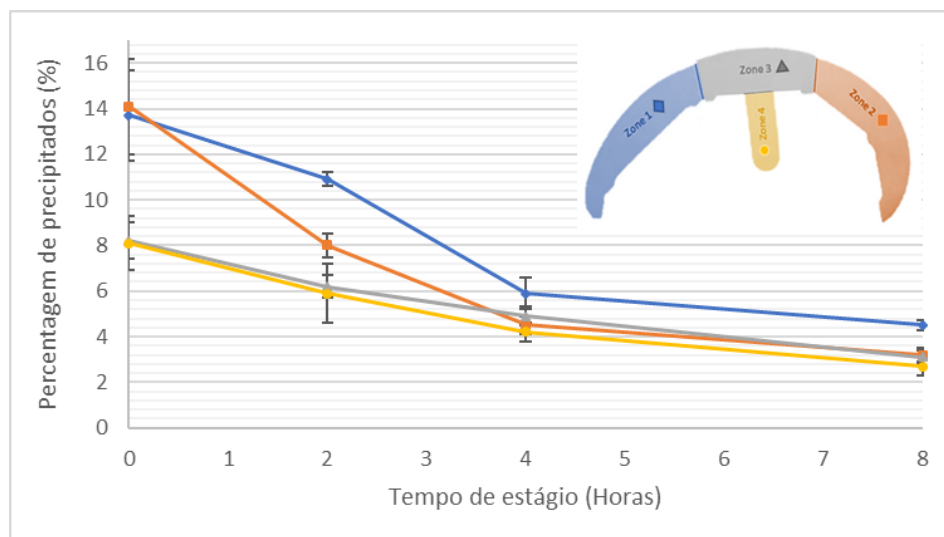


Figura 38-Percentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1170 °C.

As microestruturas resultantes do tratamento térmico a 1210 ± 3 °C durante estágios de 2, 4 e 8 horas, encontram-se na figura 39.

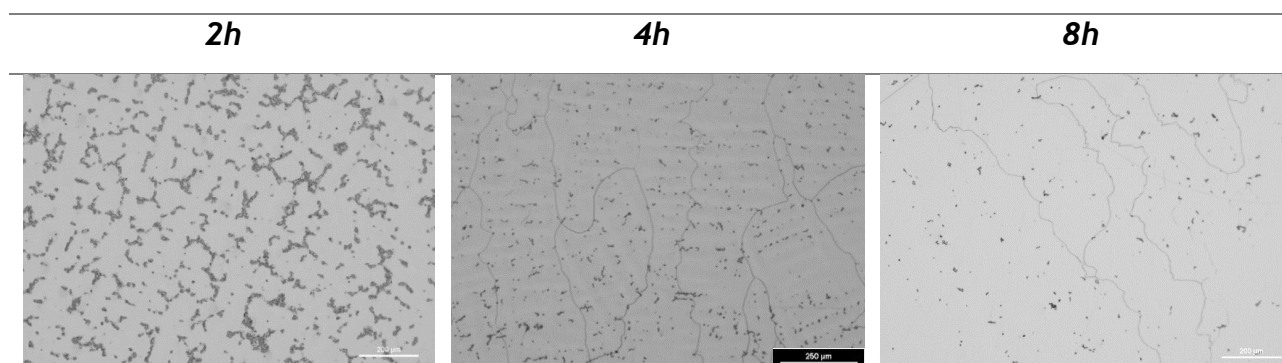


Figura 39- Microestruturas após solubilização a 1210 °C para estágios de 2, 4 e 8 horas.

Para estes tratamentos, verifica-se uma dissolução de carbonetos com o aumento do tempo de estágio. O resultado da quantificação (figura 40), revela uma forte diminuição até às 4 horas de estágio. Adicionalmente, as quatro zonas apresentam uma percentagem inferior a 2% ao fim de 8 horas. Para estas condições (estágio 8 horas), os carbonetos não dissolvidos apresentam uma morfologia globular, corroborando a teoria da esferoidização a temperaturas mais altas presente na literatura. Para além disso, surgem

maioritariamente nas regiões intragranulares, diminuindo a percentagem de carbonetos nas fronteiras de grão.

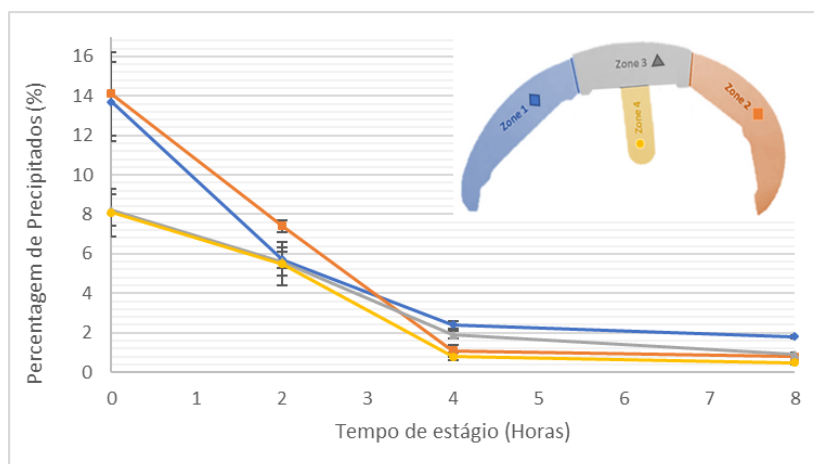


Figura 40- Percentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1210 °C.

O tratamento de 1250 ± 6 °C foi realizado durante 2, 4 e 8 horas de estágio. As microestruturas resultantes destes tratamentos encontram-se na figura 41.

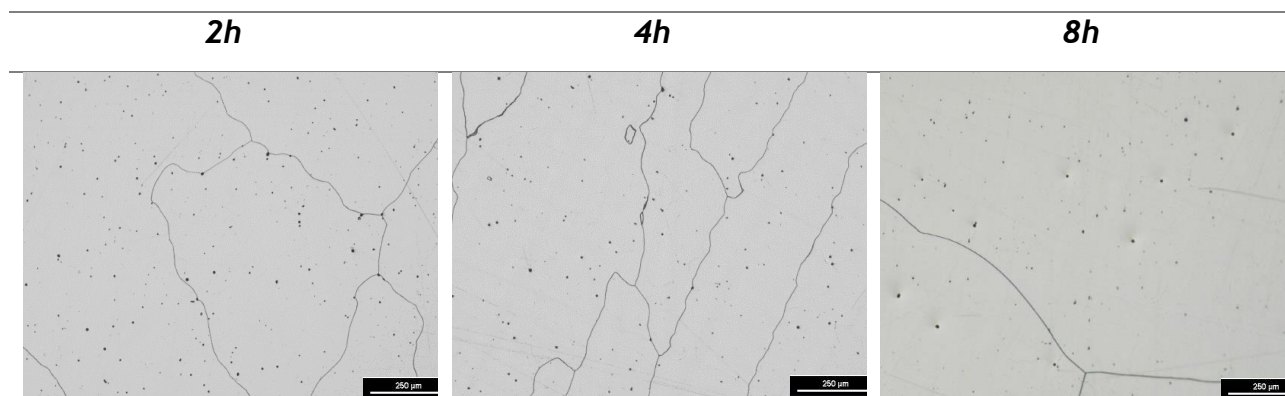


Figura 41- Microestruturas após solubilização a 1250 ± 6 °C para estágios de 2, 4 e 8 horas.

Verifica-se uma intensa diminuição na percentagem de carbonetos ao fim de apenas 2 horas (figura 41), sobretudo junto das fronteiras de grão, observando-se fronteiras de grão isentas de carbonetos. Também se verifica a esferoidização dos carbonetos nas regiões intragranulares, para todos os tempos de estágio. O estágio de 8 horas permitiu obter a maior dissolução, alcançando uma microestrutura homogênea com uma distribuição de carbonetos muito reduzida, em que as quatro zonas apresentam uma percentagem inferior a 1% (ver figura 42).

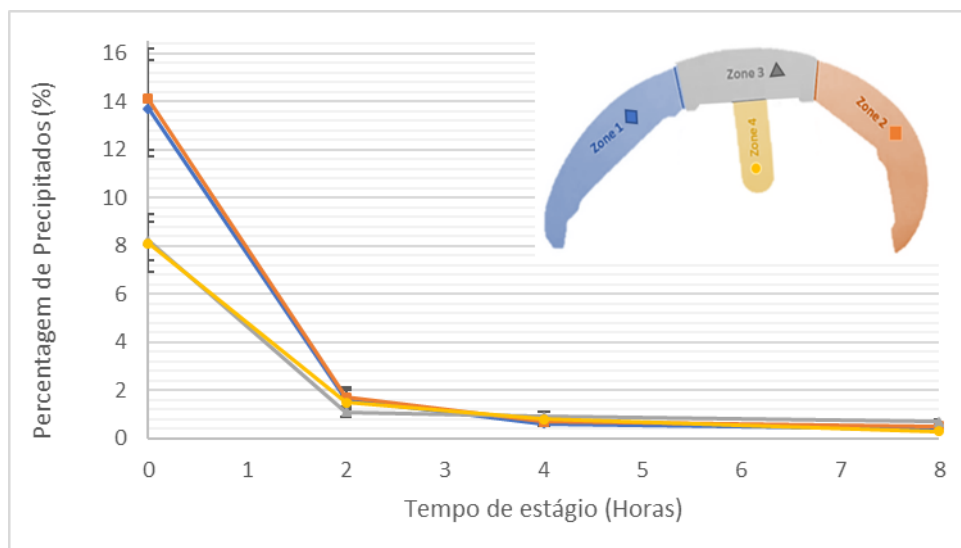


Figura 42- Porcentagem de carbonetos em função do tempo de estágio à temperatura de 1250 °C.

4.2.3. Análise da influência da temperatura de solubilização na microestrutura

De forma a analisar o efeito da temperatura de solubilização na dissolução de carbonetos, as figuras 43, 44 e 45 apresentam a quantificação de carbonetos em função da temperatura, para estágios de 2, 4 e 8 horas.

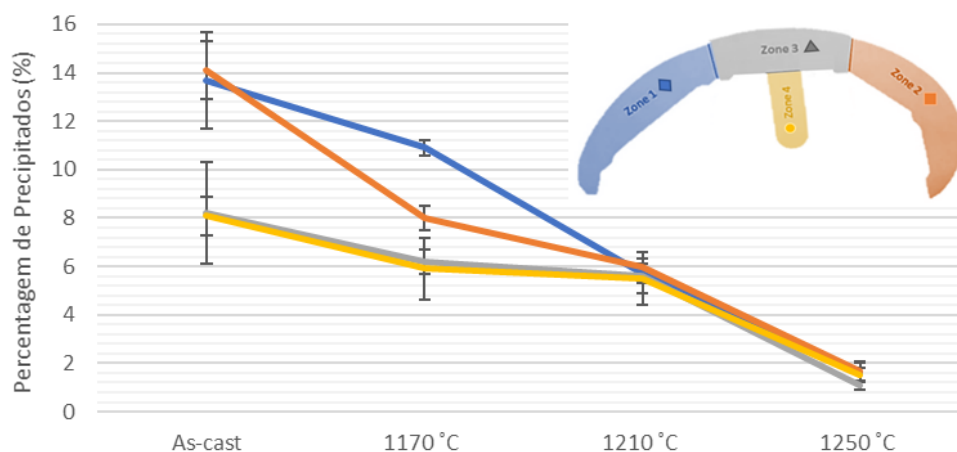


Figura 43- Porcentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 2 horas.

Para estágios de 2 horas, a temperatura de solubilização influencia intensamente a microestrutura da liga, registrando-se uma grande diferença na porcentagem de carbonetos para as três temperaturas testadas. Para além disso, só existe a sua homogeneização nas diferentes zonas da amostra, a partir de 1210 °C, com porcentagens de carbonetos inferiores a, aproximadamente, 6%. Contudo, só a temperatura de 1250 °C permite alcançar uma porcentagem de carbonetos inferior a 2%.

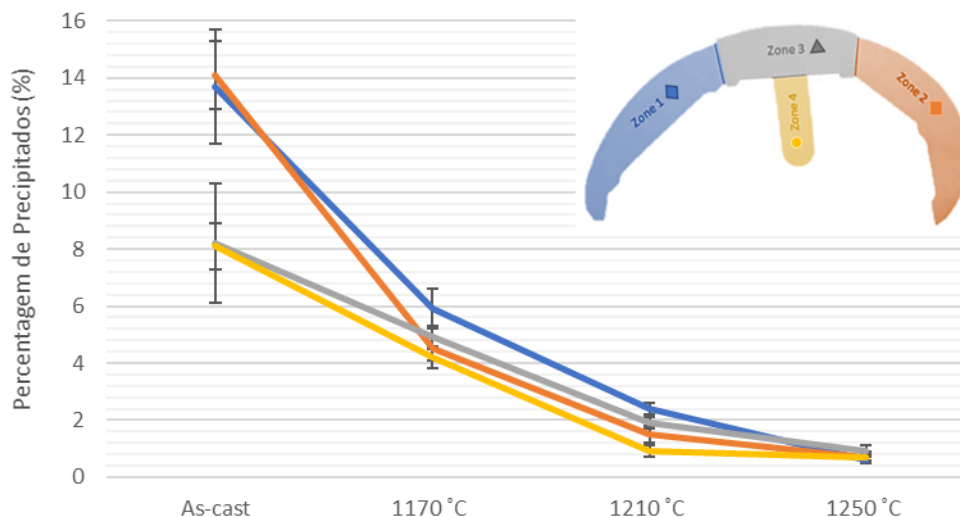


Figura 44- Percentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 4 horas.

O aumento do estágio de solubilização para 4 horas permite minimizar a heterogeneidade microestrutural observada a 1170 °C para estágios de 2 horas, reduzindo a percentagem de carbonetos para valores compreendidos entre 4 e 6%. Complementarmente, não existe uma diferença tão acentuada entre os 1210 e os 1250°C, contrariamente ao que foi verificado para estágios de 2 horas. A utilização destas temperaturas permite obter microestruturas homogêneas com percentagens inferiores a 3% e 1%, respetivamente.

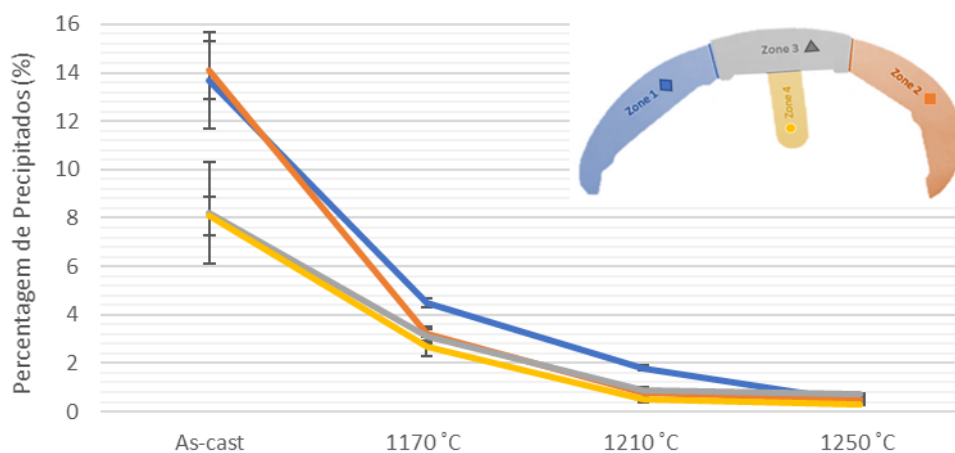


Figura 45- Percentagem de carbonetos em função da temperatura de solubilização para estágios de 8 horas.

Para as três temperaturas testadas durante estágios de 8 horas, verifica-se uma intensa diminuição na percentagem de carbonetos, visto que, existe mais tempo para a difusão dos elementos de liga (nomeadamente Cr e Mo) na matriz de Co- α . De facto, a partir de 1170 °C são obtidas microestruturas homogêneas com percentagens de carbonetos inferiores a 4%. Novamente, para estágios de 8 horas, não existe variações significativas entre os 1210 e os 1250°C, atingindo-se valores inferiores a 1%.

De realçar que, a 1170 °C, independentemente do tempo de estágio, observam-se carbonetos massivos (*blocky*) nas fronteiras de grão (ver figura 46). Desta forma, seria espectável que a utilização de temperaturas de solubilização superiores, reduzisse e/ou eliminasse os carbonetos massivos que, segundo a literatura, prejudicam as propriedades mecânicas da liga, aumentando a fragilidade.

