FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Efeito da agitação eletromagnética no refinamento dos grãos das ligas de Co-Cr-Mo fundidas para implantes médicos

Raimundo Nonato Alves da Silva

Tese submetida à Universidade do Porto
para a candidatura à obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Tese realizada sob a supervisão da

Professora Doutora Filomena Maria da Conceição Viana
do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto e

Professora Doutora Lúcia Vieira
do Departamento de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da
Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, Brasil

Porto, outubro de 2024

Deus nosso Pai,
que Sois todo poder e bondade,
dai força àquele que passa pela provação,
dai luz àqueles que procuram a verdade,
ponde no coração do homem a compaixão e a caridade.

Deus, dai ao viajor a estrela Guia,
ao aflito a consolação,
ao doente o repouso, ao culpado o arrependimento,
ao espírito a verdade, à criança o guia, ao órfão, o pai.

Que a vossa bondade se estenda sobre tudo aquilo que criaste.
Piedade, Senhor, para aqueles que não Vos conhecem, e
esperança para aqueles que sofrem.
Que a Vossa bondade permita aos espíritos consoladores,
derramarem por toda à parte a paz, a esperança e a fé.

Deus, um raio, uma faísca do Vosso divino amor pode abrasar a Terra,
deixai-nos beber na fonte dessa bondade fecunda e infinita, e
todas as lagrimas secarão, todas as dores acalmar-se-ão.

Um só coração, um só pensamento subirá até Vós,
como um grito de reconhecimento e de amor.
Como Moisés sobre a montanha,
nós Vos esperamos com os braços abertos.
Oh! bondade, Oh! beleza, Oh! perfeição,
queremos de alguma sorte merecer Vossa misericórdia.

Deus, Dai-nos a força de ajudar o progresso a fim de subir até Vós,
Dai-nos a caridade pura, Dai-nos a fé e a razão,
Dai-nos a simplicidade que fará de nossas almas
O espelho onde refletirá um dia a Vossa Santíssima imagem.
(Prece de Cáritas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por todas as oportunidades concedidas a mim, pela força e tranquilidade nos momentos de fraqueza e dificuldades. E aos meus mentores espirituais que sempre estiveram e estão comigo em todos os momentos.

Ao meu Pai, minha Mãe (*in memoriam*) e aos meus dois irmãos Jorge e Antonieta, pelo amor, carinho e atenção que sempre me deram.

De forma incondicional à minha esposa Kemislani, pelo amor, pela presença constante, incentivo e paciência, me fazendo acreditar que posso mais do que imagino. Aos meus filhos Kaly e Linconl pelos momentos de ausência e atenção durante este percurso.

À Professora Doutora Filomena Maria da Conceição Viana, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - DEMM/FEUP, minha orientadora, pela manifestação de incondicional apoio, pela compreensão por algumas dilações, pelo aconselhamento assertivo e pelo estímulo permanente, que muito contribuíram para aumentar o desafio e melhorar a profundidade e a clareza da investigação, e a Professora Doutora Lúcia Vieira, do Departamento de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IP&D) da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, Brasil, pelas orientações, empenho, paciência, dedicação e o conhecimento transmitido, que foram fundamentais para a realização do trabalho. Ao professor Doutor Manuel Fernando Vieira Diretor do DEMM/FEUP, pela disponibilidade e amizade.

Agradeço a colaboração prestada no desenvolvimento deste trabalho aos técnicos, engenheiros dos laboratórios do DEMM/FEUP, INEGI, IP&D da Universidade do Vale do Paraíba e do Laboratório de Fenômenos de Superfícies (LSP) da USP.

Tendo consciência que sozinho nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial a Universidade do Estado do Amazonas - UEA, em especial ao Departamento de Engenharia Materiais, pela autorização do afastamento das atividades acadêmicas para dedicar-me ao doutoramento. Aos colegas Marcionilo Júnior, José Costa, Marcos Dantas e Joaquim Oliveira e Márcio Rabbi (*in memoria*) pelo incentivo e amizade.

Meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse,

Meus sinceros agradecimentos

RESUMO

Os materiais metálicos são amplamente utilizados como materiais biomédicos (implantes ortopédicos), pois tem propriedades como, resistência mecânica, rigidez e resistência a corrosão, que são propriedades essenciais para estas aplicações. Dentre estes, se encontram-se os aços inoxidáveis, ligas à base de cobalto (Co) (Co-Cr-Mo) e titânio (Ti-6Al-4V) materiais que estão bem estabelecidos devido à sua boa biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e resistência mecânica. Assim sendo, são fundamentais os estudos para a implantação de um novo material. No caso dos metais, estes devem apresentar sobretudo uma boa resistência à corrosão, para não libertarem produtos de corrosão no corpo humano que podem ter efeitos indesejáveis. Os metais que cumprem estas exigências são os aços inoxidáveis, as ligas à base de cobalto, à base titânio, à base de ouro e de platina. De forma mais específica, os metais como a liga de cobalto-crómio-molibdénio (ASTM F75-18), são usados para implantes ósseos.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da agitação eletromagnética (EMS – *Electromagnetic Stirring*) na fundição de precisão (*Investing Casting*) da liga de Co-Cr-Mo de grau biomédico (ASTM F75-18). A agitação eletromagnética é utilizada para refinar a estrutura da liga fundida e, dessa forma, melhorar as suas propriedades e desempenho, nomeadamente, no que se refere a desgaste e tribocorrosão. Com esse fim, foram realizados vários vazamentos com campos eletromagnéticos diferentes, para identificar os que conduzem a uma melhoria das propriedades mecânicas (resistência ao desgaste, ductilidade e dureza). Inicialmente, foram testados os campos eletromagnéticos com frequências de 50, 150 e 200 Hz. Os resultados iniciais indicaram a necessidade de melhorias. Então, foi construída uma nova moldação com base nos resultados de simulações numéricas da solidificação e arrefecimento da liga. Com esta nova moldação, foram efetuados vazamentos utilizando campos eletromagnéticos com frequências de 15, 75 e 150 Hz.

A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia ótica (M.O.), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de raios X por dispersão de energias (EDS) e difração de eletrões retrodifundidos (EBSD). A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de tração, de desgaste, de dureza e de tribocorrosão. Esta liga apresenta uma microestrutura dendrítica, com dendrites da fase α-CFC (do cobalto), carbonetos ao longo das fronteiras de grãos e uma estrutura lamelar na região interdendrítica. Tal como comprovado por EBSD, os carbonetos encontrados são essencialmente do tipo $M_{23}C_6$. A utilização da agitação eletromagnética permitiu reduzir o tamanho de grão de 5,51

± 1,91 mm (da amostra vazada sem EMS) para 0,93 ± 0,67 mm (na amostra vazada com EMS, frequência de de15 Hz), 0,79 ± 0,54 mm (na amostra vazada com EMS, frequência de 75 Hz) e 0,84 ± 0,57 mm (na amostra vazada com EMS, frequência de 150 Hz). A microdureza da liga foi medida antes dos ensaios de desgaste e tribocorrosão; os maiores valores medidos na fase matriz são 327 HV 0.05 nas frequências 75 e 150 Hz. Nos carbonetos com a frequência de 75 Hz (345 HV 0,05) e em estrutura lamelar (311 HV 0,05).

O comportamento da liga Co-Cr-Mo foi avaliado em ensaios de desgaste com movimento alternado (esfera em placa) utilizando como contra-corpo esferas de aço AISI 316L e Ti-6Al4-V numa solução de lactato de Ringer. Os resultados destes ensaios indicaram que os melhores resultados para o coeficiente de fricção (COF) e o menor volume de desgaste corresponderam à amostra com o menor tamanho do grão, 0,79 ± 0,54 mm. Os coeficientes de fricção obtidos foram de 0,37 e 0,45, usando as esferas de Ti-6Al-4V e aço AISI 316L, respetivamente. A amostra vazada com EMS, frequência de 150 Hz, que tem o segundo menor tamanho de grão (0,84±0,57 mm), apresentou a menor taxa de desgaste, 3,31±0,9 $x10^{-9}$ mm^3/Nm, e o menor volume desgastado, 5,95±0,85 x 10^{-7} mm^3, embora coeficiente de fricção seja ligeiramente maior, 0,38 e 0,53, usando as esferas de Ti-6Al-4V e aço AISI 316L, respetivamente.

Nos ensaios de tribocorrosão foi usada a solução de lactato de Ringer como eletrólito e uma esfera de alumina (Al_2O_3) como contra-corpo. Os resultados revelaram uma diminuição na taxa de desgaste, 1,90 $x10^{-6}$ mm^3/Nm, menor volume de desgaste, 1,70 x 10^{-5} mm^3, e coeficiente de fricção, 0,35±0,08, na amostra vazada com EMS, frequência de 150 Hz. Esses resultados confirmam que a liga Co-Cr-Mo produzida pelo processo de fundição de precisão com aplicação de EMS, apresenta um melhor comportamento nos testes de tribocorrosão do que a liga produzida sem EMS.