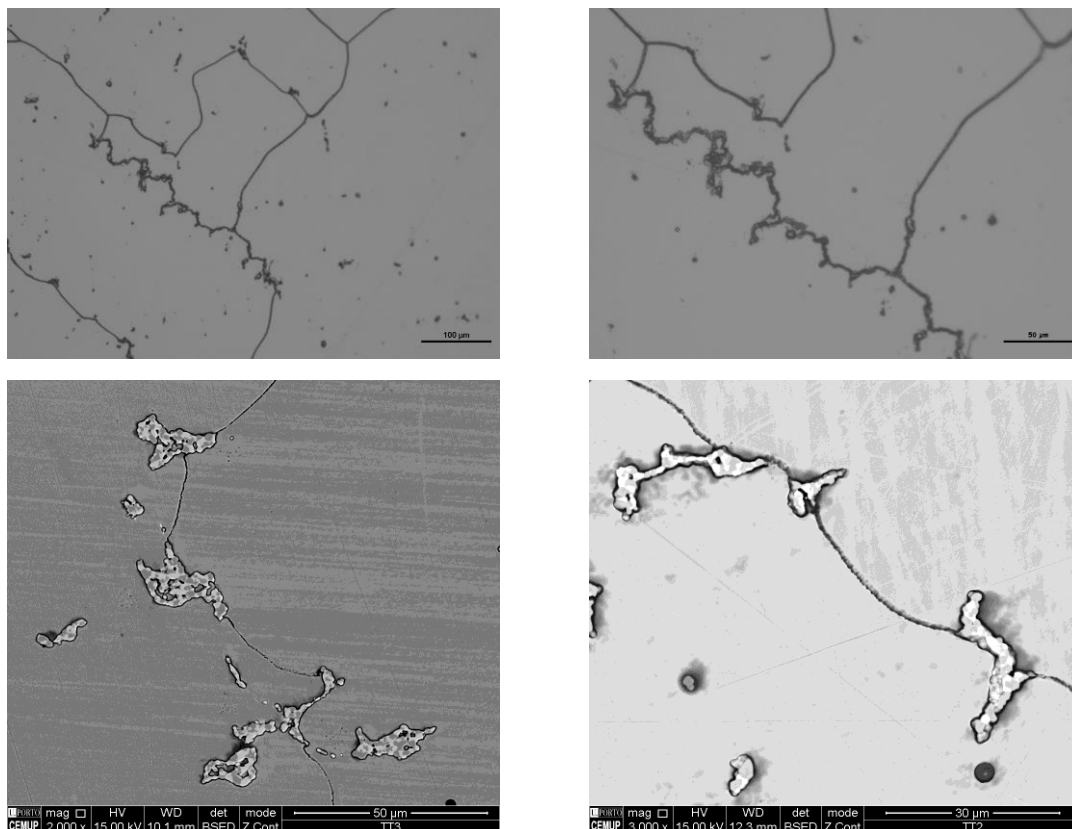


Figura 46- Carbonetos massivos na fronteira de grão das amostras tratadas termicamente a 1170 °C, com microscopia ótica e SEM.

Independentemente das condições de tratamento térmico utilizadas, os microconstituintes presentes na microestrutura da liga ASTM F-75 após solubilização, correspondem às partículas escuras esféricas e a carbonetos “bifásicos” (ver figura 47).

A análise de EDS, presente na figura 47, permite afirmar que os carbonetos apresentam zonas (cinzento escuro) mais ricas em crómio e zonas (cinzento claro) mais ricas em molibdénio e silício. Esta diferença deve-se, possivelmente, ao processo de dissolução que ocorre durante o tratamento de solubilização, uma vez que a taxa de difusão dos elementos é diferente a elevadas temperaturas. Contudo, com base nas análises realizadas, não foi possível esclarecer melhor esta diferença de composição química. De realçar que, a literatura refere apenas que os carbonetos presentes após solubilização correspondem a carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, ricos em crómio e molibdénio.

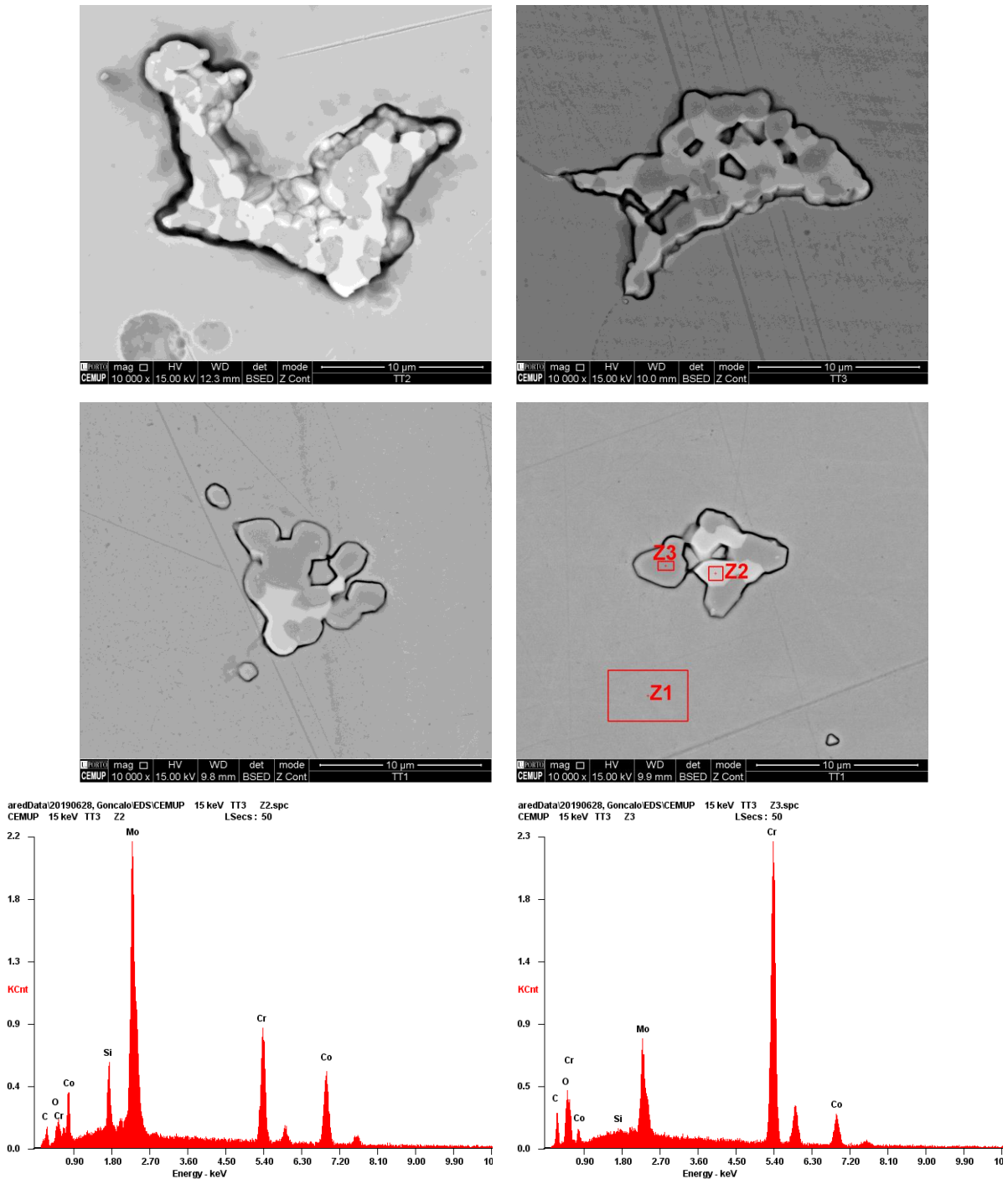


Figura 47- Análise SEM e EDS dos carbonetos após tratamento de solubilização a 1170 e 1210 °C.

De realçar que, a composição química da matriz mantém-se semelhante para todas as condições de solubilização analisadas e as partículas escuras permanecem na microestrutura, correspondendo a óxidos de silício (figura 48).

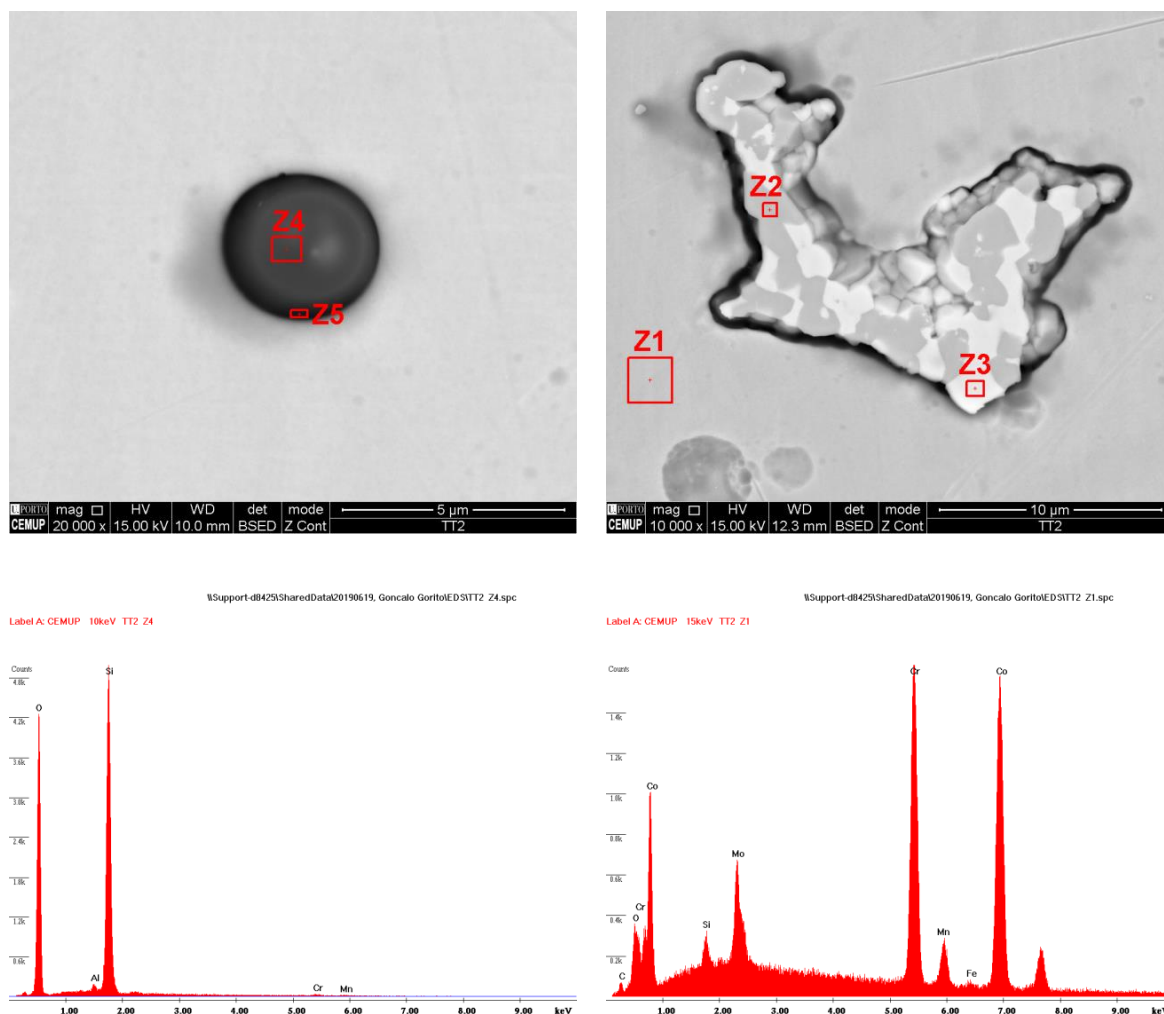


Figura 48- Análise SEM e EDS das partículas escuras e da matriz de Co- α após solubilização a 1170, 1210 e 1250 °C.

Relativamente ao tamanho e fator de forma do grão da matriz de Co- α (ver figuras 49 e 50), não existe variação significativa com a realização dos tratamentos de solubilização, sendo que os grãos das zonas 1 e 2 se revelam alongados. Do mesmo modo, os grãos da zona 4 permanecem com tamanho de grão idêntico e com geometria aproximadamente equiaxial, mesmo para temperaturas e tempos mais elevados. Relativamente à zona 3, apesar do tamanho de grão tender a aumentar com o aumento da temperatura ou do estágio de solubilização, existe uma grande variação para cada temperatura analisada, o que não permite retirar resultados conclusivos. Para isso, seria necessário realizar uma análise mais detalhada, tanto para condições *as-cast*, como após tratamento de solubilização. Ainda assim, o tamanho de grão médio desta zona ainda é muito superior às restantes zonas. De igual modo, o fator de forma do grão da zona 3, não varia significativamente com a realização do tratamento de solubilização.

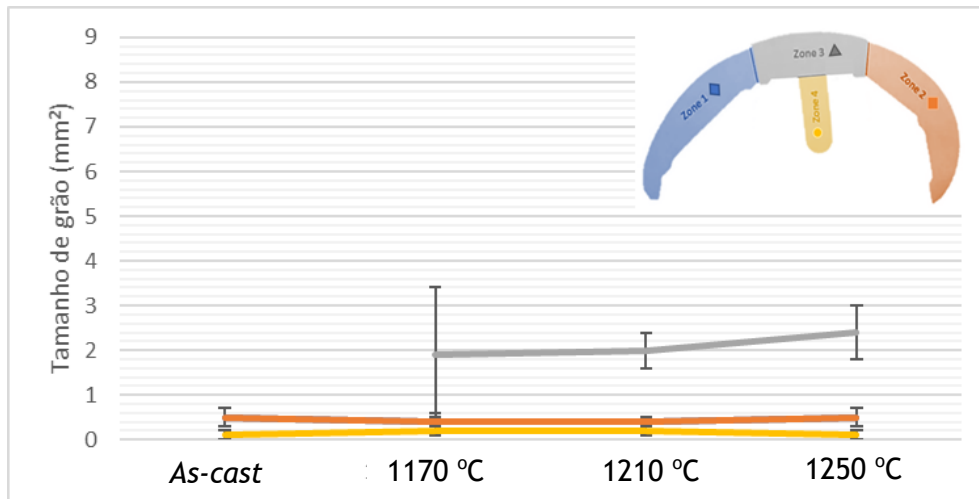


Figura 49- Tamanho de grão da matriz de Co- α em função da temperatura de solubilização.

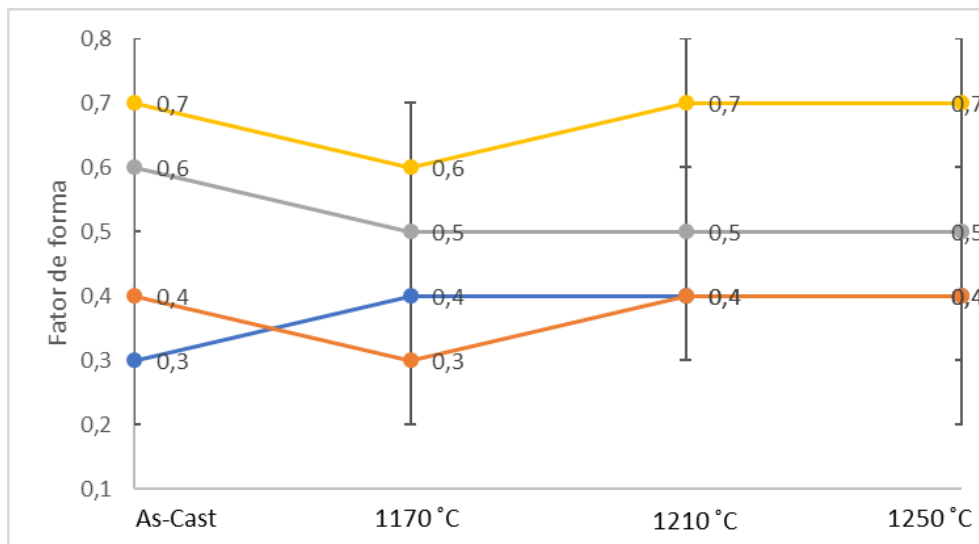


Figura 50- Fator de forma dos grãos da matriz de Co- α em função da temperatura de solubilização.

4.2.4. Arrancamento de carbonetos durante o polimento

A análise microestrutural mostra microcavidades (ver figura 51) localizadas na continuidade dos carbonetos, induzindo a possibilidade de arrancamento durante o polimento das amostras.



Figura 51- Microcavidades localizadas na continuidade dos carbonetos.

De facto, a análise SEM e EDS permitiu confirmar este fenómeno (ver figura 52).