Os resultados obtidos nesta tese evidenciam de que as técnicas de agitação eletromagnética são adequadas para a fundição de precisão de ligas Co-Cr-Mo, e têm alto potencial de industrialização.

Palavras-chave: Liga de Co-Cr-Mo; Microestrutura; Fundição de precisão; Desgaste; Tribocorrosão, Refinamento de grão.

ABSTRACT

Metallic materials are widely used as biomedical materials (orthopaedic implants), as they have properties such as mechanical strength, rigidity and corrosion resistance, which are essential properties for these applications. Among these are stainless steels, alloys based on cobalt (Co) (Co-Cr-Mo) and titanium (Ti-6Al-4V), materials that are well established due to their good biocompatibility, high resistance to corrosion and mechanical resistance. Therefore, studies for the implementation of new material are essential. In the case of metals, they must have good corrosion resistance to not release corrosion products into the human body that can have undesirable effects. The metals that meet these requirements are stainless steel, cobalt-based alloys, titanium-based, gold-based, and platinum-based. More specifically, metals such as cobalt-chromium-molybdenum alloy are used for bone implants.

This work aims to evaluate the effect of electromagnetic stirring (EMS – Electromagnetic Stirring) on investment casting of biomedical grade Co-Cr-Mo alloy (ASTM F75-18). Several castings were carried out with different electromagnetic fields to identify those that improved mechanical properties and ductility. Magnetic fields with frequencies of 50, 150 and 200 Hz were initially tested. Initial results indicated the need for improvements. Then, a new mould was built based on the results of numerical simulations of the solidification and cooling of the alloy. With this new mould, tests were made using new parameters, the magnetic fields were changed, and the frequencies used were 15, 75 and 150 Hz.

The microstructural characterization was performed by optical microscopy (O.M.), scanning electron microscopy (SEM/EDS), energy dispersion X-ray spectroscopy and backscattered electron diffraction (EDS/EBSD). The mechanical characterization was carried out through tensile, wear, hardness and tribocorrosion tests. This alloy features a dendritic microstructure, with dendrites of α-FCC phase (cobalt) surrounded by carbides and a lamellar structure in the interdendritic region along grain boundaries. As determined by EBSD, the carbides found are mainly of the $M_{23}C_6$ type. The microhardness of the alloy was measured: the highest value measured in the matrix phase are 327 HV 0,05 for the samples produced using EMS with frequencies of 75 and 150 Hz, respectively; the highest values in carbide particles (345 HV 0.05) and in lamellar structure (311 HV 0.05) were measured in the sample cast with EMS at a frequency of

75 Hz. The use of electromagnetic stirring allowed the grain size to be reduced from 5.51 ± 1.91 mm (in the sample without EMS) to 0.93 ± 0.67 mm (in the sample cast with 15 Hz frequency EMS), 0.79 ± 0 .54 mm (in the sample cast with 75 Hz EMS) and 0.84 ± 0.57 mm (in the sample cast with 150 Hz frequency EMS).

The behaviour of the Co-Cr-Mo alloy was evaluated in wear tests with reciprocating motion (ball on the plate) using AISI 316L steels balls and Ti-6Al4-V alloy balls submerged in a lactated Ringer's solution. These tests indicated that the best results for the coefficient of friction (COF) and the lowest wear volume corresponded to the sample with the smallest grain size, 0.79±0.54 mm. The friction coefficients obtained were 0.37 and 0.45, using Ti-6Al-4V and AISI 316L steel balls, respectively. However, the lowest wear rate (3.31±0.9) $x10^{-9}$ mm^3/Nm) was observed in the 150 Hz sample (which also presents a reduced grain size of 0.84±0.57 mm) and also presented a smaller worn volume (5.95±0.85) x 10^{-7} mm^3), although friction coefficient presented was 0.38 and 0.53, using Ti-6Al-4V and AISI 316L steel balls, respectively.

The behaviour of the alloy was evaluated in wear tests with lactated Ringer's solution used as an electrolyte and an alumina sphere (Al_2O_3) as a counterbody. The results revealed a decrease in wear rate (1.90 $x10^{-6}$ mm^3 / Nm), lower wear volume (1.70 x 10-5 μm^3) and COF (0.35±0.08) with grain size (0.84±0.57 mm) in the sample with a frequency of 150 Hz. The measured grain sizes are 5.51 ± 1.91 (no EMS), 0.93 ± 0.67 (15 Hz), 0.79 ± 0.54 (75 Hz) and 0.84 ± 0.57 (150 Hz). These results confirm that the Co-Cr-Mo alloy produced by the precision casting process with the application of EMS presents better behaviour in tribocorrosion tests than the alloy produced with no electromagnetic stirring (EMS).

The results obtained in this thesis are evidence that the techniques used in the precision casting of Co-Cr-Mo alloys are suitable for production and have a high potential for industrialization.

Keywords: Co-Cr-Mo alloy; Microstructure; Investment casting; Wear; Tribocorrosion, grain refinement.

LISTA DE ABREVIATURAS

ASM	Sociedade americana de materiais / American Society Materials
ASTM	Sociedade americana para testes de materiais /American Society for Testing and Materials
CAE	Engenharia assistida por computador / Computer Assisted Engineering
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Faces Centradas
CoC	Cerâmica sobre cerâmica / Ceramic-on-ceramic
COF	Coeficiente de fricção / Coefficient of friction
DRX	Difração de raios X / X-ray Diffraction
EBSD	Difração de Eletrões Retrodifundidos /Electron Backscattered Diffraction
EDS	Espectrometria de raios X por dispersão de Energia /Energy Dispersive X-ray, Spectroscopy
EMS	Agitação eletromagnética / Electromagnetic Stirring
FDA	Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos / FDA - *Federal Drug Administration*
HC	Estrutura Cristalina Hexagonal Compacta
MoM	Metal sobre metal / Metal-on-metal
MoP	Metal sobre Polietileno / Metal-on-polyethylene
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OCP	Potencial de circuito aberto / Open circuit potential
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento / Scanning Electron Microscopy
SLM	Fusão seletiva a laser / Seletive laser melting

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS v

RESUMO vii

ABSTRACT 9

LISTA DE ABREVIATURAS 11

ÍNDICE 13

LISTA DE FIGURAS 15

LISTA DE TABELAS 20

INTRODUÇÃO 21

1. ESTADO DA ARTE 27
1.1 COBALTO E SUAS LIGAS 27
1.2 SISTEMA COBALTO-CRÓMIO-MOLIBDÉNIO 30
1.3 PROCESSOS DE FABRICO DAS LIGAS DE COBALTO 35
1.4 FUNDIÇÃO DE PRECISÃO 39
1.4.1 PRODUÇÃO DO MODELO AO ENCHIMENTO NO MOLDAÇÃO 41
1.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E SOLIDIFICAÇÃO 43
1.5.1 A SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS E LIGAS 46
1.5.2 NUCLEÇÃO 49
1.5.3 AUMENTO DA TAXA DE ARREFECIMENTO OU MÉTODO TÉRMICO 50
1.5.4 ADIÇÃO DE REFINADORES OU MÉTODO QUÍMICO 51
1.5.5 AGITAÇÃO NO FUNDIDO OU MÉTODO MECÂNICO 52
1.5.6 AGITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (EMS) 53
1.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA SOLIDIFICAÇÃO E ARREFECIMENTO DA LIGA 57

2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 61
2.1 MODELOS E MOLDAÇÕES 61
2.2 MATERIAL, FUSÃO E VAZAMENTO COM AGITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA 67

2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 72
2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA 74
2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM) 74
2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS 78
2.4.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO 78
2.4.2 ENSAIOS DE MICRODUREZA 79
2.4.3 ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO 80
2.4.5 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO 85

3. SIMULAÇÃO DE ENCHIMENTO 89
3.1 SIMULAÇÃO DE ENCHIMENTO NO SOFTWARE ProCAST® 89
3.1.1 O PROCESSO DE SIMULAÇÃO 90
3.2 CRITÉRIOS AVALIADOS NA SIMULAÇÃO NUMÉRICA 94
3.3 SIMULAÇÃO COM A NOVA MOLDAÇÃO 102
3.4 VALIDAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO 112

4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA (ENSAIOS DE TRAÇÃO, MICRODUREZA E NANOINDENTAÇÃO) 117
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 117
4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DUREZA (MICRO E NANODUREZA) 133
4.2.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO 133