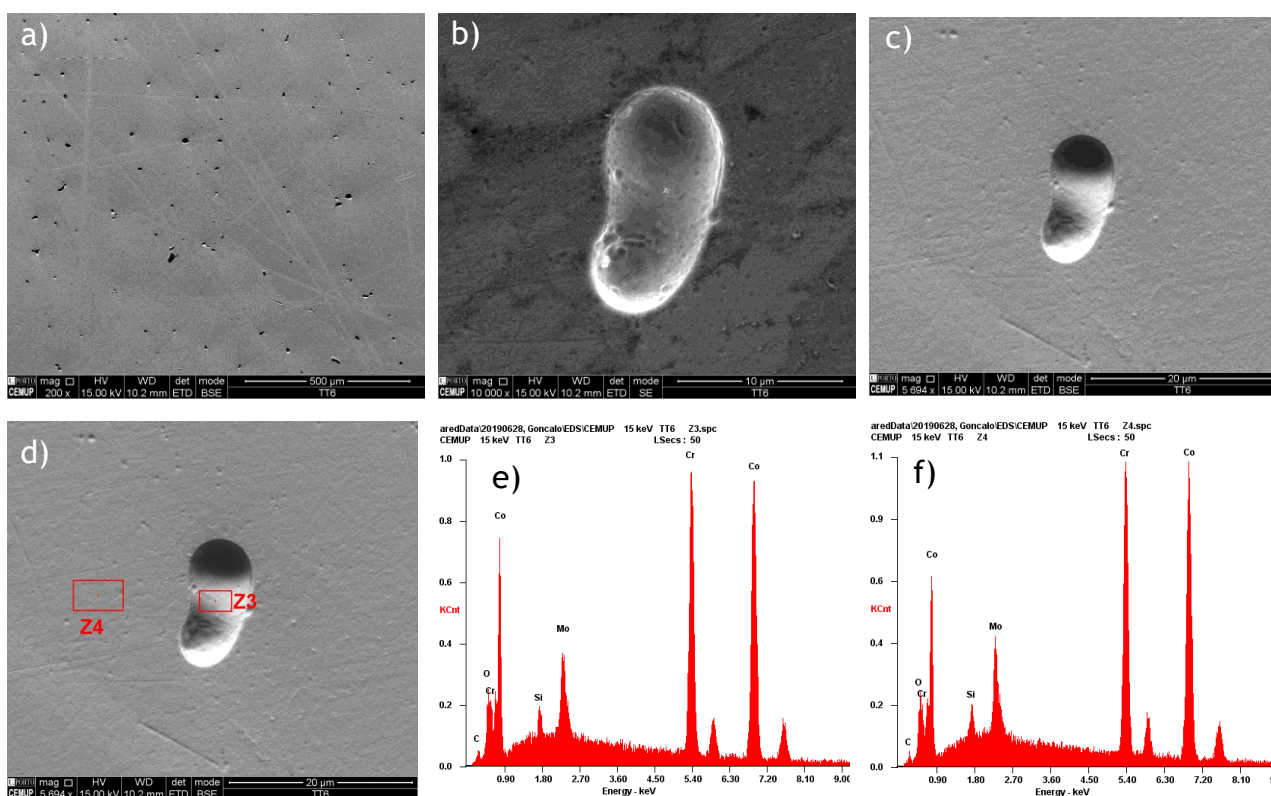


Figura 52- a) Imagem SEM de microcavidades; Figura b) Pormenor de uma cavidade em modo de eletrões secundários; c) Pormenor de uma cavidade em modo de eletrões retrodifundidos; d) a f) Análise EDS.

A figura 52b, permite concluir que se trata de uma depressão devido ao brilho na fronteira. Por outro lado, em eletrões retrodifundidos (figura 52c), é possível observar a textura topográfica da cavidade, correspondendo as zonas claras a regiões mais profundas e as zonas escuras a depressões mais superficiais. A análise EDS destas cavidades, presente na figura 52d), 52e) e 52f), permitiu verificar que a composição química corresponde à composição química da matriz, corroborando a teoria do arrancamento dos carbonetos.

Este arrancamento pode ser explicado pela heterogeneidade de propriedades, nomeadamente dureza, dos constituintes microestruturais e, o excesso de polimento, faz

com que sejam removidas diferentes quantidades de material durante o processo, dando origem ao fenómeno de *pitting* [81].

O fenómeno *pitting* é caracterizado por cavidades de dimensões reduzidas, causando depressões na microestrutura, visíveis na figura 52a). Estas depressões surgem devido à diferença de durezas entre a matriz (mais macia) e os carbonetos (mais duros) e pela sua fraca adesão à matriz, sendo esta mais facilmente desbastada durante o polimento. Uma vez removido todo o material circundante, o precipitado é eliminado por arrancamento [81, 82].

A pressão excessiva e a duração prolongada durante o polimento, constituem as principais causas deste defeito, pelo que a resolução do problema passa por reduzir a pressão e o tempo utilizados no polimento. Quando estes defeitos surgem na superfície, a recuperação das peças passa por remover a camada por fresagem [83].

O tratamento térmico, também pode estar relacionado com a origem deste problema, caso seja realizado sem atmosfera controlada. Esta ausência de atmosfera controlada pode induzir a descarburização, agravando a heterogeneidade de durezas entre os carbonetos e a matriz de Co- α , uma vez que os elementos de liga (nomeadamente o carbono) presente em solução sólida, difundir-se-ão, amaciando a matriz de cobalto. Desta forma, os tratamentos térmicos devem ser realizados em fornos de vácuo ou em fornos com atmosfera controlada.

Neste trabalho, o arrancamento de carbonetos ocorreu para todas as condições de tratamento térmico utilizadas, tendo sido agravado quando o tratamento foi realizado no forno de mufla sem atmosfera controlada. A realização de ensaios de microdureza Vickers (tabela 10), permitiu comprovar o que foi referido anteriormente, verificando-se uma heterogeneidade de propriedades, designadamente dureza, nos diferentes constituintes microestruturais. Na literatura não estão definidos valores de microdureza dos diferentes constituintes microestruturais, impossibilitando a comparação com os valores obtidos.

Tabela 10- Microdureza Vickers dos diferentes constituintes microestruturais da liga ASTM F-75.

Constituinte microestrutural	Microdureza Vickers (HV 0,01)
Matriz Co- α	374 \pm 24
Carbonetos	927 \pm 161

4.3. Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas (resistência mecânica- Rm, tensão limite convencional de proporcionalidade- Rp0,2, alongamento- A% e dureza HV) para condições *as-cast* e das amostras tratadas termicamente, encontram-se resumidas no anexo C. Os gráficos de tração dos provetes analisados, encontram-se no anexo D. As figuras 53-61, apresentam os gráficos que permitem comparar as propriedades das amostras tratadas termicamente com a amostra em estado bruto de fundição, evidenciando as especificações.

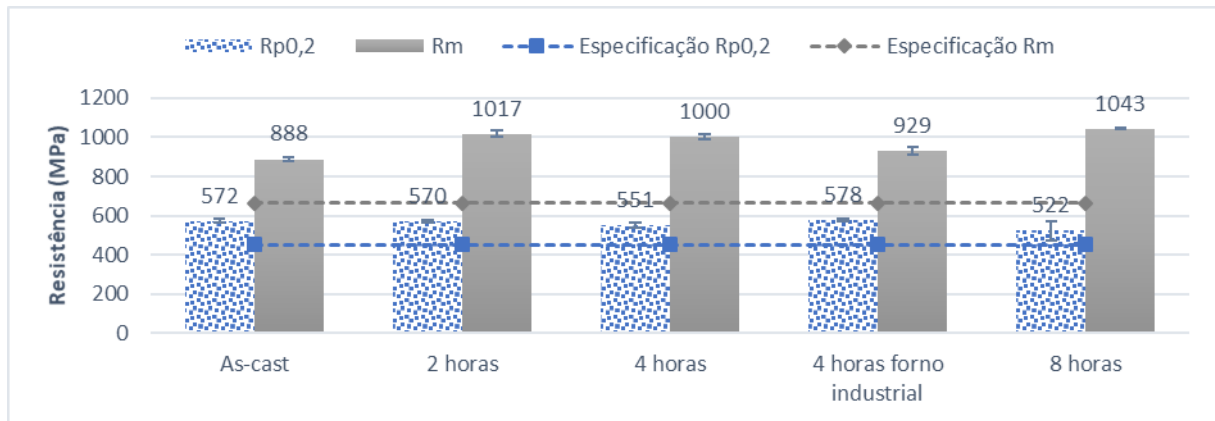


Figura 53- Resistência mecânica após solubilização a 1170 °C.

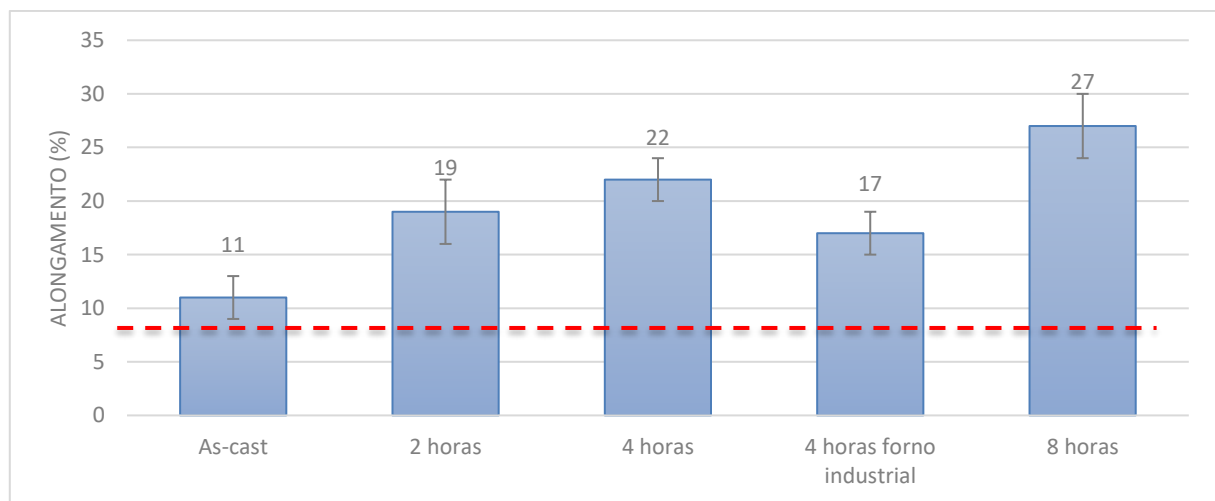


Figura 54- Alongamento após solubilização a 1170 °C.

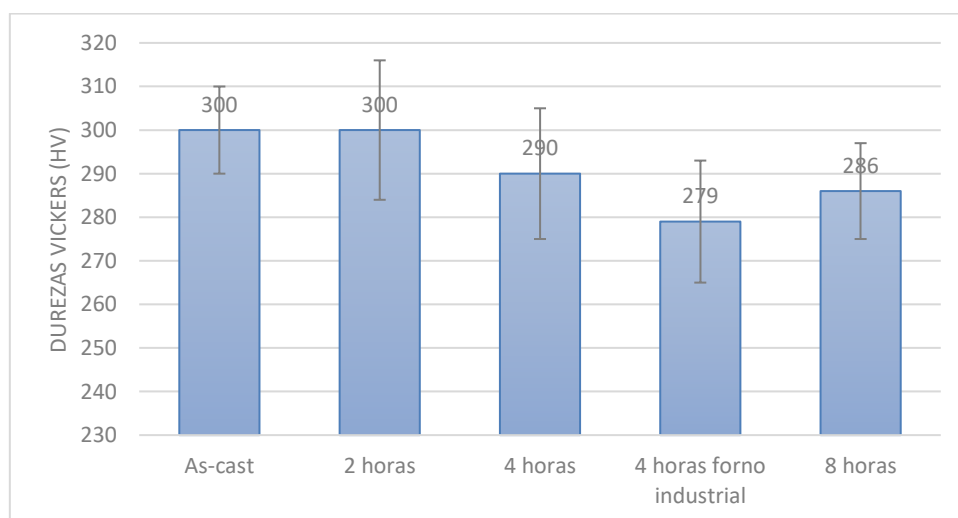


Figura 55- Dureza Vickers após solubilização a 1170 °C.

Os resultados permitem verificar uma subida de Rm com o tratamento de solubilização, enquanto que, o aumento do tempo de solubilização não parece afetar o seu valor. O valor de Rp0,2 é idêntico na situação *as-cast* e após solubilização a 1170 °C, enquanto que a dureza diminui para estágios mais longos.

O alongamento aumenta consideravelmente após solubilização. De facto, para a condição *as-cast*, o alongamento encontra-se muito próximo do limite mínimo especificado de 8% e, a realização de um tratamento de solubilização com um estágio de 8 horas, permite alcançar um valor de 27%.

Confrontando estes valores com a análise microestrutural, é possível averiguar que, o aumento do tempo de solubilização a 1170°C permite obter microestruturas com uma dissolução crescente de carbonetos e que, conseqüentemente, permitirá melhorar as propriedades mecânicas, com especial destaque para o alongamento e resistência mecânica.

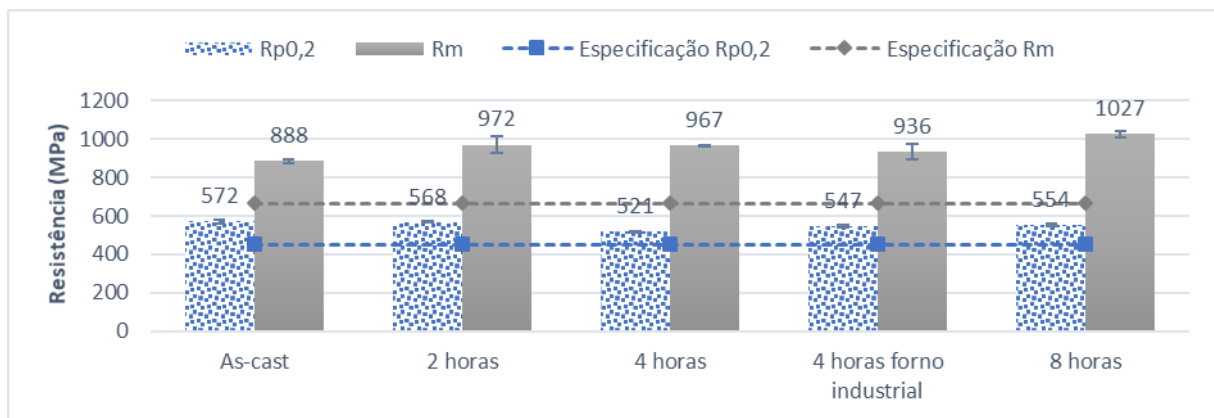


Figura 56- Resistência mecânica após solubilização a 1210 °C.

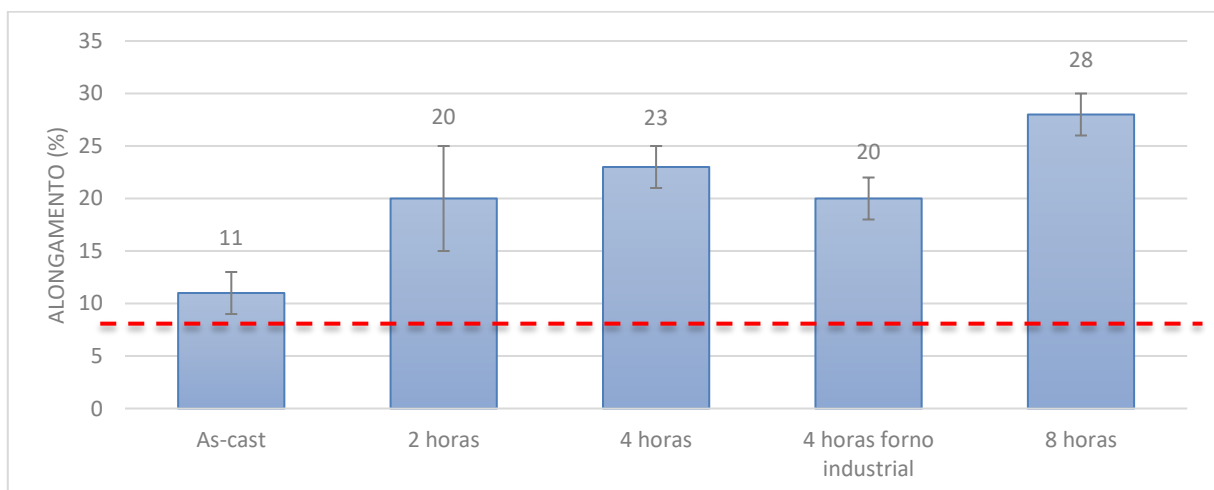


Figura 57- Alongamento após solubilização a 1210 °C.

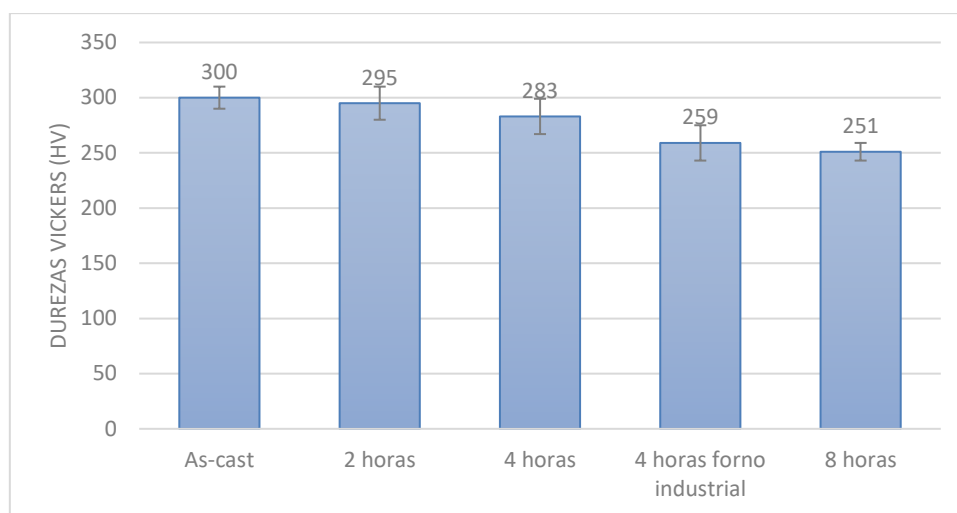


Figura 58- Dureza Vickers após solubilização a 1210 °C.

A realização do tratamento de solubilização a 1210 °C, permite melhorar os valores de Rm, apesar do aumento do tempo de solubilização não afetar esta propriedade. O Rp0,2 mantém-se semelhante, comparativamente com a condição *as-cast*, enquanto que os valores de dureza diminuem com o aumento do tempo de estágio a 1210 °C. O aumento do tempo de estágio, também permite melhorar os valores de alongamento da liga, atingindo os 28%, cerca de 3 vezes superior ao valor de alongamento para condições *as-cast*. De realçar que o tratamento de solubilização durante 2 horas e arrefecimento em água, já permite uma melhoria significativa nas propriedades, obtendo-se valores de alongamento semelhantes ao tratamento *standard* realizado na Zollern.

Como referido anteriormente, estágios de 4 e 8 horas a 1210 °C, permitem uma elevada dissolução dos carbonetos e uma homogeneização da estrutura, resultando percentagens inferiores a 3%, para todas as zonas da amostra. Adicionalmente, os carbonetos surgem preferencialmente nas regiões intragranulares, diminuindo o teor de carbonetos massivos na fronteira de grão e, apresentam uma dimensão muito inferior aos encontrados em condições *as-cast*. Tal, poderá justificar a melhoria do alongamento referida anteriormente, e que atinge os 28%, uma vez que existe um número reduzido de obstáculos ao movimento das deslocações, favorecendo a deformação.

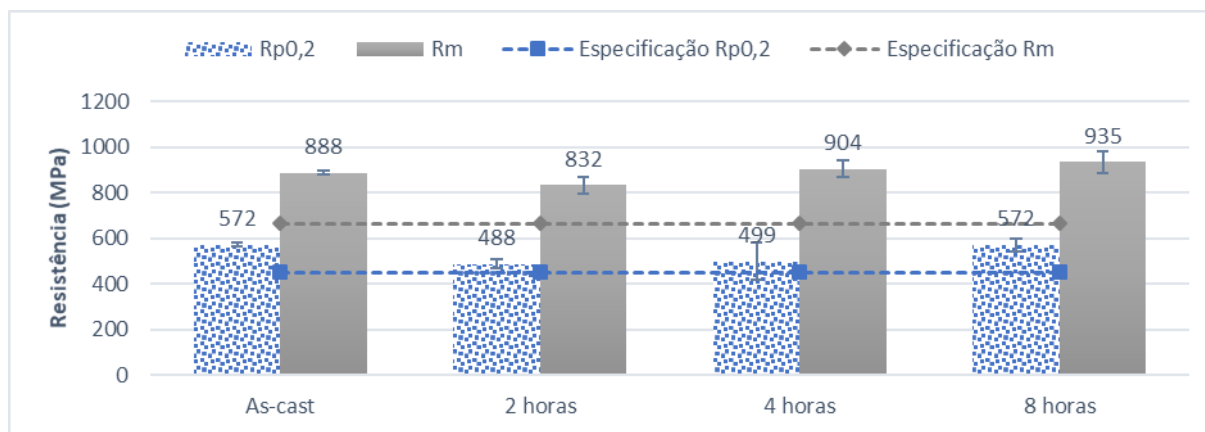


Figura 59- Resistência mecânica após solubilização a 1250 °C.

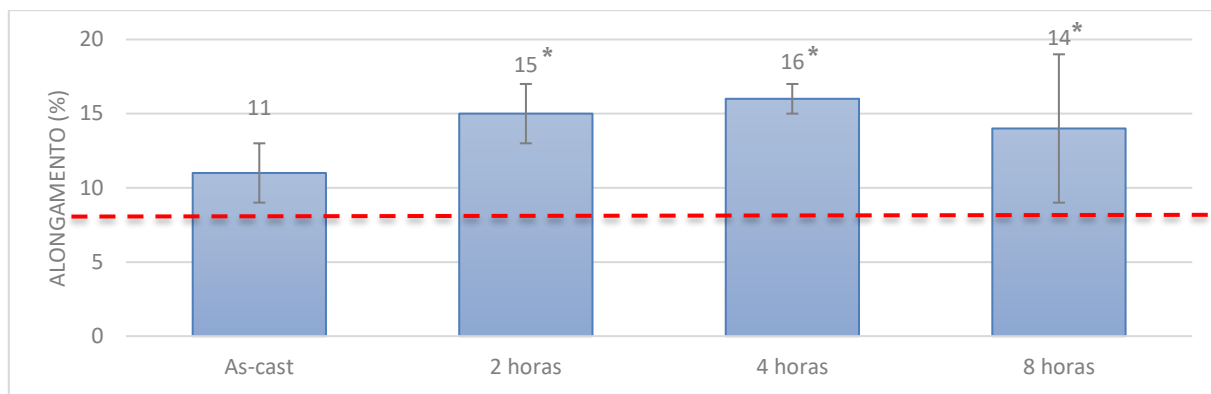


Figura 60- Alongamento após solubilização a 1250 °C.

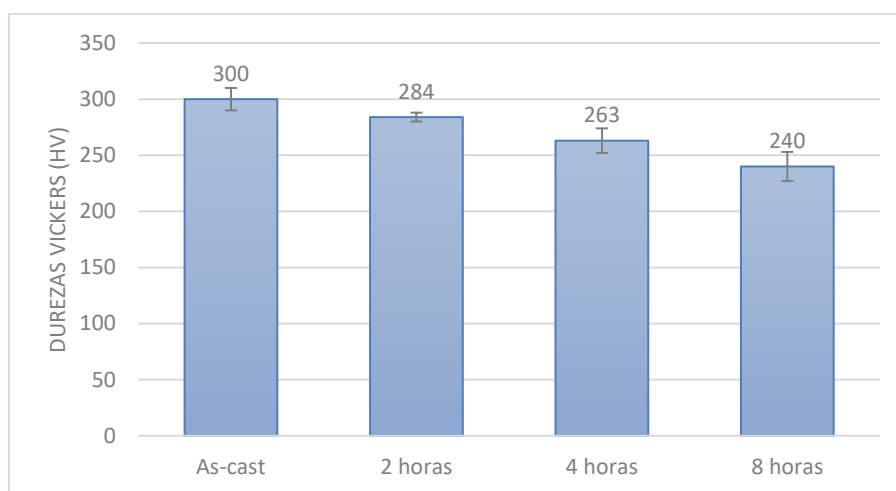


Figura 61- Dureza Vickers após solubilização a 1250 °C.

O tratamento de solubilização a 1250 °C produz resultados diferentes dos anteriores. Pela análise dos gráficos, os valores de Rm só variam significativamente para estágios de 8 horas e, o Rp0,2 encontra-se muito próximo do limite mínimo especificado após solubilização, nomeadamente para 2 e 4 horas. O alongamento também segue um comportamento atípico, não variando significativamente com o aumento do tempo de estágio. Por outro lado, existe uma diminuição nos valores de dureza com o aumento do estágio de solubilização.

Confrontando estes valores com a análise microestrutural, seria espectável obter valores de propriedades mecânicas superiores, nomeadamente alongamento, uma vez que o tratamento de solubilização a 1250 °C permitiu obter microestruturas homogêneas e praticamente isentas de carbonetos, atingindo valores inferiores a 1% para tratamentos de solubilização durante 4 e 8 horas.

Este comportamento poderá ser justificado observando o estado superficial dos provetes após solubilização a 1250 °C (figura 62). De facto, a realização dos tratamentos numa atmosfera não controlada, associados a tâmporas em água, não permitiu evitar a

danificação dos *fillets* necessários para a realização e validação dos ensaios de tração. Apesar de terem sido repetidos vários tratamentos de solubilização na tentativa de evitar estes incidentes, nenhum dos provetes se apresentou isento de deterioração superficial.

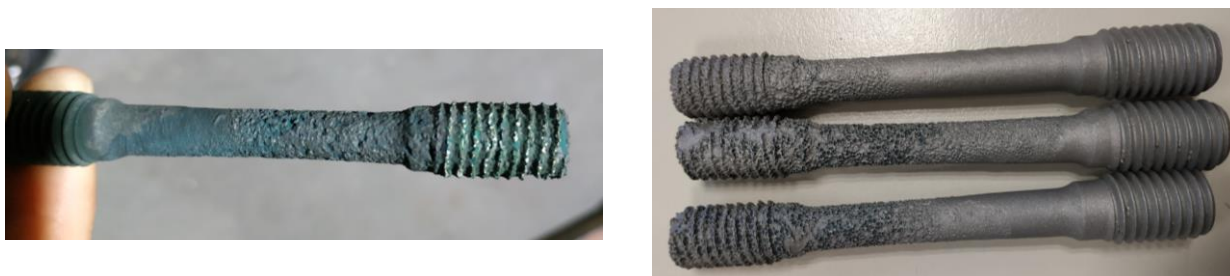


Figura 62- Estado superficial dos provetes de tração após solubilização a 1250 ± 6 °C.

De ressaltar que, para estágios de solubilização constantes de 2, 4 ou 8 horas, a temperatura de solubilização não afeta significativamente os valores de alongamento (ver figura 63).

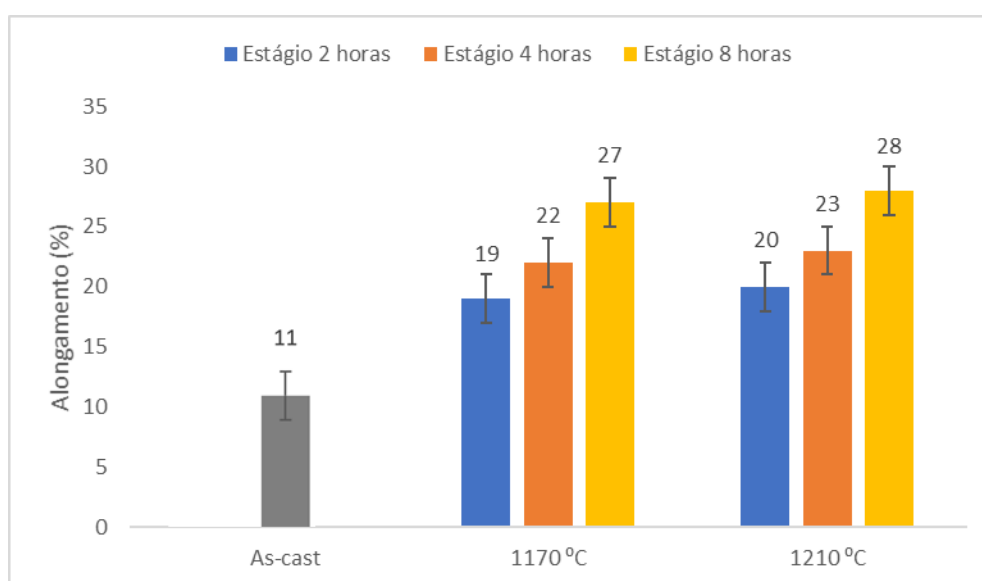


Figura 63- Alongamento em função da temperatura de solubilização para estágios de 2, 4 e 8 horas.

Em contrapartida, apesar do tempo de estágio ser idêntico, os valores das propriedades mecânicas, designadamente o alongamento, das amostras tratadas termicamente num forno de mufla e arrefecidas em água, são superiores às amostras tratadas sob atmosfera protetora e arrefecimento gasoso num forno industrial (figura 64). Ainda que este acontecimento tenha sido espectável, tal poderá ser justificado pela elevada severidade de arrefecimento, nomeadamente têmpera em água, que impede a precipitação no arrefecimento e mantém a microestrutura de elevadas temperaturas à

temperatura ambiente, com uma matriz sobressaturada em elementos de liga e, conseqüentemente, reduzida percentagem de carbonetos.

Ainda assim, o arrefecimento em gás inerte sob pressão, apresenta vantagens relativamente ao arrefecimento em meio líquido, na medida em que é mais simples manipular a lei de arrefecimento à custa da pressão e velocidade do gás. Amostras solubilizadas com atmosfera controlada e arrefecimento com gás inerte sob pressão, apresentam um ótimo acabamento superficial após tratamento, dado que a respetiva superfície não sofre reações com a atmosfera. Adicionalmente, as distorções ocorridas por este processo são minimizadas, em virtude do elevado rigor com que são controladas as leis de arrefecimento.

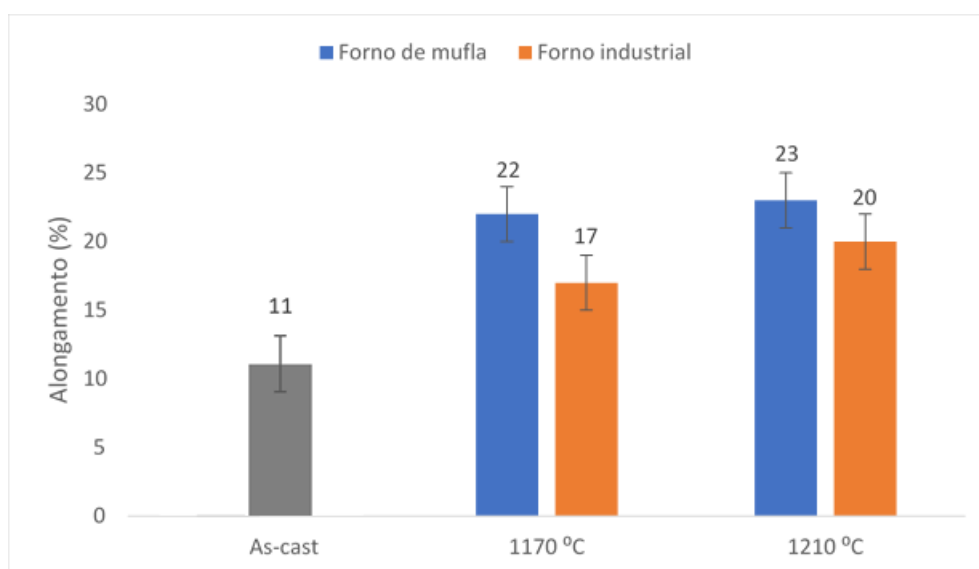


Figura 64- Alongamento em função da temperatura de solubilização para 4 horas de estágio.

Complementarmente à validação do tratamento térmico, o estudo das condições de solubilização, possibilitou uma otimização do tratamento térmico realizado na empresa. De facto, sendo o tratamento *standard* realizado a 1210 °C, a alteração da temperatura de solubilização para 1170 °C, permitiria reduzir 11% dos gastos energéticos associados ao tratamento. Apesar do tratamento a 1170 °C originar uma microestrutura com uma maior percentagem de carbonetos, nomeadamente massivos, as propriedades mecânicas ultrapassam, com segurança, os limites mínimos especificados, especialmente o limite mínimo especificado de 8% para o alongamento.

5. Conclusões

Neste trabalho foram estudados os tratamentos térmicos da liga ASTM F-75, utilizada na fabricação de implantes ortopédicos. Esta liga satisfaz os requisitos exigidos aos biomateriais, porém as suas propriedades mecânicas são seriamente afetadas pela variação na composição química e nos parâmetros do processo de fabrico. Estudos anteriores revelam que as falhas nestes componentes têm sido associadas à baixa ductilidade da liga ASTM F-75 e, o efeito mais significativo dos tratamentos de solubilização, é o aumento desta propriedade através da dissolução de carbonetos.