4.2.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA 135

5. ENSAIOS DE DESGASTE 141
5.1MECANISMOS DE DESGASTE DA LIGA Co-Cr-Mo 141
5.2 ENSAIO DE DESGASTE 142
5.3 ENSAIO DE RISCA 151

6. ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO 158
6.1 COMPORTAMENTO DE TRIBOCORROSÃO 158
6.2 VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE FRICÇÃO SOB OCP 161
6.3 VOLUME DE MATERIALS DESGASTADO 163

CONCLUSÕES 167

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 170

REFERÊNCIAS 171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de próteses produzidas com biomateriais para substituição óssea [1]. Implante de quadril total: (a) metal sobre metal (MoM) e (b) metal sobre polietileno (MoP).....23

Figura 2. Aplicação das ligas de cobalto, adaptado [28].....28

Figura 3. Diagrama de fases do Co-Cr [56].....32

Figura 4. Diagrama de fases do Co-Mo [62].....33

Figura 5. Diagrama de fases do Cr-Mo [64].....34

Figura 6. Seção isotérmica parcial do sistema Co-Cr-Mo a 1200 ºC [15, 64, 67–69].....35

Figura 7. Etapas do processo de fundição por cera perdida, adaptado [76].....41

Figura 8. Esquema de transferência de calor da parede da moldação e do metal líquido durante a solidificação (adaptado) [66, 75].....44

Figura 9. Transferência de calor durante a solidificação (adaptado) [91].....45

Figura 10. Esquema de três estruturas de metal fundido solidificado em uma moldação quadrado: 47

Figura 11. Representação esquemática dos três tipos de estruturas de solidificação (adaptado) [99].....48

Figura 12. Representação esquemática da microestrutura de ligas fundidas [102].....49

Figura 13. Esquema do processo de nucleação e crescimento dos grãos. (a) nucleação, (b) formação dos grãos, (c) transformação de fase líquida-sólida e (d) solidificação.....51

Figura 14. Esquema de uma microestrutura de solidificação [112].....52

Figura 15. Macroestruturas: fundição convencional e fundição com agitação mecânica em liga Al-10%Sn [94].....53

Figura 16. Agitador eletromagnético, motor de indução trifásico sem o rotor.....54

Figura 17. Esquema da transição colunar para equiaxial (CET) e da estrutura causado pelo EMS: 56

Figura 18. Liga Mg–3Nd–0.2Zn (NZ30) submetida ao processo de agitação mecânica, apresentando os três tipos de morfologia [109].....56

Figura 19. Relação entre o processo, modelação, simulação e variável de saída, adaptado [113]. 58

Figura 20. Molde do tarugo, em resina com partículas de alumínio.....62

Figura 21. Processo de fabrico dos modelos e carapaças cerâmicas.....63

Figura 22. (a) Opções de modelos em cera com geometria diferente e (b) Comparação entre o processo de arrefecimento de uma turbina real e as diferentes geometrias da moldação.....64

Figura 23. Resultados das simulações numéricas realizadas.....65

Figura 24. Molde de resina usado para fabricar os modelos em cera.....65

Figura 25. Carapaça após o revestimento #5.....67

Figura 26. Manta térmica aplicada ao redor da carapaça cerâmica (moldação).....69

Figura 27. (a) Esboço do forno a vácuo (1- lingote de metal; 2-forno de indução; 3-moldação cerâmica no interior do indutor dos campos eletromagnéticos; (b) Equipamento experimental usado na fusão da liga. 69

Figura 28. Variação da intensidade do campo E.M. com a altura (para qualquer frequência de campo E.M.) [117]. 72

Figura 29. Variação radial da intensidade do campo E.M. em diferentes valores de altura (para qualquer campo E.M. frequência) [117]. 72

Figura 30. Microscópio óptico utilizado na caracterização e quantificação das fases da liga. 74

Figura 31. Tipo de sinais emitidos por interações do feixe de eletrões incidente-amostra (adaptado de [121]) 75

Figura 32. Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de (a) Carbono, (b) Ferro, ... 76

Figura 33. (a) Mapas de difração de eletrões retrodifundidos (EBSD) são registados em SEM com a amostra inclinada em um grande ângulo em relação ao feixe. (b) Uma camara digital captura um padrão de difração que é característico do volume de material que interagiu com o feixe. (c) Depois de registar as orientações em cada ponto, é construído um mapa de orientação. As orientações da amostra de TiO_2 são especificadas por cores definidas na legenda (adaptado de [124]). 77

Figura 34. Microscópio eletrónico de varrimento e espectrometria de dispersão de energia utilizado na caracterização microestrutural da liga. 78

Figura 35. (a) Esquema e imagem dos provetes de tração, com a forma e dimensões em [mm]; (b) local de remoção dos provetes no fundido. 78

Figura 36. Microdurómetro Duramin Struers usado nos testes de microdureza. 79

Figura 37. Ensaios de microdureza Vickers: (a) matriz rica em Cobalto, (b) partículas redondas (carbonetos) e (c) constituinte com estrutura lamelar 80

Figura 38. Triboindentador Hysitron Ti-950 81

Figura 39. Ilustração esquemática do dispositivo de teste de desgaste UMT, com imersão da amostra em solução de lactato de Ringer. 82

Figura 40. Perfilómetro óptico 3D, Taylor Hobson (CCI-MP, Taylor Hobson, UK) 83

Figura 41. Perfil médio de seção transversal do risco com medição por perfilometria óptica. Adaptado de [136] 84

Figura 42. Ilustração esquemática do modelo teórico para cálculo da razão, usando o fator de remoção de material f_{ab} e os mecanismos abrasivos (a) Proa, (b) micro fadiga, (c) formação de cunha, (d) microcorte e (e) empilhamento. 85

Figura 43. Desenho esquemático da célula de tribocorrosão mostrando o elétrodo de referência (RE) Ag/AgCl, o contra elétrodo de fio de platina (CE) e o elétrodo de trabalho (WE) e Ultra Micro UMT, Bruker 87

Figura 44. Etapas do processo de simulação 90

Figura 45. Esquema da moldação de cera perdida 92

Figura 46. Importação do arquivo CAD e deteção automática de volume (baseada em CAD) e malha de superfície. 92

Figura 47. Representação da malha de elementos finitos. 93

Figura 48. Manta refratária cobrindo a moldação por completo....94

Figura 49. Evolução da temperatura versus tempo 95

Figura 50. Fração sólida da moldação e dos cinco provetes 96

Figura 51. Fração sólida dos provetes com os pontos quentes. 97

Figura 52. Fração sólida (provetes de tração) 97

Figura 53. Fração sólida (provetes para ensaios da microestrutura)....98

Figura 54. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe. Zona central da peça. 99

Figura 55. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe nas cabeças dos provetes para ensaios de tração 99

Figura 56. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe nos provetes para a caracterização da microestrutura. 100

Figura 57. Resultado do critério de Niyama nos provetes de tração.....101

Figura 58. Resultado do critério de Niyama nos provetes para caracterização microestrutural. 102

Figura 59. Projeto da carapaça (moldação) de fundição. (a) Vista da seção transversal no SolidWorks® e (b) Distribuição de malha do modelo no software ProCAST®. (1) Bacia para enchimento do metal líquido, (2) sistema de alimentação e (3) Manta de lã. 103

Figura 60. Densidade em função da temperatura.....104

Figura 61. Condutividade térmica em função da temperatura. 105

Figura 62. Entalpia em função da temperatura na primeira e na última iteração.....105

Figura 63. Viscosidade em função da temperatura 106

Figura 64. ASTM F75 – Condição da interface da carapaça cerâmica. Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura.....106

Figura 65. Avaliação da influência da entalpia nos resultados da temperatura da liga e da lã. 108

Figura 66. Avaliação da influência da condutividade térmica nos resultados de temperatura da liga e da manta de lã. 108

Figura 67. Avaliação da influência do coeficiente de transferência de calor nos resultados da temperatura da liga e da lã. 109

Figura 68. Avaliação da influência da emissividade na velocidade de arrefecimento da liga e da manta de lã. 109

Figura 69. Previsão de porosidade de retração para o sistema de bloqueio e parte para a iteração 1 a 9. 110

Figura 70. Evolução da temperatura na parte fundida e na camada de isolamento, obtido de ensaios experimentais e simulação. 111

Figura 71. Processo de solidificação da peça fundida (vista da secção transversal). (a) 125 s; (b) 248 s; (c) 360 s; (d) 491 s; (e) 706 s; (f) 1018 s. 112

Figura 72. Inspeção visual do sistema de bloqueio, testes 1 a 4 (corte transversal). 113

Figura 73. Inspeção visual da peça, prova 1 a 4 (corte transversal)....113

Figura 74. Processo de solidificação do modelo de prótese de quadril (corte transversal). (a) 8 s; (b) 24 s; (c) 100 s; (d) 341 s; (e) 519 s; (f) 733 s. 114

Figura 75.Previsão de porosidade por contração em próteses de quadril com uso do software ProCAST®. (a) Vista isométrica e (b) Vista da seção transversal no plano XY. (1) Prótese do quadril, (2) carapaça cerâmica e (3) manata de lã. 114

Figura 76. Porosidade por contração no modelo de prótese de quadril. (a) sistema de bloqueio e (b) vista transversal da prótese de quadril. 115

Figura 77. Micrografias obtidas neste estudo. (a) e (b) M.O. das microestruturas da liga Co-Cr-Mo 118

Figura 78. Amostras obtidas com lupa: (a) amostra sem EMS e (b) amostra com 75 Hz. 119

Figura 79. Macroestrutura da liga Co-Cr-Mo com diferentes frequências, obtidas por lupa (a) 0 Hz, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz. 121

Figura 80. Tamanhos de grãos médios vs. frequência 121

Figura 81. Amostras após ataque químico (M.O.). (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 150 Hz 122

Figura 82. Imagens de SEM da amostra vazada sem EMS com a localização das regiões analisadas por EDS (S 1, Spc2 e Spc3). 123

Figura 83. Espectros de dispersão de energia de Raio X da amostra sem agitação eletromagnética (EMS): (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3. 124

Figura 84. Imagens de SEM da amostra vazada com campo eletromagnético de 15 Hz 125

Figura 85. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético com frequência de 15 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3. 126

Figura 86. Imagens de SEM da microestrutura de uma amostra vazada com campo eletromagnético de 75 Hz, com regiões analisadas por EDS. (Spc 1, Spc2 e Spc3). 127

Figura 87. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético 75 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3. 128

Figura 88. Imagens de SEM da amostra vazada com campo eletromagnético de 150 Hz, com os pontos adquiridos por EDS assinalados (Spc 1, Spc2 e Spc3). 129

Figura 89. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético de 150 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3. 130

Figura 90. Amostra com campo de 150 Hz(a) Imagem de SEM mostrando os 8 pontos analisados com EBSD da amostra de 150 Hz; (b) Linhas de Kikuchi e o padrão de indexado; (c) Marcação de linhas superiores de indexação; (d) partículas com contornos arredondados nos limites de grão identificadas como carbonetos $M_{23}C_6$; (e) constituinte lamelar da liga. 132

Figura 91. Resultados obtidos usando a técnica de indentação de Berkovich medidos com carga máxima de 10 mN, para cada amostra. 138

Figura 92. Variação do coeficiente de fricção da amostra da liga Co-Cr-Mo, utilizando (a) uma esfera de aço 316L 143

Figura 93. Variação do coeficiente de fricção da amostra da liga Co-Cr-Mo, utilizando (b) uma esfera de Ti-6Al-4V 144

Figura 94. Imagens das superfícies desgastadas da liga após os ensaios de desgaste (esfera 316L) 144

Figura 95. Imagens das superfícies desgastadas da liga após os ensaios de desgaste (esfera Ti-6Al-4V) 145

Figura 96. Imagens obtidas da análise do perfilômetro 3D de oito trilhos de desgaste da seção transversal das amostras de Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, juntamente com os perfis de profundidade correspondentes obtidos usando a técnica de interferometria (CCI). 146

Figura 97. Volume desgastado para os pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução de lactato de Ringer lactato à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição com frequências de EMS entre 0 Hz e 150 Hz. . 148

Figura 98. Coeficiente de fricção para os pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução de lactato de Ringer à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição com frequências de EMS entre 0 Hz e 150 Hz. 149

Figura 99. Taxa de desgaste dos pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução lactato de Ringer à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição nas frequências de EMS de 0 Hz a 150 Hz. 149

Figura 100. Imagens de SEM das sulcos e perfis de riscos em diferentes posições dos trilhos de arranhões para amostras (a) Sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz 153

Figura 101. Resultados experimentais para o teste de risco com carga em rampa das amostras de liga Co-Cr-Mo (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz, usando um penetrador de diamante Berkovich, mostrando a força normal (profundidade) e COF, juntamente com imagens dos trilhos de riscos 154

Figura 102. (a) Seção transversal do perfil, em função da profundidade, obtidas por perfilometria ótica 3D. (b) Imagens dos resultados experimentais para o teste de arranhões de carga em rampa das amostras 0 Hz-150 Hz da liga Co-Cr-Mo. 155

Figura 103. Evolução dos valores de potencial de circuito aberto (OCP vs. Ag/AgCl) antes, durante e após testes de tribocorrosão, usando uma esfera de alumina contra as amostras sem EMS, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz 159

Figura 104. (a–d). Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) de superfícies corroídas e desgastadas na presença de solução de lactato de Ringer: (a) Sem EMS; (b) 15 Hz; (c) 75 Hz e (d) 150 Hz. 160

Figura 105. Resultados dinâmicos do coeficiente de fricção, COF, obtidos durante o teste de tribocorrosão usando uma esfera de alumina contra a liga Co-Cr-Mo em ringer lactato. Amostras: (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz. 162

Figura 106. Análise de perfilometria de trilhos desgastados por tribocorrosão nas amostras da liga Co-Cr-Mo (Sem EMS, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz) 164

Figura 107. Comparativo entre tamanho de médio de grãos, taxa de desgaste e COF. 165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química e processo de fabrico das ligas de cobalto utilizadas em aplicações biomédicas e registadas na ASTM [64].....37

Tabela 2. Características das ligas ASTM F1537 vs. F75 [15, 65, 73].....39

Tabela 3. Composição química da liga ASTM F75-18 e da liga utilizada nesta investigação.....68

Tabela 4. Tempo de cada etapa durante do processo fundição da liga.....70

Tabela 5. Condições de vazamento da liga no forno de indução.....71

Tabela 6. Soluções de ataque químico testadas.....73

Tabela 7. Parâmetros do teste de tribocorrosão da liga.....86

Tabela 8. Composição química da solução de lactato de Ringer.....88

Tabela 9. Distribuição do tamanho do elemento.....93

Tabela 10. Distribuição do tamanho do elemento.....104

Tabela 11. Conjunto de iterações para avaliar a influência da entalpia, condutividade térmica, coeficiente de transferência de calor e parâmetros de emissividade.....107

Tabela 12. Frequência EMS, fração volúmica dos carbonetos e tamanho médio de grão.....120

Tabela 13. Resultados da análise semi-quantitativa obtida por EDS das amostras.....122

Tabela 14. Resultados da análise semi-quantitativa obtida por EDS das amostras.....123

Tabela 15. Propriedades determinadas em ensaios de tração vs. especificações ASTM F75-18.....134

Tabela 16. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers.....136

Tabela 17. Dureza (H), módulo elástico reduzido (Er), índice de plasticidade (H/E), profundidade máxima (hmax) das ligas Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz.....138

Tabela 18. Os valores médios de COF obtidos nos testes de deslizamento alternativos para as amostras de liga Co-Cr-Mo. Também são mostrados os tamanhos de grão das amostras.....143

Tabela 19. COF, taxa de desgaste específico e volume desgastado medidos durante testes de desgaste usando esferas 316L e Ti-6Al-4V contra as amostras de liga Co-Cr-Mo, imersas numa solução de lactato de Ringer à temperatura corporal.....150

Tabela 20. Resultados obtidos para amostras de ligas Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz submetidas a teste de risca (*scrathing*).....156

Tabela 21. Tamanho do grão, dureza, COF, taxa de desgaste específica, volume desgastado, durante os testes de tribocorrosão (esfera de alumina contra Co-Cr-Mo).....165

INTRODUÇÃO

Atualmente, a necessidade da substituição parcial ou total de algumas partes do corpo humano vem aumentando de forma significativa. Logo, o desenvolvimento de novos biomateriais e de técnicas cirúrgicas avançadas, que possam atender a essa demanda, que cresce sistematicamente, é extremamente necessário. Estimativas mostram que 10% dos homens e 18% das mulheres com mais de 60 anos têm osteoartrite sintomática, incluindo formas moderadas e graves [1].