O tratamento de solubilização afeta as propriedades mecânicas e a microestrutura da liga. Relativamente ao efeito da temperatura e do estágio de solubilização na microestrutura e propriedades, pode concluir-se o seguinte:

- a solubilização da liga a 1170, 1210 e 1250 °C, permite cumprir os requisitos, atingindo-se valores de alongamento superiores a 17% (estágio de 4 horas) e superiores a 25% (estágio de 8 horas);
- o tratamento de solubilização permite melhorar os valores de resistência mecânica (R_m) relativamente à condição *as-cast*;
- o aumento da temperatura (de 1170 para 1250 °C) ou do estágio de solubilização (de 2 para 8 horas) diminui a percentagem de carbonetos na microestrutura;
- independentemente das condições de solubilização utilizadas, a análise EDS indica que os precipitados ricos em crómio e molibdénio, correspondem a carbonetos do tipo $M_{23}C_6$;
- após solubilização a 1170 °C, observam-se carbonetos massivos (*blocky*) nas fronteiras de grão, considerados prejudiciais do ponto de vista da ductilidade do material;
- existe uma intensa dissolução de carbonetos para temperaturas de 1210 e 1250 °C, durante estágios de 4 e 8 horas, obtendo-se percentagens inferiores a 3%;
- os carbonetos assumem uma morfologia arredondada nos tratamentos de solubilização a 1210 °C durante 8 horas e a 1250 °C, independentemente do estágio;
- este trabalho possibilitou uma otimização do tratamento térmico realizado na empresa, permitindo reduzir 11% dos gastos energéticos associados.

6. Trabalhos futuros

A realização do tratamento HIP não cumpriu o prazo estabelecido inicialmente, não permitindo apresentar resultados neste relatório. Seria muito interessante realizar a análise microestrutural e mecânica de amostras submetidas a HIP, com o objetivo de estudar a sua influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do material. Uma vez que o principal objetivo da realização do HIP é reduzir e/ou eliminar porosidade, seria igualmente interessante realizar TC antes e após o HIP.

Nesta dissertação, verificou-se que os valores de propriedades mecânicas das amostras sujeitas a tratamento de solubilização em atmosfera exclusiva de azoto, cumprem as especificações. Desta forma, seria importante para a empresa, estudar as alterações superficiais nos implantes com a realização do tratamento nestas condições.

Seria igualmente interessante estudar a resistência ao desgaste dos implantes femorais, devido ao fenômeno de arrancamento de carbonetos verificado na caracterização microestrutural das amostras.

Por último, é importante realizar os ensaios de tração em provetes maquinados e verificar o efeito da alteração superficial nos resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

- [1] Z. G. C. KG. (2019). *Fábrica Vermoim MAIA, Portugal*. Available: <https://www.zollern.com/pt/company/zollern-no-mundo/zollern-porto.html>
- [2] Z. G. C. KG. (2019). *Welcome to ZOLLERN. Solid Metals. Fine Solutions*. Available: <https://www.zollern.com/en/>
- [3] M. Paul W. Manner. (2016, 15.11.2018). *Knee Replacement Implants*. Available: <https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/knee-replacement-implants/>
- [4] M. Jared R. H. Foran. (2015, 28 de outubro). *Total Knee Replacement*. Available: <https://orthoinfo.aaos.org/en/treatment/total-knee-replacement/>
- [5] C. Gonçalves, "Desenvolvimento da Metodologia de Projeto e Fabrico de Próteses à medida do Paciente," 2011.
- [6] E. G. J. Gallo, S. B. Goodman, "Implants for Joint Replacement of the Hip and Knee," in *Materials for Bone Disorders*, S. Bose and A. Bandyopadhyay, Eds.: Academic Press, 2017, pp. 119-196.
- [7] N. S. Manam *et al.*, "Study of Corrosion in Biocompatible Metals for Implants: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, pp. 698-715, 2017.
- [8] K. Magalhães, "Avaliação Biomecânica do Desempenho de Prótese Femoral com Rigidez Variável," Escola Superior de Tecnologia e Gestão Instituto Politécnico de Bragança, 2014.
- [9] A. M. M. Navarro , O. Castaño and J.A. Planell, "Biomaterials in Orthopaedics," *J R Soc Interface*, vol. 5, no. 27, pp. 1137-58, Oct 6 2008.
- [10] G. Bellefontaine, "The Corrosion of CoCrMo alloys for Biomedical Applications," Master, School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham, 2010.
- [11] J. Cawley, J. E. P. Metcalf, A. H. Jones, T. J. Band, and D. S. Skupien, "A Tribological Study of Cobalt Chromium Molybdenum alloys used in Metal-on-Metal Resurfacing Hip Arthroplasty," *Wear*, vol. 255, no. 7, pp. 999-1006, 2003.
- [12] L. H. J. Jones, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*, 1st Edition ed. Woodhead Publishing, 2005, p. 304.
- [13] T. F. o. t. A. i. R. i. M. (FARM). (2016). *Types of Total Knee Implants*. Available: <https://bonesmart.org/knee/types-of-total-knee-implants/>
- [14] D. Klarstrom, P. Crook, and A. Sharif, "Cobalt Alloys: Alloying and Thermomechanical Processing," in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*: Elsevier, 2017.
- [15] E. J. Evans and I. T. Thomas, "The in vitro toxicity of Cobalt-Chrome-Molybdenum alloy and its constituent Metals," *Biomaterials*, vol. 7, no. 1, pp. 25-29, 1986.
- [16] R. Félix, "Desenvolvimento do Fabrico de Proteses por Fundação de Precisão à Medida do Paciente," INEGI, Universidade do Porto, FEUP, 2008.
- [17] T. S. S. Winston O. Soboyejo, *Advanced Structural Materials. Properties, Design Optimization, and Applications*, 1st Edition ed. (no. Materials Engineering). 2006, p. 528.

- [18] J. R. Davis, "ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys," ASM International, 2000, p. 442.
- [19] Q. Chen and G. A. Thouas, *Metallic Implant Biomaterials* (Materials Science and Engineering: R: Reports). 2015, pp. 1-57.
- [20] *ISO 5832-4 Implants for surgery – Metallic Materials*, 2014.
- [21] K. W. Ruth Kaiser, Claire O'Brien and David J. Browne, "Effects of Section Size, Surface Cooling Conditions, and Crucible Material on Microstructure and As-Cast Properties of Investment Cast Co-Cr Biomedical Alloy," *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2013.
- [22] H. M. M. Gómez, A. Salinas, J. L. Rodríguez, J. Escobedo, M. Castro, and M. Méndez, "Relationship between Microstructure and Ductility of Investment Cast ASTM F-75 Implant alloy," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 34, pp. 157-163, 1997.
- [23] V. V. Valer, "Thermal Cooling Effects in the Microstructure and Properties of Cast Cobalt-Base Biomedical Alloys," University of Wisconsin-Milwaukee 2014.
- [24] K. Y. Sun Shi-Hai, Kurosu Shingo, Li Yun-Ping, Matsumoto Hiroaki, Chiba Akihiko, "Build Direction Dependence of Microstructure and High-temperature Tensile Property of Co-Cr-Mo alloy fabricated by Electron Beam Melting," *Acta Materialia*, vol. 64, pp. 154-168, 2014.
- [25] A. M. Ueki Kosuke, Ueda Kyosuke, Nakai Masaaki, Nakano Takayoshi, Narushima Takayuki, "Synchronous Improvement in Strength and Ductility of Biomedical Co-Cr-Mo alloys by Unique Low-Temperature Heat Treatment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 739, pp. 53-61, 2019.
- [26] K. P. Gupta, "The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 26, no. 1, pp. 87-92, 2005.
- [27] L. A. d. Santos, "Processeamento e Caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo (%peso) para Implantes," Escola de Engenharia de Lorena Universidade de São Paulo, 2012.
- [28] C. d. S. M. Martinelli, "Desenvolvimento e Caracterização de ligas Co-Cr-Mo," UNESP, Universidade Estadual Paulista 2016.
- [29] M. C. V. Kuzucu, H. C. elik, I. Aksoy, "Phase Investigation of a Cobalt base alloy containing Cr, Ni, W and C," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 74, 1996.
- [30] A. J. S.-G. H.F. López, "Martensitic Transformation in a Cast Co-Cr-Mo-C Alloy," *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, vol. Volume 39A, pp. 8-18, 2007.
- [31] S.-R. A. Mani, H.F. Lopez "Deformation induced FCC to HCP Transformation in a Co-27Cr-5Mo-0.05C alloy," *Materials Science and Engineering*, pp. 3037-3043, 2010.
- [32] M. Chauhan, "Microstructural Characterization of Cobalt Chromium (ASTM F75) cubes Produced by EBM technique- Influence of Carbon and Nitrogen content as well as Hot Isostatic Pressing," Department of Industrial and Materials Science, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2017.
- [33] C. Valero-Vidal, L. Casabán-Julián, I. Herraiz-Cardona, and A. Igual-Muñoz, "Influence of Carbides and Microstructure of CoCrMo alloys on their Metallic

- Dissolution Resistance," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 33, no. 8, pp. 4667-4676, 2013.
- [34] Z. Wang, Y. Yan, L. Xing, Y. Su, and L. Qiao, "The Role of Hard Phase Carbides in Tribocorrosion processes for a Co-based Biomedical alloy," *Tribology International*, vol. 113, pp. 370-376, 2017.
- [35] S. Zangeneh, H. R. Lashgari, and A. Roshani, "Microstructure and Tribological Characteristics of Aged Co-28Cr-5Mo-0.3C alloy," *Materials & Design*, vol. 37, pp. 292-303, 2012.
- [36] R. M. P. T. Kilner, G. C. Weatherly, C. Allibert, "Phase Identification and Incipient Melting in a cast Co-Cr Surgical Implant alloy," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 16, no. 1, pp. 63-79, 1982.
- [37] M. Durand-Charre, *The Microstructure of Superalloys*. Amsterdam, The Netherlands: Gordon and Breach Science Publishers, 1997, p. 78.
- [38] J. V. Giacchi, O. Fornaro, and H. Palacio, "Microstructural Evolution during Solution Treatment of Co-Cr-Mo-C Biocompatible alloys," *Materials Characterization*, vol. 68, pp. 49-57, 2012.
- [39] T. J. Band, "Materials and Metallurgy," D. J. W. McMinn, Ed., 2009, p. Chapter 2: Modern Hip Resurfacing.
- [40] L. E. Ramírez-Vidaurre, M. Castro-Román, M. Herrera-Trejo, C. V. García-López, and E. Almanza-Casas, "Cooling Rate and Carbon content effect on the Fraction of Secondary Phases Precipitate in as-cast Microstructure of ASTM F75 alloy," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, no. 4, pp. 1681-1687, 2009.
- [41] A. J. T. C. B. L. Daniell, "Solution Treatment Behavior of Co-Cr-Mo alloy," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 13, no. 2, 1979.
- [42] A. J.-H. Y. Bedolla-Gil, A. Perez-Unzueta, E. Garcia-Sanchez, R. Mercado-Solis and M.A.L. Hernandez-Rodriguez, "Influence of Heat Treatments on Mechanical Properties of a Biocompatibility alloy ASTM F75 " *Revista Mexicana de Física*, vol. 55, no. 1, pp. 1-5, 2009.
- [43] Y. Liao *et al.*, "New Insights into Hard Phases of CoCrMo Metal-on-Metal Hip Replacements," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 12, pp. 39-49, 2012.
- [44] B. R. C. R. Rosenthal, I. S. Bott, R. P. R. Paranhos, E. A. Carvalho, "Phase Characterization in As-cast F75 Co-Cr-Mo-C alloy," *Springer Science Business Media*, 2010.
- [45] R. Kaiser, K. Williamson, C. O'Brien, S. Ramirez-Garcia, and D. J. Browne, "The Influence of Cooling Conditions on Grain Size, Secondary Phase Precipitates and Mechanical Properties of Biomedical alloy Specimens produced by Investment Casting," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 24, pp. 53-63, Aug 2013.
- [46] K. Wiczerzak *et al.*, "The Effect of Temperature on the Evolution of Eutectic Carbides and M7C3 → M23C6 Carbides reaction in the rapidly Solidified Fe-Cr-C alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 698, pp. 673-684, 2017.

- [47] M. H. T. M. Caudillo, M. R. Castro, E. Ramírez, C. R. González, J. I. Juárez, "On Carbide Dissolution in an As-cast ASTM F-75 alloy," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 59, no. 2, pp. 378-385, 2002.
- [48] E. C. H. Mancha, J.I. Escalante, G. Mendoza, M. Méndez, F. Cepeda and E. Valdés, "M23C6 Carbide Dissolution Mechanisms during Heat Treatment of ASTM F-75 Implant alloys," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 32A, pp. 979-984, April 2001 2001.
- [49] Alfirano, "Microstructures Behavior in Biomedical Co-Cr-Mo-C-Si-Mn Alloys Containing Nitrogen " *Journal of Proceeding Series*, vol. Vol. 1, no. 2354-6026, pp. 93-96, 2014.
- [50] D. J. B. R Kaiser, K Williamson, C O'Brien, "Effects of Section Size And Cooling Rate on Microstructure and As-Cast Properties of Investment Cast Co-Cr Biomedical Alloy," in *Supplemental Proceedings: Materials Properties, Characterization, and Modeling*, vol. 27, TMS, Ed. no. 1): The Minerals, Metals, & Materials Society, 2012.
- [51] S.-H. Sun, Y. Koizumi, S. Kurosu, Y.-P. Li, and A. Chiba, "Phase and Grain Size Inhomogeneity and their Influences on Creep behavior of Co-Cr-Mo alloy Additive Manufactured by Electron Beam Melting," *Acta Materialia*, vol. 86, pp. 305-318, 2015.
- [52] J. D. G. R. William D. Callister, *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais - Abordagem Integrada*, 4ª Edição ed. 2014.
- [53] C. V. Vidal and A. I. Muñoz, "Effect of Thermal Treatment and applied Potential on the Electrochemical behaviour of CoCrMo Biomedical alloy," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 1798-1809, 02/15 2009.
- [54] E. T. Sang-Hak Lee, Naoyuki Nomura and Akihiko Chiba, "Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ni- and C-Free Co-Cr-Mo Alloys for Medical Applications," *Materials Transactions*, vol. 46, no. 8, pp. 1790-1793, 2005.
- [55] S. Kurosu, H. Matsumoto, and A. Chiba, "Grain Refinement of Biomedical Co-27Cr-5Mo-0.16N alloy by Reverse Transformation," *Materials Letters*, vol. 64, no. 1, pp. 49-52, 2010/01/15/ 2010.
- [56] A. T. Yuka Kajima, Nuttaphon Kittikundecha, Takayuki Nakamoto, Takahiro Kimura, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Takao Hanawa, Hidekazu Takahashi, Noriyuki Wakabayashi, "Effect of Heat-Treatment Temperature on Microstructures and Mechanical Properties of Co- Cr-Mo alloys fabricated by Selective Laser Melting," *Materials Science & Engineering*, 2018.
- [57] A. M. a. T. N. Alfirano, "Effect of Heat Treatment and Alloying Elements on Precipitation and Surface Behavior of Co-Cr-Mo Alloys," *ARPJN Journal of Engineering and Applied Sciences* vol. VOL. 12, no. ISSN 1819-6608 pp. 3808-3812, 2017.
- [58] M. H. F. H. Minouei, M. Meratin and H. Ghazvinizadeh "Heat Treatment of Cobalt-Base Alloy Surgical Implants with Hydroxyapatite-Bioglass for Surface Bioactivation," *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* vol. Vol. 9, no. Number 3, pp. 33-39, 2012.