Os implantes ortopédicos são diversos, tanto em formato como nos materiais utilizados, sendo praticamente [1, 2] impossível saber o número de modelos de próteses disponíveis no mercado [3, 4]. Os implantes podem ser chamados temporários, que irão desempenhar suas funções por um período prefixado, até a remoção deste ocorrer pela recuperação do osso. Porém, outros são permanentes, que é o caso dos implantes para substituir articulações do corpo humano (acetábulo femural, patela do joelho ou a prótese total de quadril) [5], e irão acompanhar o paciente por toda sua existência. A cirurgia de substituição de articulação (quadril e joelho) é considerada a intervenção mais eficaz para osteoartrite graves de quadril, reduzindo a dor e incapacidade e restaurando para alguns pacientes a função quase normal. A maioria dos implantes ortopédicos, devem ser capazes de substituir os tecidos ósseos com qualidade e ótima performance. Os implantes utilizados como substitutos ósseos, por exemplo, do joelho, quadril ou dentes, além do ataque dos líquidos corporais, que apesar de inofensivos para o ser humano podem vir a degradar o material durante a sua utilização, estão sujeitos a esforços de desgaste [6, 7], à corrosão associada ao atrito [4, 8] e a fadiga devido às cargas cíclicas a que estão sujeitos [4, 8, 9]. Por exemplo, um implante total do quadril deve ser capaz de suportar o peso do indivíduo e suportar milhões de ciclos de uso, assim como garantir a articulação natural saudável do quadril. Além disso, um implante deve minimizar os perigos biológicos para o paciente.

Inicialmente, o aço foi o implante mais viável, em razão de sua disponibilidade e processamento fácil [10]. Com a adição de crómio, níquel e molibdénio na matriz ferrosa, foram desenvolvidos aços inoxidáveis entre os quais se destaca o aço 316L, porém, atualmente é usado para implantes temporários, tais como parafusos e placas de sustentação [11]. Pesquisadores, iniciaram a busca por um material que oferecesse mais resistência à corrosão, à fadiga e ao desgaste. Logo, surgem as ligas à base de cobalto, Co-Cr-Mo [12], com excelente resistência à corrosão, resistência ao desgaste e resistência

à fadiga conhecida como liga Co-Cr-Mo (ASTM F75). Ibrahim et. al. [12] relatam que as maiores desvantagens da liga a base de cobalto é o custo do processo de fabrico, a baixa ductilidade, além da elevada massa volúmica (~8,83 g/cm^3). Porém, é a liga mais popular no mercado em razão da ótima resistência ao desgaste e à corrosão [6]. Posteriormente, as ligas a base de titânio ganharam mais visibilidade e muita popularidade devido a sua superior compatibilidade com o osso humano e alta resistência à corrosão [13]. Contudo, o uso deste material não teve o êxito previsto devido à limitação da resistência mecânica. Para melhorar a resistência foi desenvolvida a liga Ti-6Al-4V para ser usada nas substituições das articulações totais. Porém, a presença de vanádio causava citotoxicidade e reações adversas, invalidando a sua utilização [14]. Zwolak [6] também relata o efeito tóxico d**o** vanádio. Embora estes materiais tenham algumas desvantagens, tem vindo a ser desenvolvidos novos materiais e ou a melhorar os processos de fabrico com o objetivo de definir as características ideais de uma liga para implantes biomédicos [6]. Essas ligas teriam de apresentar ótima biocompatibilidade sem reações indesejáveis, excelente resistência à corrosão no fluido corporal, alta resistência mecânica e à fadiga, baixo módulo de elasticidade, baixa densidade e boa resistência ao desgaste. Infelizmente, ainda não foi possível encontrar uma liga que satisfaça todos os requisitos. A Figura 1 mostra exemplos de próteses desenvolvidas com uso de biomateriais para substituição de tecidos ósseos em humanos. A Figura 1 (a) contém um sistema de substituição total do quadril metal sobre metal (MoM - *metal-on-metal*) e a Figura 1(b) um sistema metal sobre Polietileno (MoP - *metal-on-Polyethylene*). Os implantes de metal sobre polietileno (MoP), Figura 1 (b), têm sido comumente usados durante as últimas décadas. Contudo, a longevidade do MoP não é superior a 12~15 anos devido às reações biológicas induzidas pelos detritos de desgaste do polietileno [6]. Os detritos de desgaste do polietileno, gerados na articulação contra uma cabeça femoral na liga Co-Cr-Mo, desencadeiam lesões osteolíticas, induzindo inflamação e reabsorção óssea [15]. As articulações rígidas, como as de metal sobre metal (MoM) ou cerâmica sobre cerâmica (CoC - *ceramic-on-ceramic*), são alternativas a serem usadas [1]. As ligas de cobalto-cromo-molibdénio apresentam um comportamento passivo no meio corporal que promove a formação espontânea de uma camada de óxido na superfície, reduzindo assim a corrosão. No entanto, interações mecânicas como fricção e desgaste podem danificar esta camada de óxido, libertando detritos metálicos no corpo humano. Contudo, os níveis de iões de Co e Cr no soro de muitos pacientes com articulações MoM, foram considerados aceitáveis e sem riscos de câncer, além disso, a Administração de

Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos (FDA - *Federal Drug Administration*) aprovou os dispositivos MoM para uso clínico [16]. A remoção repetida da camada de óxido devido ao movimento da articulação conduz ao desgaste e corrosão e, em razão destes fatores, as amostras sofrem tribocorrosão [17]. Adicionalmente, pesquisas e tecnologias avançadas estão a ser desenvolvidas para melhorar as propriedades das superfícies, nomeadamente a resistência ao atrito, aliadas aos estudos sobre tribocorrosão que buscam soluções para a melhoria dos produtos. De forma geral, na última década, a tribocorrosão tem sido bem aceite como um fator crucial nos implantes biomédicos [4].

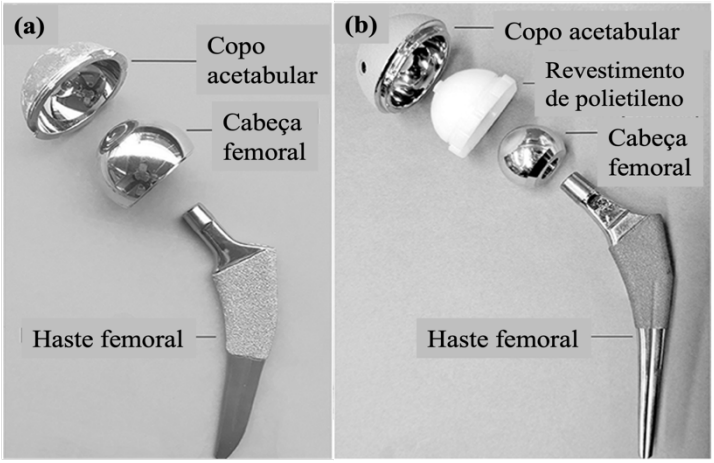


Figura 1. Exemplos de próteses produzidas com biomateriais para substituição óssea [1]. Implante de quadril total: (a) metal sobre metal (MoM) e (b) metal sobre polietileno (MoP).

As ligas de Co-Cr-Mo são largamente utilizadas em substituições das articulações e em restauração dentária, devido à sua alta biocompatibilidade, propriedades mecânicas e resistência à corrosão [16]. Devido ao design complexo dos implantes, as ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75) produzida por fundição são preferidas às conformadas por deformação plástica [16]. A conformação por deformação plástica destas ligas promove a eliminação dos defeitos e refina a microestrutura, melhorando assim as suas propriedades mecânicas. Acharya et al. [4] reporta que a liga fundida tem a vantagem de alcançar a forma final sem extensas e complexas operações de maquinagem. Contudo, os materiais fundidos têm limitações inerentes à microestrutura mais grosseira e à presença de defeitos de fundição, porosidades e microrrechupes, que limitam as suas propriedades mecânicas.

Embora a fundição seja uma tecnologia antiga, há sempre ações de melhoria que podem conduzir à redução dos defeitos, com consequente aumento da resistência mecânica e resistência à fadiga das peças fundidas. Khan e Sheikth [16] e Behera et al. [18] afirmam que a simulação dos processos de fundição é prática corrente nas fundições

em todo o mundo. Os métodos computacionais e numéricos das simulações em fundição constituem uma poderosa ferramenta para analisar o preenchimento, a solidificação e o arrefecimento do metal, e prever a localização e o tipo de defeitos internos [16]. As otimizações num domínio virtual superam a abordagem convencional de "tentativa e erro" por uma abordagem de "prova de conceito" mais científica no desenvolvimento de produtos [19].

Em relação a produção de ligas Co-Cr-Mo, estas podem ser fabricadas por várias técnicas, como metalurgia do pó, processos de conformação por deformação plástica e fundição de precisão ou cera perdida (do inglês *investment casting).* A fundição apresenta algumas vantagens como a produção de implantes ortopédicos com forma complexa a um custo muito baixo, com dimensões e tolerâncias muito próximas das do produto final [16]. Ao compararmos com as outras tecnologias, as desvantagens são a baixa resistência à fadiga e a baixa ductilidade, além dos defeitos de fundição, como a microporosidade, e estrutura grosseira [16].