- [59] R. M. R. a. J. W. J. Cohen, "Recommended Heat Treatment and alloy Additions for cast Co-Cr Surgical Implants," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 12, pp. 935-937, 1978.
- [60] J. Campbell, "Incipient Grain Boundary Melting," *Materials Science and Technology*, vol. 25, pp. 125-126, 2009.
- [61] M. K. Mallik, C. S. Rao, and V. V. S. Kesava rao, "Effect of Heat Treatment on Hardness of Co-Cr-Mo Alloy Deposited With Laser Engineered Net Shaping," *Procedia Engineering*, vol. 97, pp. 1718-1723, 2014/01/01 2014.
- [62] N. N. a. A. C. Shingo Kurosu, "Effect of Sigma Phase in Co-29Cr-6Mo Alloy on Corrosion Behavior in Saline Solution," *Materials Transactions*, vol. Vol. 47, no. No. 8, p. 1961 to 1964, 2006.
- [63] C. S. R. Mantrala Kedar Mallik, Vaddi Venkata Sundara Kesava Rao, "Effect of Heat Treatment on Hardness and Wear behavior of Weld deposited Co-Cr-Mo alloy," *REVISTAMATÉRIA*, vol. 20, no. 2, pp. 544-549, 2015.
- [64] K. H. M. Podrez-Radziszewska*, W. Dudziński, M. Morawska-Sołtysik "Characteristic of Intermetallic Phases in Cast Dental CoCrMo alloy " *ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING* vol. 10, no. 3/2010 pp. 51 - 56 2010.
- [65] C. M. Ramírez L, Méndez M, Lacaze J, Herrera M, Lesoult, Gallo, J., "Precipitation Path of Secondary Phases during Solidification of the CoCrMoC alloy," 2002.
- [66] O. Grinder. (2009, 02/02/2019). *Hot Isostatic Pressing (HIP)*. Available: <https://www.epma.com/hot-isostatic-pressing>
- [67] W. H. S. P. G. Bailey, "HIP Densification of Castings," in *Material and Process Technology Laboratories Aircraft Engine Group* G. E. Company, Ed. Ohio 1976, pp. 451-462.
- [68] R. Widmer, "Current status of HIP Technology and its Prospects for the 1990's," *Materials and Design*, vol. 12, no. 5, pp. 243-250, 1991.
- [69] M. P. Jitka Malcharcziková, Vít Michenka, Tomáegan, Jan Jurica, Miroslav Kursá, "Influence of the HIP Process on the Properties of As-Cast Ni-Based alloys," *Materials and Technology*, vol. 49, no. 1, pp. 15-18, 2015.
- [70] K. W. R. Kaiser, C. O'Brien, S. Ramirez-Garcia and D. J. Browne, "Effects of Hot Isostatic Pressing and Heat Treatment on Cast Cobalt alloy," *Materials Science and Technology*, vol. 0, no. 0, p. 7, 2014.
- [71] C.-C. C. Shih-Hsien Chang, "The Effects of HIP, Solution Heat Treatment and Aging Treatments on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintering Cobalt-Based Alloys Strengthened with Tantalum Carbide Additives," *Materials Transactions*, vol. 55, no. 11, p. 1755 to 1761, 2014.
- [72] J. W. R Hollander, "New Technology for Improvement of Cast," *Engeneering in Medicine*, vol. 3, no. 4, pp. 8-9, 1974.
- [73] Ł. R. L.A. Dobrzański, C. Krawczyk, "Effect of Age Hardening on Corrosion Resistance and Hardness of CoCrMo alloys used in Dental Engineering," *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 57, no. 1, pp. 5-12, September 2012 2012.

- [74] L. De Chiffre, S. Carmignato, J. P. Kruth, R. Schmitt, and A. Weckenmann, "Industrial applications of computed tomography," *CIRP Annals*, vol. 63, no. 2, pp. 655-677, 2014/01/01/ 2014.
- [75] S. R. Stock, "MicroComputed Tomography: Methodology and Applications," B. R. C. Press, Ed. 1st ed., 2009.
- [76] J. P. Kruth, M. Bartscher, S. Carmignato, R. Schmitt, L. De Chiffre, and A. Weckenmann, "Computed tomography for dimensional metrology," *CIRP Annals*, vol. 60, no. 2, pp. 821-842, 2011/01/01/ 2011.
- [77] A. C. a. P. Muller, "Introduction to Computed Tomography Technology," DTU Mechanical Engineering, 2011.
- [78] P. T. N. V. Y. Scarlett, D. Fraser, S. Mayo, A. Maksimenko, "Synchrotron X-ray CT characterization of titanium parts fabricated by additive manufacturing. Part I. Morphology," *J. Synchrotron Radiat*, vol. 23, no. 4, pp. 1006-1014, 2016.
- [79] I. P. N. I. A. p. a. I. e. D. e. C. e. Tecnologia. (2018, 02/06/2019). *Análise Térmica (TG-DSC/DTA)*. Available: <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2>
- [80] L. GmbH. (2019, 02/06/2019). *Differential Scanning Calorimeter: Heat Flow measurements from -180°C up to 2400°C*. Available: https://www.linseis.com/en/products/differential-scanning-calorimetry/?gclid=CjwKCAjw583nBRBwEiwA7MKvoLCtFN9XVHGbQrsHCj5HJINeEr3VMFv2fwaGCdlWxfaiumsVYULL0xoCw0oQAvD_BwE
- [81] J. Vendramim, "A Arte do Polimento," ed: IsoFlama, 2016.
- [82] S. Rios, "Avaliação da Rugosidade na Superfície de Compósitos Sujeitos a Diferentes Métodos de Acabamento e Polimento," *Medicina Dentária*, Universidade Católica Portuguesa, Porto, Portugal, 2016.
- [83] B. Sabina, "A Step-by-Step Analysis of Manual Polishing Sequences," The Functional Surfaces Research Group, Halmstad University, Halmstad, Sweden, 2012.

Anexo A

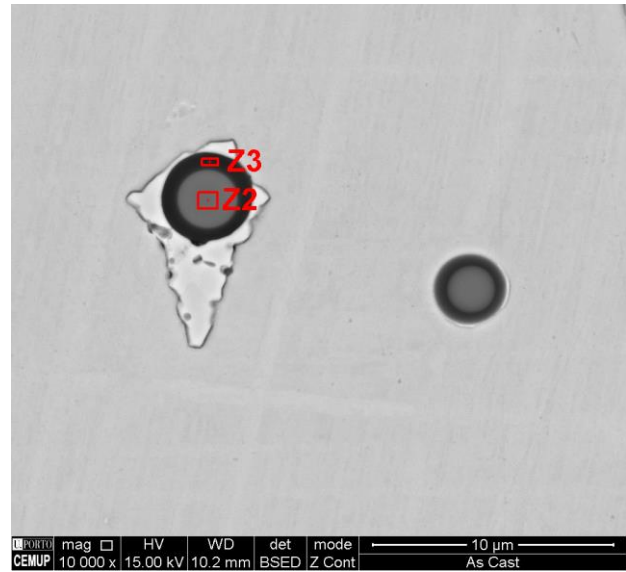
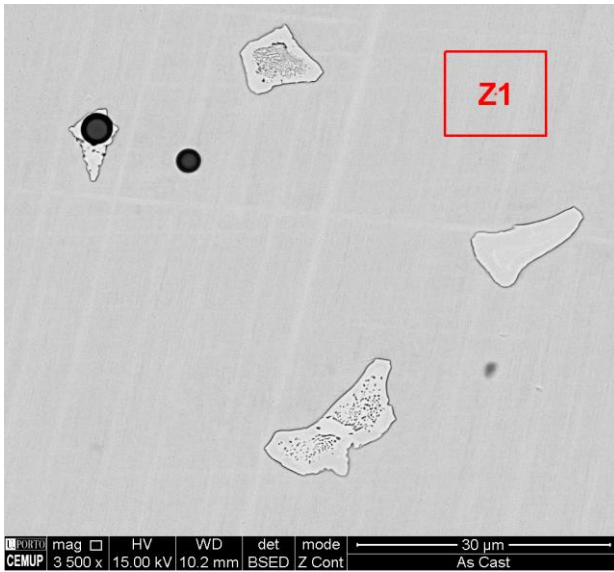
ACTIVIDADES	FEVEREIRO				MARÇO				ABRIL				MAIO				JUNHO							
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26			
Conhecimento do processo					█																			
"As-cast"													█											
TT 1 Zollern T=1210 °C; 4h; atm Árgon;													█											
TT 2 Zollern T=1170 °C; 4h; atm Árgon;													█											
TT 4 FEUP T=1170 °C; 2, 4 e 8h													█											
TT 5 T=1210 °C; 2, 4 e 8h													█											
TT6 T=1250 °C 2,4 e 8h													█											
TT 3 Zollern T=1210 °C 4h; atm Azoto;													█											
HIP													█											
HIP + TT 1 Zollern T=1210 °C 4h													█											
Conclusão do relatório													█								█			

Figura 65- Cronograma definido para o planeamento da Dissertação.

TAREFAS	ABRIL													
	Semana 15							Semana 16						
	8/abr	9/abr	10/abr	11/abr	12/abr	13/abr	14/abr	15/abr	16/abr	17/abr	18/abr	19/abr	20/abr	21/abr
...														
Preparação Metalográfica (8 implantes)	█													
DSC (3 amostras)	█													
Análise microestrutural														
Metalografia quantitativa								█						
Ensaio de tração e dureza														
SEM														
EDS														
Controlo dimensional	█													

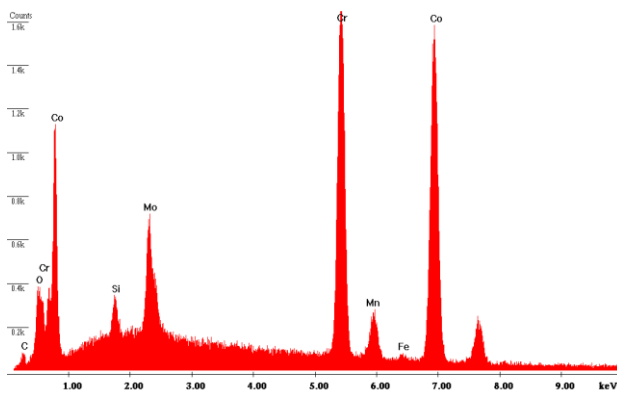
Figura 66-Tarefas definidas para a caracterização das amostras para cada condição de tratamento realizado.

Anexo B



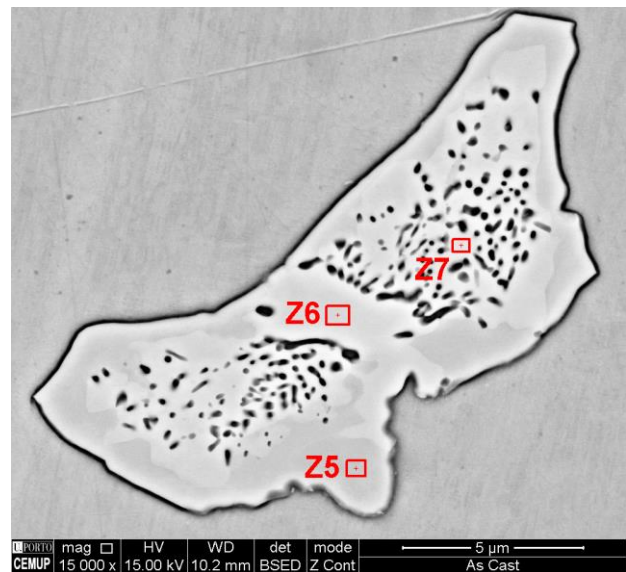
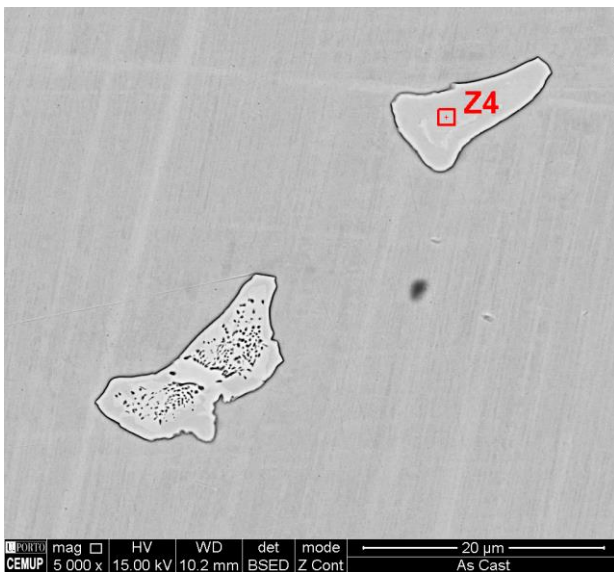
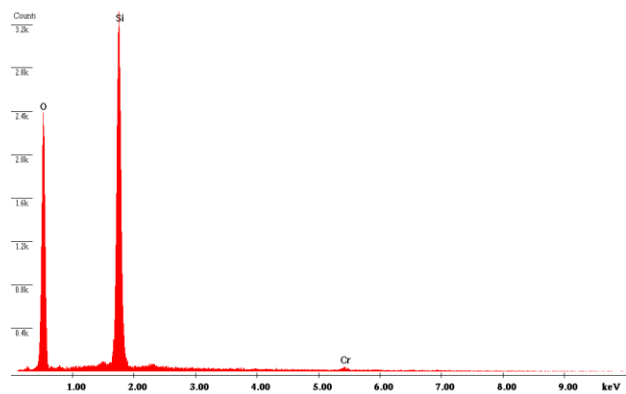
\\Support-d8425\SharedData\20190619_Goncalo Gorito\EDS\TT1 Z1.spc

Label A: CEMUP 15keV TT1 Z1



\\Support-d8425\SharedData\20190619_Goncalo Gorito\EDS\As Cast Z3.spc

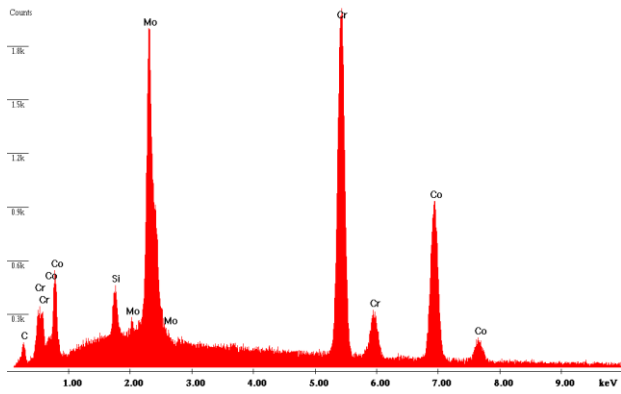
Label A: CEMUP 10keV As Cast Z3



Estudo do Tratamento Térmico de uma liga CoCrMo (ASTM F-75) para Implantes Ortopédicos

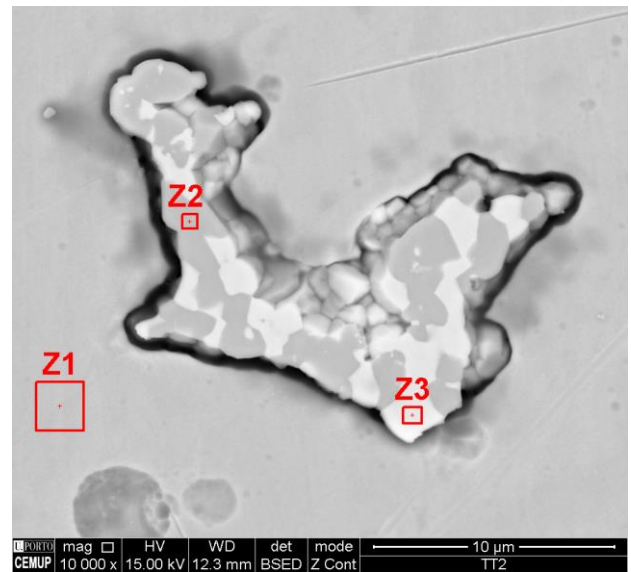
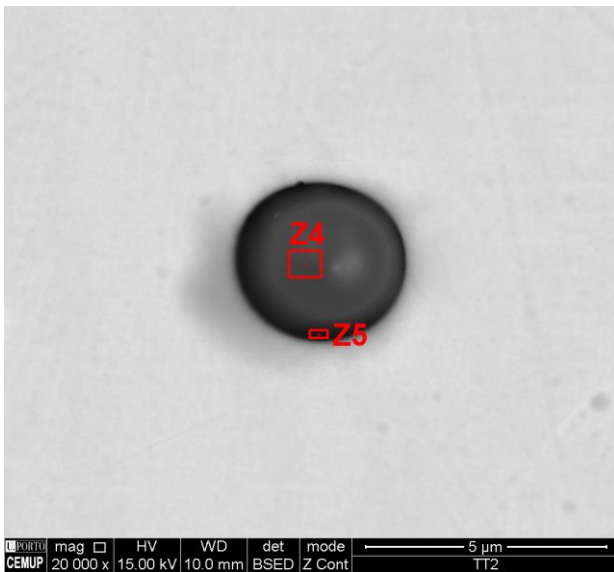
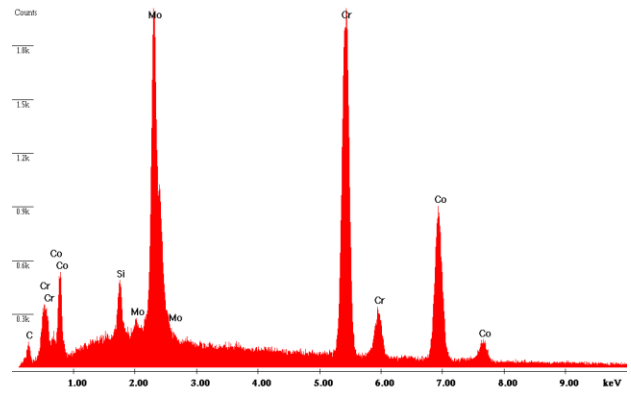
\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDSAs Cast Z4.spc