Nesse contexto, foi realizada simulação numérica no enchimento da moldação e solidificação da liga para identificar os melhores parâmetros, a serem utilizados na produção dos implantes. Aliada ao processo de fundição de precisão, neste estudo foi utilizada a agitação eletromagnética (EMS) durante a solidificação das ligas, com o objetivo de afinar o tamanho de grão e a modificar a microestrutura, de forma a melhorar as propriedades mecânicas. Os resultados revelaram a utilização da EMS conduziu à redução do tamanho de grão e uma maior homogeneidade microestrutural, alterações estruturais responsáveis pela melhoria da resistência ao desgaste e à tribocorrosão.

A presente tese teve como objetivo central avaliar o efeito da agitação eletromagnética (EMS – *Electromagnetic Stirring*) na fundição de precisão da liga Co-Cr-Mo de grau biomédico (ASTM F-75), promovendo afinação no tamanho do grão, redistribuição do soluto com diminuição da segregação e melhoria da qualidade e propriedades das peças fundidas.

Com essa finalidade, são objetivos específicos da tese: (i) Simulação numérica da solidificação e arrefecimento do fundido por meio do software ProCAST (ii) Solidificação do material com agitação do fundido por campos eletromagnéticos; (iii) Avaliação do efeito da agitação eletromagnética na microestrutura através de técnicas avançadas de análise (microscopia eletrónica de varrimento e difração de eletrões retrodifundidos). (iv) Avaliação das propriedades mecânicas (resistência à tração, dureza, resistência ao desgaste e à tribocorrosão);

A relevância da tese está associada à melhoria das propriedades e desempenho em serviço de próteses ortopédicas em ligas de Co-Cr-Mo produzidas por fundição.

Esta tese está dividida em seis capítulos, para além da introdução e das conclusões. No primeiro capítulo, é apresentada o estado da arte, a qual inclui informações encontradas na literatura referentes ao cobalto e suas ligas, elementos de liga e seus efeitos, a solidificação, processos de afinação do tamanho de grão, nomeadamente a agitação eletromagnética (EMS), e a formação das microestruturas da liga Co-Cr-Mo (ASTM F75) produzida por fundição por precisão (investment casting), consideradas relevantes para esta tese.

O segundo capítulo descreve os materiais e procedimentos experimentais, o processo de fabrico da liga e as técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural e mecânica das ligas produzidas. Para a caracterização microestrutural utilizaram-se a microscopia ótica (M.O.) e eletrónica de varrimento (SEM), tendo acoplado sistemas de espectrometria por dispersão de energias de raios X (EDS) e difração de eletrões retrodifundidos. A avaliação das propriedades mecânicas material foi efetuada através de ensaios de tração e dureza (micro e nanoindentação), ensaios de desgaste, em tribómetro UTM usando o sistema pino-na-placa, e de tribocorrosão, utilizando uma solução de lactato de Ringer como eletrólito para simular os líquidos corpóreos

O terceiro capítulo descreve o processo de simulação numérica no enchimento e na solidificação com auxílio do software comercial ProCAST®. Apresentação e discussão de um modelo numérico via software para avaliação dos possíveis defeitos após os vazamentos, discussão das interações e iterações, finalizando com a validação do processo.

O capítulo quarto tem a finalidade de caracterizar a microestrutura, descrever os resultados dos ensaios de tração e dos ensaios de dureza, sendo esta dividida em ensaios de microdureza e ensaios de nanoindentação.

O capítulo quinto discute a resistência ao desgaste por rolamento e por riscamento da liga Co-Cr-Mo vazada. Estes ensaios são utilizados para prever o comportamento da liga nos casos em que há substituição total dos tecidos ósseos por próteses de metal-metal. Os constantes deslocamentos e a fricção entre as superfícies metálicas podem conduzir ao desgaste das próteses. Neste capítulo é discutido a influência da microestrutura modificada pela agitação eletromagnética na performance da liga.

O capítulo sexto é dedicado os ensaios de tribocorrosão num meio líquido que simula o corpóreo (solução de lactato de Ringer). Com o intuito de avaliar o comportamento da

liga em modos estáticos (através da medição do potencial de circuito aberto - OCP) e dinâmicos (atrito mecânico)

No final são apresentadas as conclusões, seguindo-se sugestões de trabalhos futuros.

1. ESTADO DA ARTE

Este capítulo tem como foco descrever as características das ligas de Co-Cr-Mo, nomeadamente da liga estudada nesta tese. Também é apresentada uma revisão do processo de fundição, discutindo os aspetos da solidificação, processos para afinação do tamanho de grão, nomeadamente a agitação eletromagnética (EMS), e a formação das microestruturas da liga Co-Cr-Mo (ASTM F75) na fundição por precisão (investment casting), relacionando a microestrutura e as propriedades mecânicas. Além disso, são apresentadas as vantagens e desvantagens dos processos de simulação numérica como aliado da fundição para melhoria dos processos e das propriedades dos materiais produzidos.

1.1 COBALTO E SUAS LIGAS

Usar materiais metálicos na substituição de tecidos humanos com funções comprometidas, principalmente, na substituição e auxílio de tecidos danificados tem sido um desafio constante. Os metais, assim como as suas ligas, têm encontrado muitas aplicações como materiais estruturais na ortopedia. Existem diversas ligas metálicas que são comercialmente utilizadas no fabrico de implantes, como as ligas à base de titânio, magnésio e tântalo, os aços inoxidáveis e as ligas de cobalto-crómio [16]. As ligas cobalto-crómio tornaram-se mais atrativas pela sua biocompatibilidade, o facto de não serem magnéticas, importante para permitir a realização de ressonâncias magnéticas, resistência à corrosão, além da sua excelente resistência ao desgaste [16]. Contudo, apresentam desvantagens relacionado à baixa plasticidade e maquinagem [16, 20]. Estas ligas são adequadas para a produção de implantes para substituição, reforço ou estabilização de tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas mecânica. As ligas de cobalto têm melhores propriedades mecânicas que o aço AISI 316L, nomeadamente, uma boa resistência ao desgaste, à corrosão e à fadiga [12, 20]. As ligas de titânio são mais suscetíveis a falhas, além de possuírem menor resistência ao desgaste quando comparadas com as ligas de cobalto-crómio. Embora as ligas de cobalto-crómio sejam bastante usadas, há necessidade de melhorias, pois ainda ocorrem falhas durante o uso dos implantes. As causas de falhas de próteses de quadril estão ocasionalmente associadas aos processos de fabrico. As microestruturas heterogéneas, segundas fases indesejadas, inclusões e grandes variações do tamanho de grão, reduzem

a resistência das próteses aos esforços mecânicos [21–25]. O cobalto apresenta uma transformação alotrópica da estrutura cristalina hexagonal compacta (fase Ɛ - HC) para a estrutura cúbica de faces centradas (fase α – CFC), à temperatura de 422 °C [17, 20, 26]. No entanto, verifica-se que a dureza do cobalto começa a decrescer à temperatura de aproximadamente 350 °C [26].

Há uma predominância no mercado pelas ligas Co-Cr-Mo (ASTM F75) e a liga Co-Cr-Ni-Mo (ASTM F799), denominadas comercialmente de *Vitallium* [26]. Outras ligas aprovadas para uso biomédico são ligadas ao tungstênio, como é o caso das ligas de Co-Cr-W-Ni- (ASTM F90), e ao ferro, Co-Cr-Fe-Ni (ASTM F1058) [27].

A Figura 2 apresenta algumas aplicações das ligas de cobalto-crómio em implantes.