Label A: CEMUP 15keV As Cast Z4



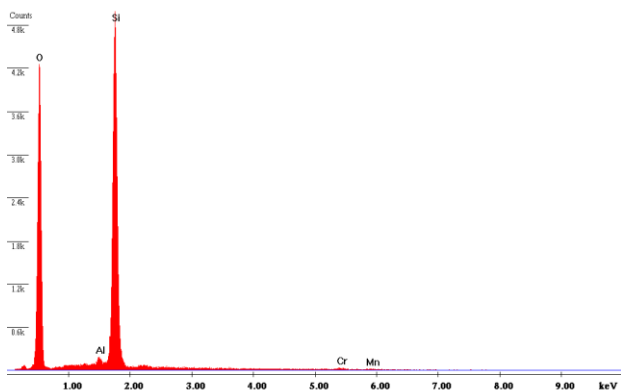
\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDSAs Cast Z7.spc

Label A: CEMUP 15keV As Cast Z7



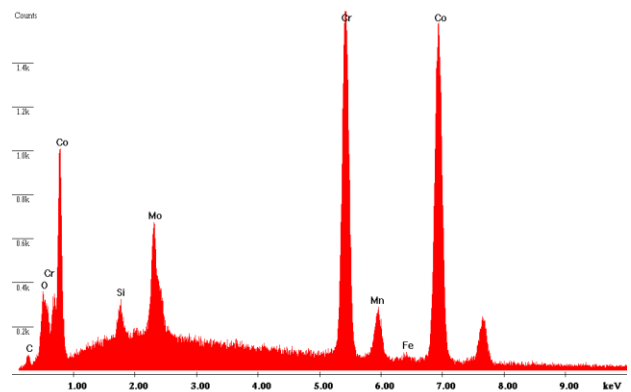
\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDSITT2 Z4.spc

Label A: CEMUP 10keV TT2 Z4



\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDSITT2 Z1.spc

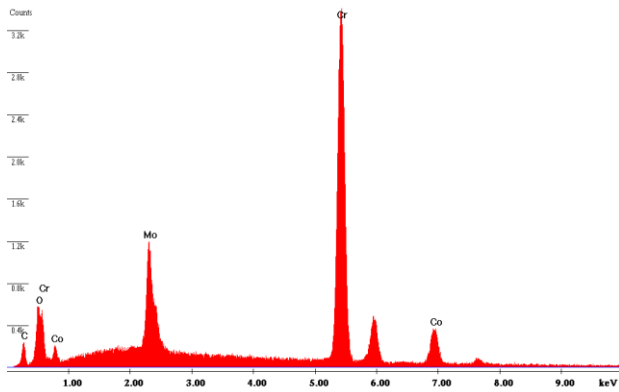
Label A: CEMUP 15keV TT2 Z1



Estudo do Tratamento Térmico de uma liga CoCrMo (ASTM F-75) para Implantes Ortopédicos

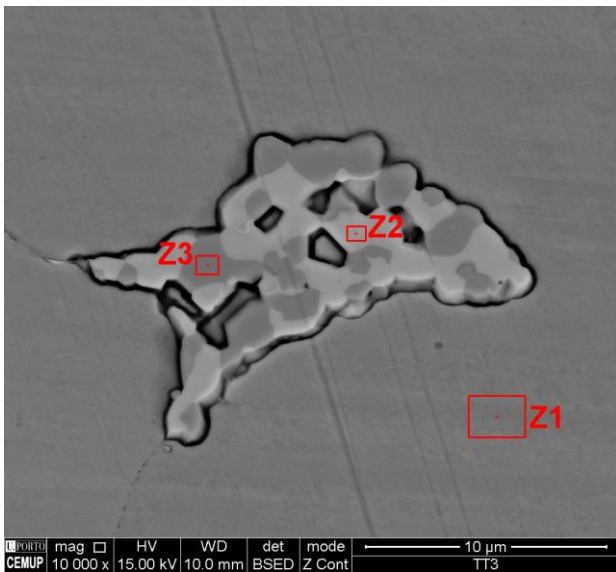
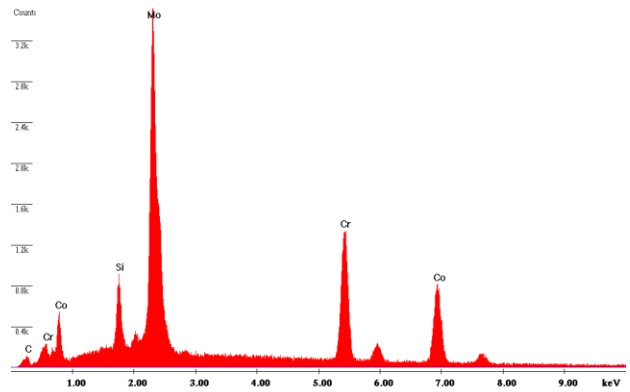
\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDS\TT2_ZZ.spc

Label A: CEMUP 15keV TT2 ZZ

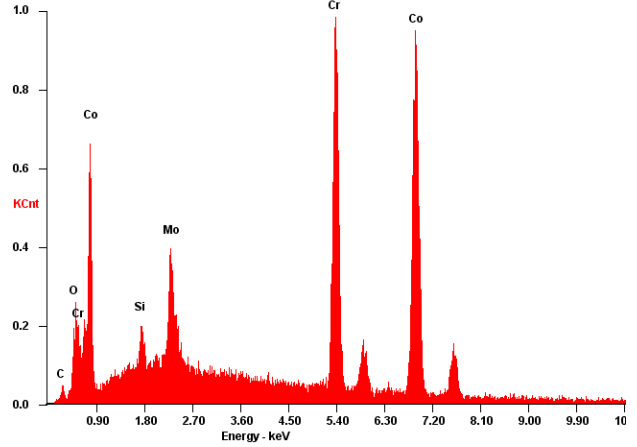


\\Support-d8425\SharedData\20190619, Goncalo Gorito\EDS\TT2_Z3.spc

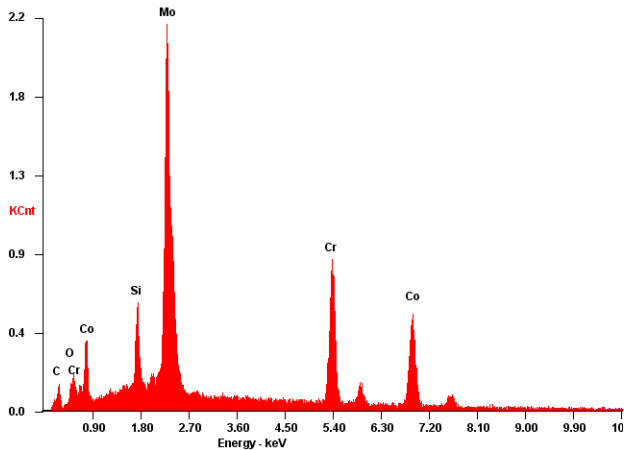
Label A: CEMUP 15keV TT2 Z3



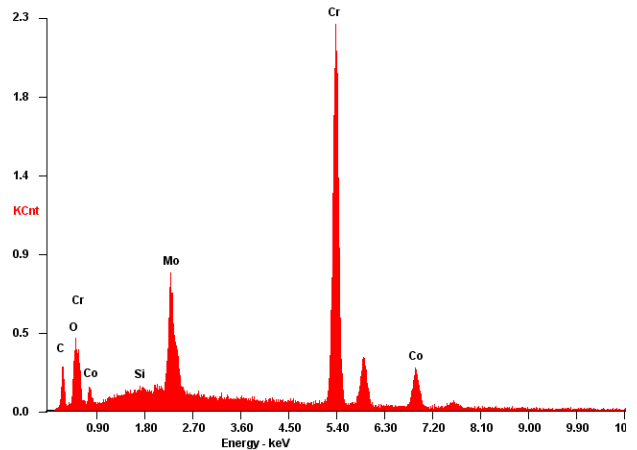
aredData\20190628, Goncalo\EDS\CEMUP 15 keV TT3_Z1.spc
CEMUP 15 keV TT3_Z1 LSecs: 50

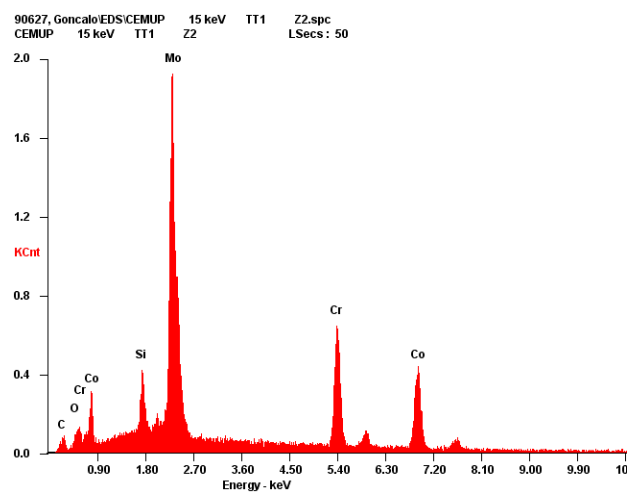
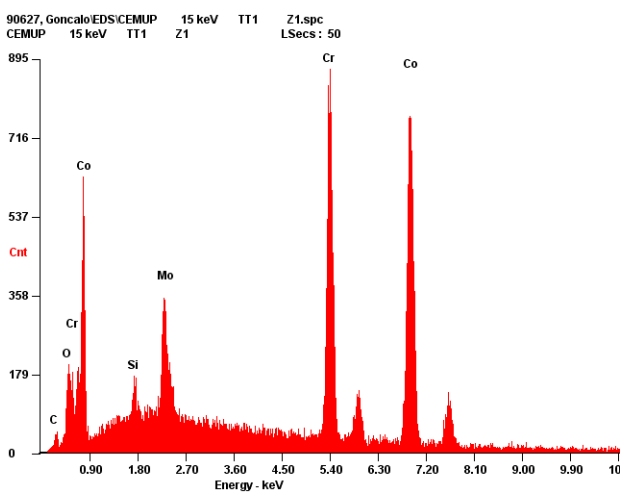
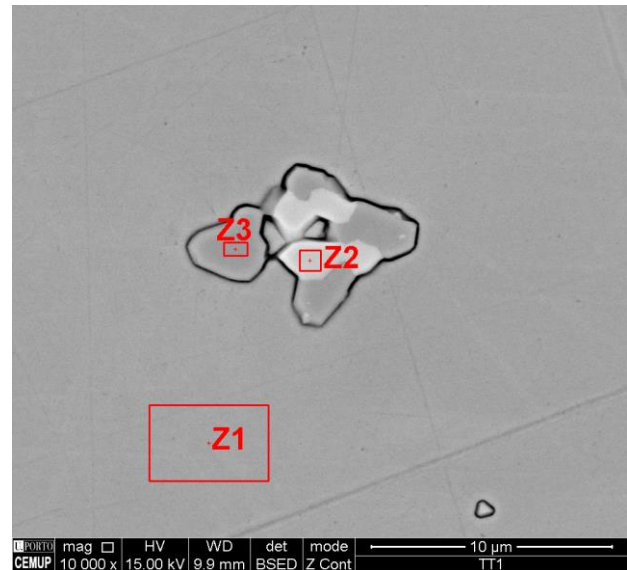
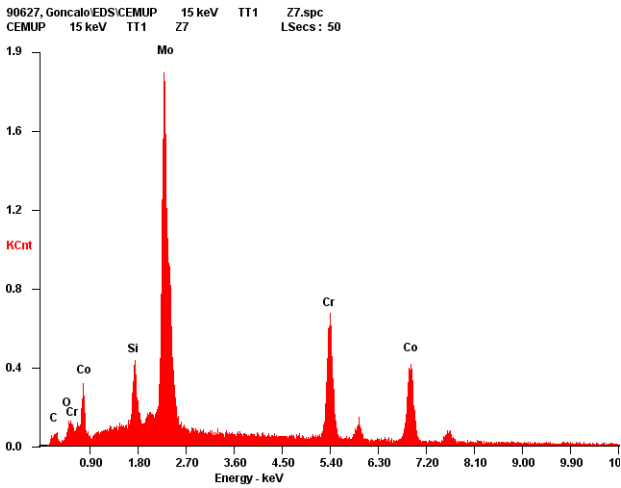
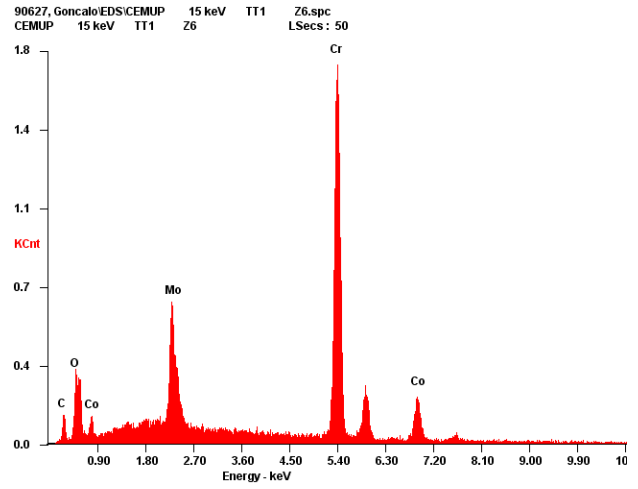
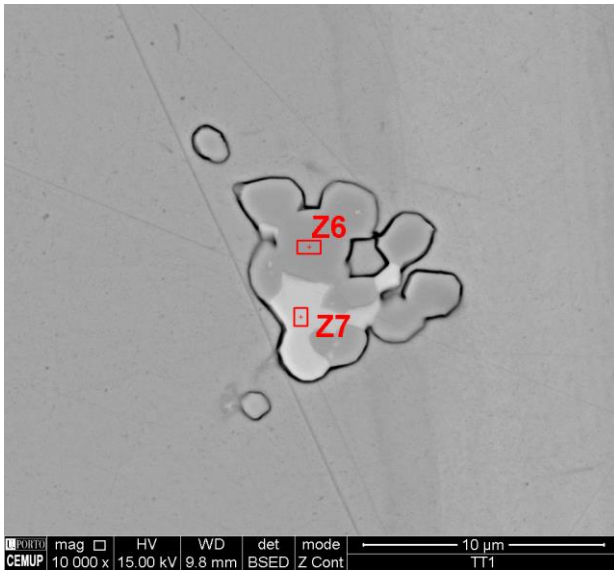


aredData\20190628, Goncalo\EDS\CEMUP 15 keV TT3_Z2.spc
CEMUP 15 keV TT3_Z2 LSecs: 50



aredData\20190628, Goncalo\EDS\CEMUP 15 keV TT3_Z3.spc
CEMUP 15 keV TT3_Z3 LSecs: 50





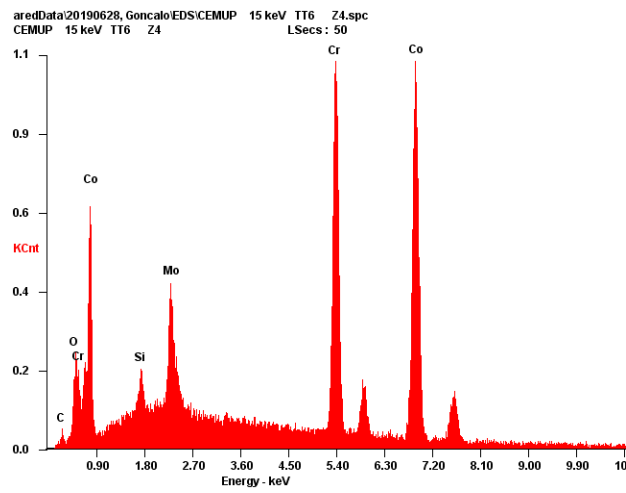
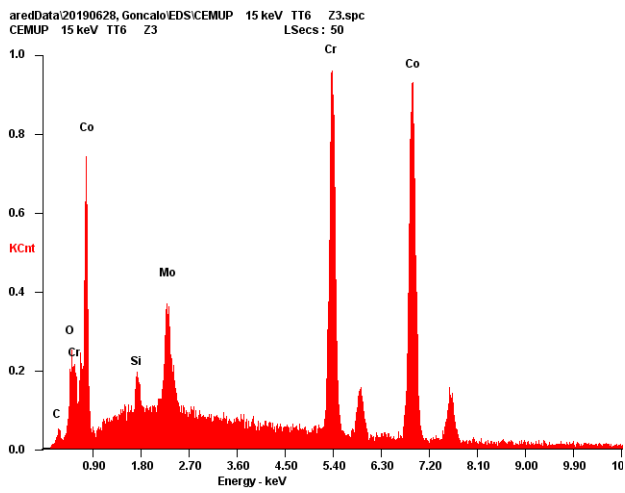
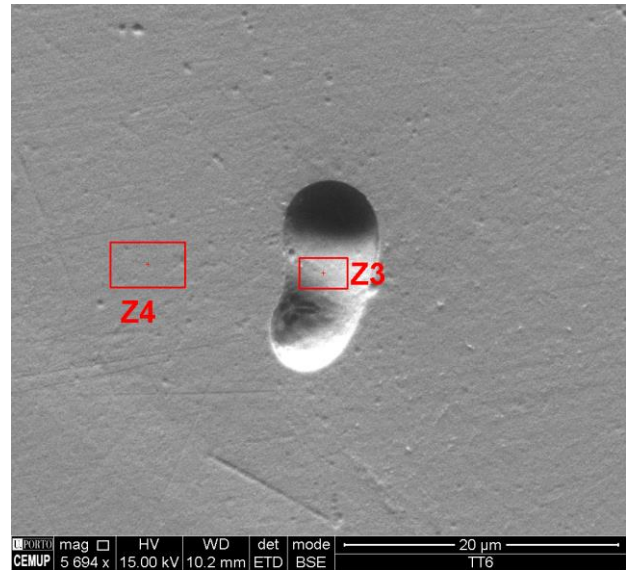
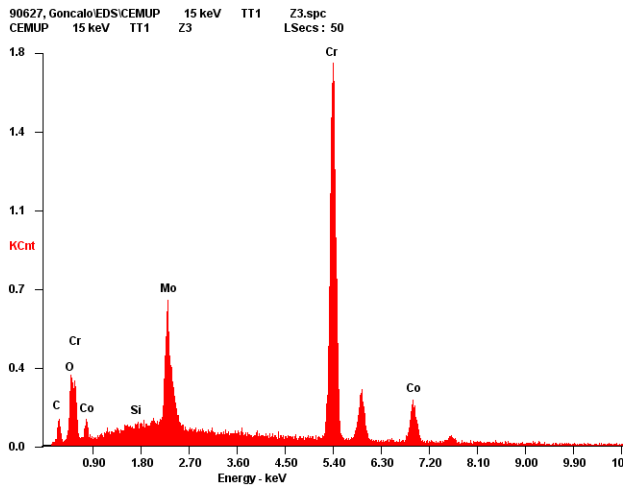


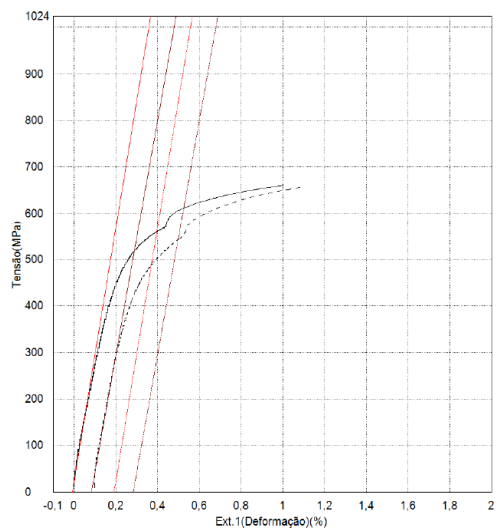
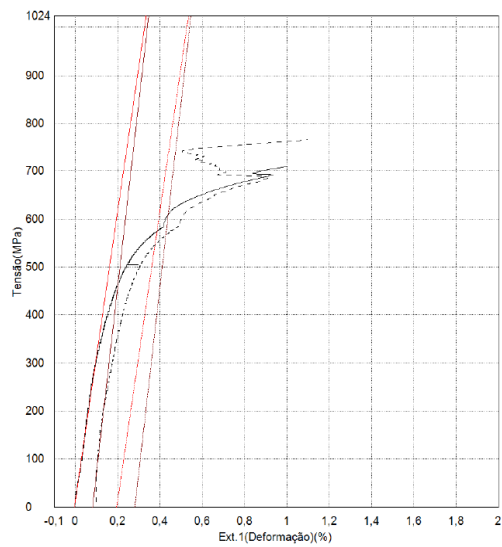
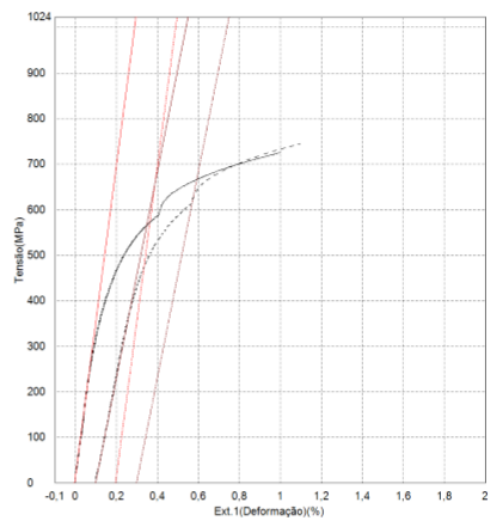
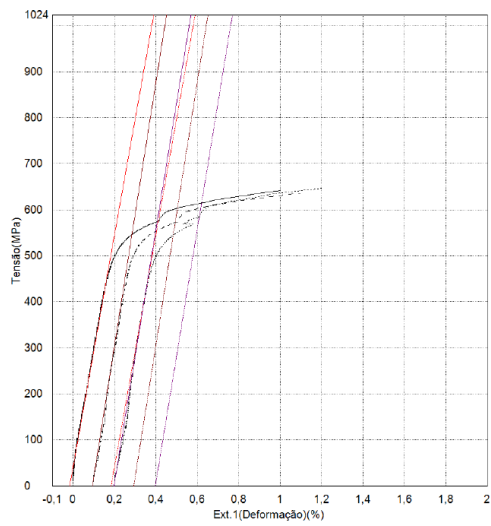
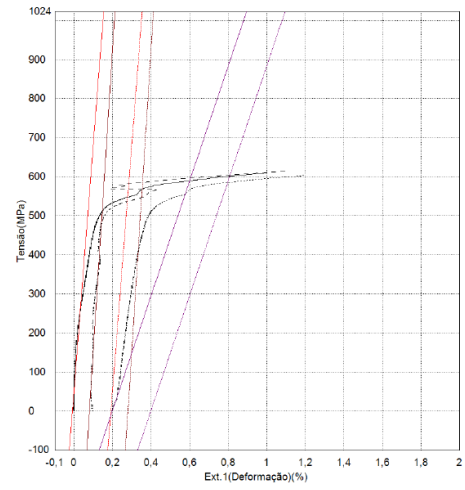
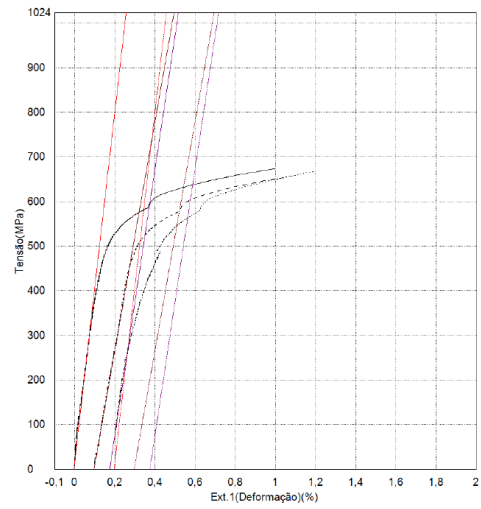
Figura 67- Análise SEM e EDS dos constituintes microestruturais da liga ASTM F-75.

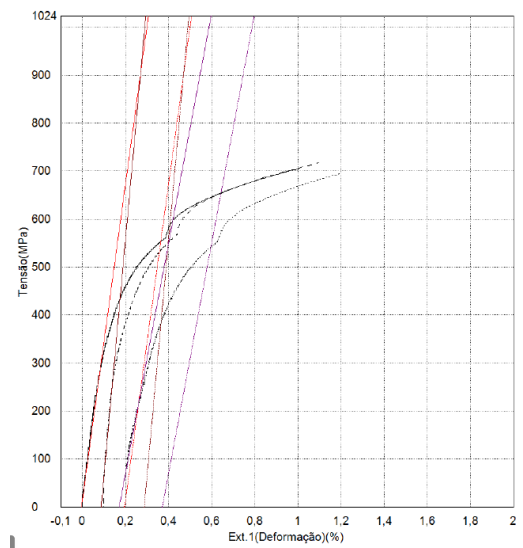
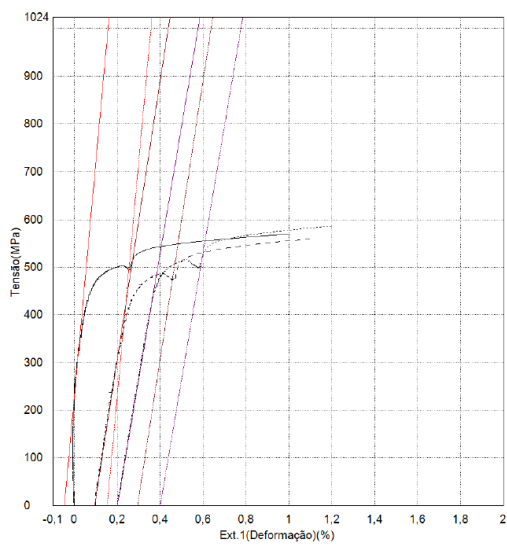
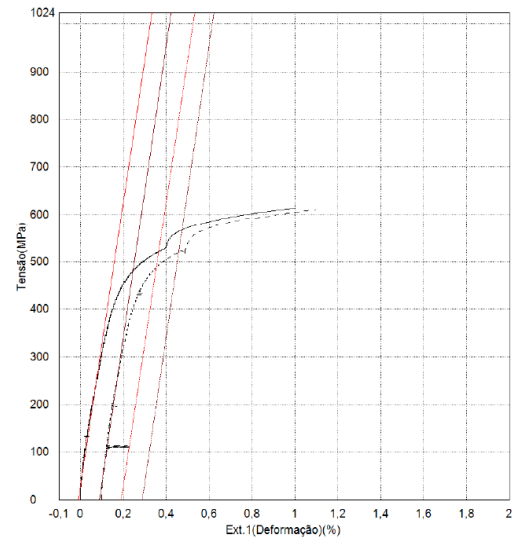
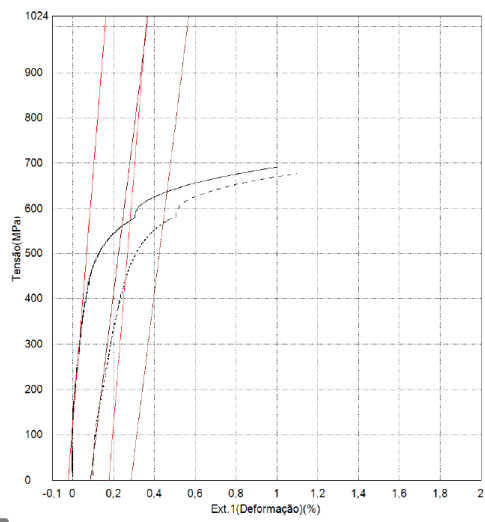
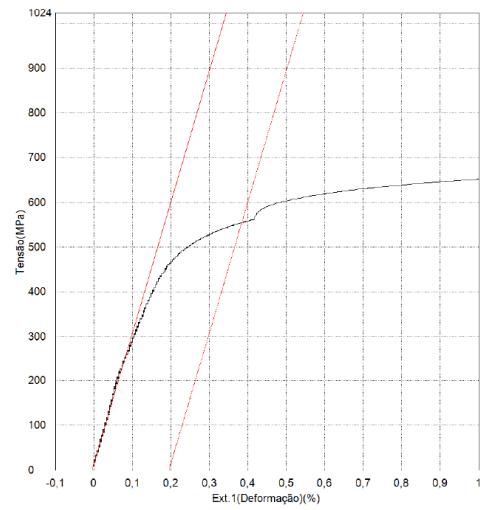
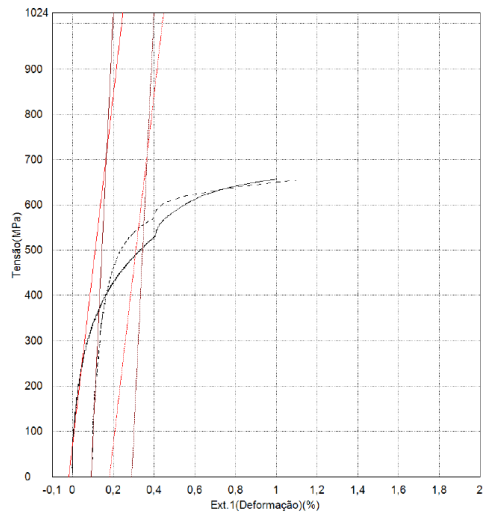
Anexo C

Tabela 11- Resumo das propriedades mecânicas para condições *as-cast* e tratamento térmico.

Condição	E (GPa)	Rp 0,2 (MPa)	A (%)	Rm (MPa)	Dureza Rockwell C (HRC)	Dureza Vickers (HV)
<i>As-Cast</i>	346 ± 70	572 ± 9	11 ± 2	888 ± 10	34 ± 1	300 ± 10
1170°C 4h, Ar	281 ± 17	578 ± 9	17 ± 2	929 ± 19	29 ± 1	279 ± 14
1170 °C 4h, N	247 ± 21	569 ± 23	18 ± 2	937 ± 30	28 ± 2	284 ± 15
1210 °C 4h, Ar	578 ± 224	547 ± 8	20 ± 2	936 ± 39	23 ± 2	259 ± 16
1170 °C, 2h	344 ± 59	570 ± 6	19 ± 3	1017 ± 16	33 ± 1	300 ± 16
1170 °C, 4h	263 ± 15	551 ± 12	22 ± 2	1000 ± 13	32 ± 1	290 ± 15
1170 °C, 8h	386 ± 190	522 ± 49	27 ± 3	1043 ± 4	29 ± 1	286 ± 11
1210 °C, 2h	458 ± 135	568 ± 4	20 ± 5	972 ± 45	33 ± 2	295 ± 8
1210 °C, 4h	303 ± 7	521 ± 1	23 ± 2	967 ± 2	28 ± 1	283 ± 16
1210 °C, 8h	293 ± 13	554 ± 6	28 ± 2	1027 ± 15	23 ± 2	251 ± 8
1250 °C, 2h	279 ± 18	488 ± 19	15 ± 2	832 ± 39	26 ± 2	284 ± 4
1250 °C, 4h	273 ± 35	499 ± 83	16* ± 1	904 ± 38	20* ± 1	263 ± 11
1250 °C, 8h	284 ± 81	572 ± 29	14 ± 5	935 ± 47	16* ± 2	240 ± 13
1170 °C 4h, Ar + 850 °C 4h	325 ± 153	780 ± 30	5 ± 1	999 ± 35	30 ± 1	353 ± 18
Especificação ASTM F-75	210	450	8	665	-	-

Anexo D





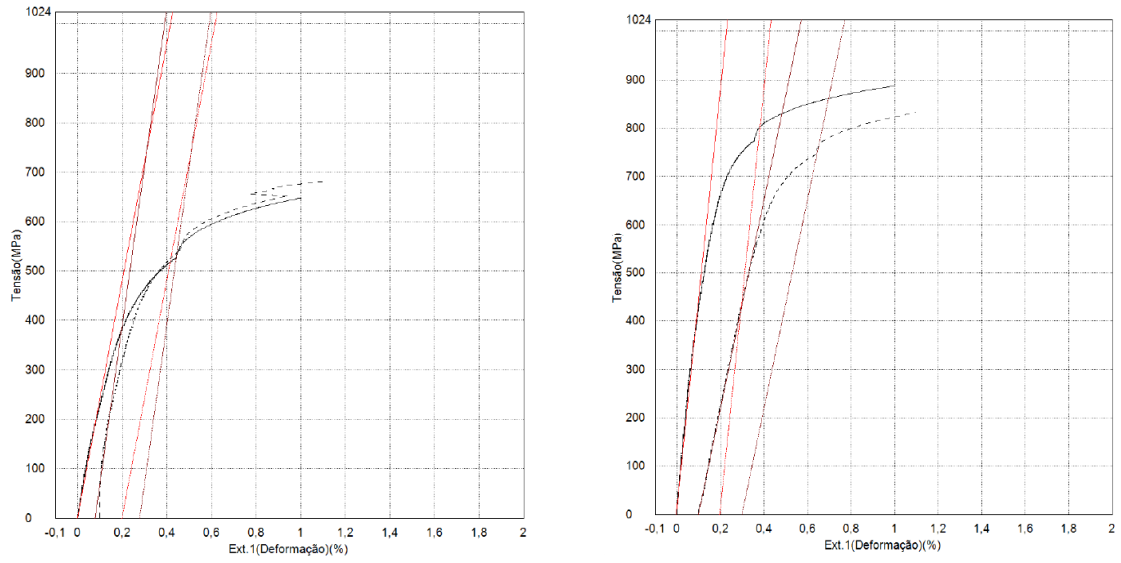


Figura 68- Gráficos de tração dos provetes analisados.