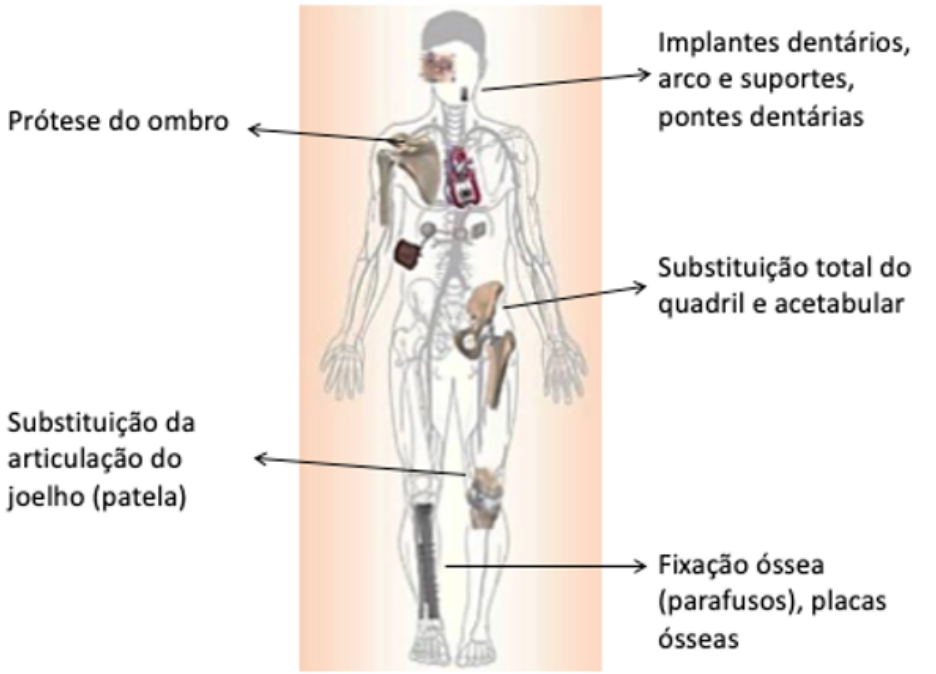


Figura 2. Aplicação das ligas de cobalto, adaptado [28]

Diversos estudos têm sido realizados visando a melhoria das propriedades e desempenho destes materiais, buscando uma interação mais satisfatória entre o material e o corpo humano [29]. Gotman, I. [30] atribui às ligas de Co-Cr excelente resistência à corrosão devido ao alto teor de crómio (aproximadamente 30%). Além disso, as ligas de Co-Cr fundidas contendo alto teor de carbono são caracterizadas por uma resistência ao desgaste superior, portanto, são ligas selecionadas para as superfícies das articulação de substituições de juntas [6], permitindo uma maior resistência à fadiga da liga e o aumento da durabilidade dos implantes.

Contudo, as propriedades dos metais são afetadas diretamente pelo processo de fabrico. Particularmente, as ligas de cobalto-crómio, utilizadas em próteses femorais são fabricadas por dois processos: fundição e forjamento [31, 32]. O processo de fundição, possui um custo menor para o fabrico de peças com geometrias complexas, em relação ao processo de forjamento [33, 34]. Contudo, embora a fundição seja um processo bastante utilizado, as peças fundidas apresentam menores propriedades mecânicas (resistência à tração, ductilidade e resistência à fadiga) comparado aos componentes forjados [6].

As ligas fundidas apresentam uma microestrutura dendrítica [34], com zonas interdendríticas ricas em molibdénio, crómio e carbono, formando carbonetos grosseiros do tipo $M_{23}C_6$ ao longo das fronteiras de grão. As presenças destes carbonetos nos contornos dos grãos afetam o comportamento mecânico da liga, fragilizando-a [34, 35]. Liao et al. [34, 36] explicam que as precipitações de carbonetos finos no interior dos grãos aumentam a resistência mecânica e a ductilidade das ligas, diferentemente dos carbonetos grosseiros. Garcia [35] afirma que as características mecânicas que uns produtos fundidos dependem do tamanho de grão, espaçamento interdendríticos, espaçamento lamelar, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e da porosidade, entre outros.

A composição química das ligas para aplicação biomédica afeta de forma significativa as suas propriedades e desempenho em serviço. Por tratar-se de um biomaterial, há necessidade de melhoria na resistência a corrosão, função assegurada pelo crómio nas ligas cobalto-crómio, o qual forma uma camada passiva superficial, que irá proteger o metal contra os ataques contínuos dos líquidos corpóreos [33, 35]. Klarstrom discutiu a tentativa de adicionar alumínio para a formação de uma camada de alumina, porém não foi bem-sucedida, em razão da formação de um intermetálico (beta-CoAl) frágil [35].

Pilliar [34] afirma que a adição de elementos de liga modifica a temperatura da transformação de fase alotrópica, a transformação de fase CFC para HC. O Cr, Mo, W e Si estabilizam a fase HC e o C, Ni, Mn e Fe estabilizam a fase CFC. Por convenção, as ligas de cobalto são classificadas de acordo com a concentração de carbono, ligas de alto-carbono quando se pretende alta resistência ao desgaste; ligas de baixo-carbono direcionadas para melhorar a resistência a corrosão e ao desgaste ou ambas [37]. Nas ligas de cobalto os elementos de liga mais usados são:

-Crómio: -Crómio: aumenta a resistência à oxidação e à corrosão através da formação de uma camada passiva superficial (óxido de crómio), protegendo a peça dos líquidos corpóreos [38]. Aumenta também a resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida e à formação de carbonetos do tipo M_7C_3 e $M_{23}C_6$ [35].

-Níquel: aumenta a resistência à corrosão, proporciona um endurecimento por solução sólida, melhora a conformabilidade do material [35, 37] e estabiliza a estrutura CFC [35].

-Molibdénio e tungsténio: são elementos que contribuem para o endurecimento por solução sólida e formam o precipitado intermetálico Co_3M e o carboneto M_6C, que aumentam a resistência mecânica e ao desgaste [33, 35, 37]. Aumenta a resistência à corrosão e diminui o tamanho de grão, melhorando a resistência mecânica. A adição de tungsténio irá reduzir a tendência para a formação de microrrechupes, segregações e poros nas ligas vazadas. Contudo, haverá uma diminuição da resistência à corrosão e da resistência à fadiga [39].

-Nióbio e tântalo: são elementos que contribuem para o endurecimento por solução sólida e formam o precipitado intermetálico Co_3M e os carbonetos M_6C e MC, que também aumentam a resistência mecânica [40].

-Carbono: de acordo com Sims, CT [41] e Klarstrom DL [42, 43] estabiliza a fase CFC, estabiliza e promove o endurecimento por precipitação através da formação dos carbonetos MC, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C.

-Alumínio: aumenta a resistência à oxidação pela formação aluminetos de cobalto [44–46].

-Titânio: aumenta o endurecimento por solução sólida e forma o carboneto MC e o intermetálico Co_3Ti, pode também reagir com o níquel formando Ni_3Ti [47].

-Lantânio e ítrio: aumentam a resistência à oxidação [48, 49].

De uma forma geral, o crómio, molibdénio, tungsténio e silício tendem a estabilizar a fase HC e diminuir a energia de falha de empilhamento [50–55]. O ferro, manganês, níquel e carbono tendem a estabilizar a fase CFC e aumentar a energia de falha de empilhamento [48].

1.2 SISTEMA COBALTO-CRÓMIO-MOLIBDÉNIO

A liga Co-Cr-Mo (ASTM F75-18), é uma liga de fundição utilizada no fabrico de implantes. A norma ASTM F-75-18 especifica a composição desta liga: teores em cobalto

entre 60 e 65%, em crómio entre 27 e 30%, em molibdénio entre 5 e 7% e em carbono entre 0,15 e 0,35 [56]. O aumento do teor em carbono diminui a temperatura de fusão, com 0,5 % de carbono a temperatura de fusão é de 1350 °C, facilitando o processo de fundição das ligas e originam fundidos com uma microestrutura mais fina e melhores propriedades mecânicas [57]. A composição química, os processos de fabrico e os tratamentos térmicos controlam a microestrutura e as propriedades dos produtos [56, 58].

Diversos trabalhos foram publicados com o objetivo de se estabelecer um diagrama de equilíbrio completo Co-Cr-Mo [56]. Estes estudos foram baseados principalmente em técnicas de difração de raios X, microscopia eletrónica de varrimento, análise química por microssonda, análise térmica diferencial e análise química [56]. O conhecimento dos diagramas de fases desta família de ligas, permite conhecer o efeito dos elementos de liga na sua microestrutura e propriedades e, dessa forma, melhorar as suas características e propriedades. Os diagramas de fases Co-Cr, Co-Mo e Cr-Mo foram avaliados [56] inúmeras vezes e as descrições estão melhorando continuamente.

As Figuras 3 a 5, mostram os diagramas de equilíbrio binários das ligas (Co-Cr, Co-Mo, Cr-Mo). No diagrama de fases binário para o sistema Co-Cr (Figura 3) destaca-se a existência de duas fases nas regiões mais ricas em cobalto; até 70 % em peso de cobalto, a fase αCo, com estrutura cúbica de faces centradas, é estável a altas temperaturas, a fase εCo, com estrutura hexagonal compacta, é estável a baixas temperaturas. No diagrama da Figura 3 observam-se reações: eutectóide (Cr ↔ αCo + σ) à temperatura de 1275 °C (41 % Cr); peritectóide (αCo + σ ↔ ε) à temperatura de 967 °C (38% Cr); congruente (Cr ↔ σ) à temperatura de 1306 °C (63 % Cr) [30]. Além da transformação congruente a 1283 ºC±2 °C, αCr ↔ σ, e a transformação eutética L ↔ αCr + αCo a 1395 ºC [50, 57]. Van Noort [59] afirma que o limite de solubilidade de crómio no cobalto é de 30%, criando uma solução sólida, caso a percentagem de crómio seja superior, pode ocorrer a formação de uma segunda fase frágil.

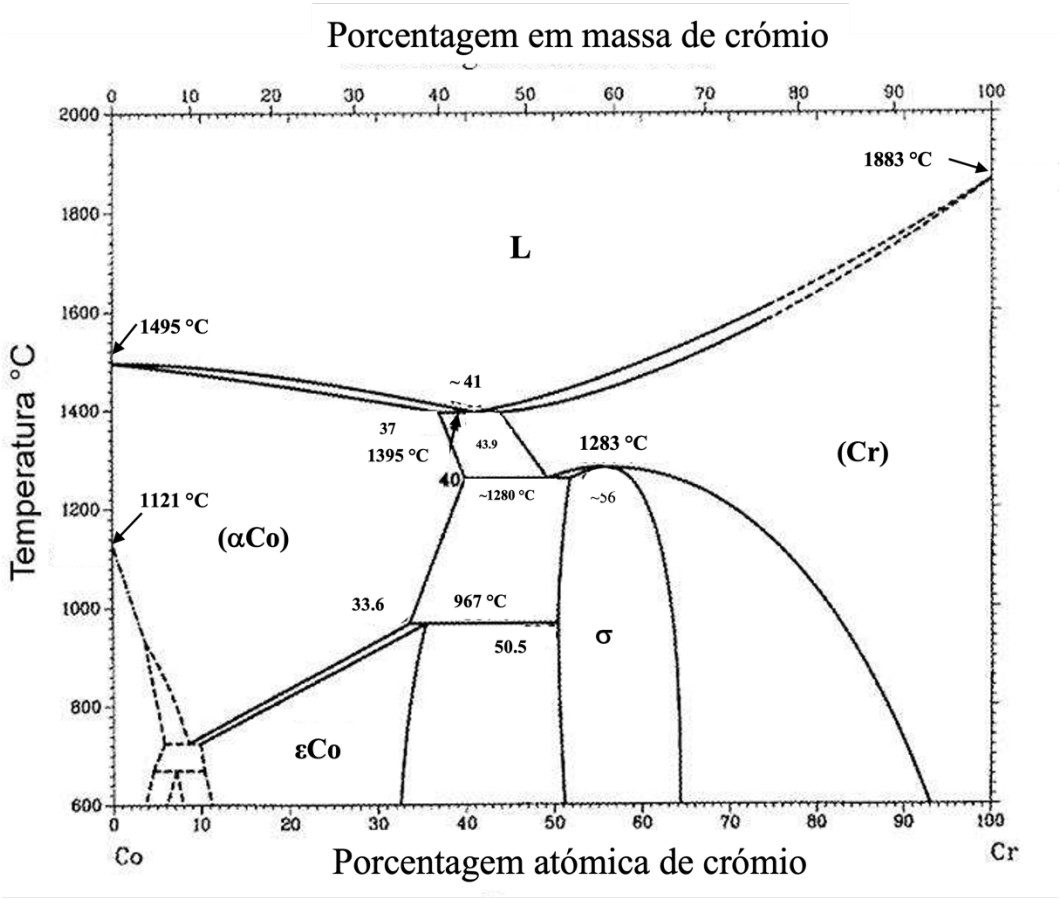


Figura 3. Diagrama de fases do Co-Cr [56]

O sistema cobalto-molibdénio, Figura 4 mostra que a solubilidade do molibdénio no cobalto é de 20 % peso a 1335 ºC, diminuindo bastante com a redução da temperatura. O molibdénio em concentrações superiores a 5%, em solução sólida a altas temperaturas, tende a segregar à medida que a temperatura diminui [60]. A Figura 4, mostra que existem quatro fases intermetálicas: Co_9Mo_2, Co_3Mo, Co_7Mo6 (μ) e σ, além de uma região de estabilidade da fase paramagnética CPH (Co) ou Co_9Mo_2 a alta temperatura. A fase "R" precipita na matriz hexagonal compactada do cobalto (CPH - *close-packed-hexagonal)* [61]. As fases σ e μ formadas a partir das reações peritéticas L + αMo ↔ σ, a 1620 °C, e L + σ ↔ μ, por volta de 1510 °C. Há também uma reação eutéctica L ↔ μ + α(Co) a 1355 °C. No estado sólido ocorrem três reações peritectóides: μ + α ↔ Co_9Mo_2, Co_9Mo_2 + μ ↔ Co_3Mo e α + Co_3Mo ↔ ε a 1200 ºC, 1025ºC e a aproximadamente 700 ºC, respetivamente. As fases Co_9Mo_2 e σ decompõem-se nas reações eutectóides: Co_9Mo_2 ↔ αCo + Co_3Mo, a aproximadamente 1018 ºC, e σ ↔ αMo + μ a aproximadamente 1000 ºC [62].

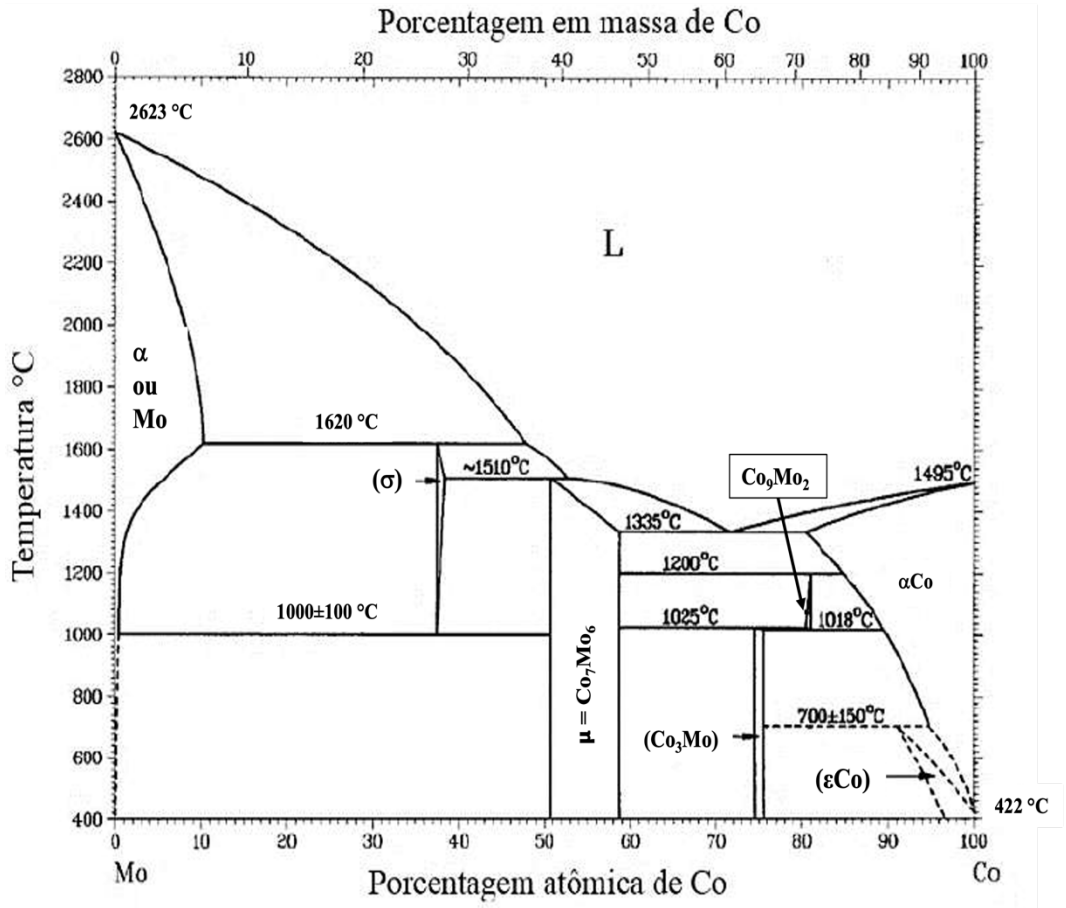


Figura 4. Diagrama de fases do Co-Mo [62]

Por fim, o sistema Cr-Mo apresentado na Figura 5 é isomorfo com um mínimo da linha de liquidus a 1820 °C e 12,5% em peso de crómio. As misturas apresentam completa miscibilidade na fase sólida de 1820 à 880ºC, sendo que abaixo desta temperatura pode ocorrer miscibilidade parcial [63]. É possível inferir que as ligas de cobalto contendo teores de crómio entre 20 e 30% em peso e teores de molibdénio até 10% em massa formam soluções sólidas.

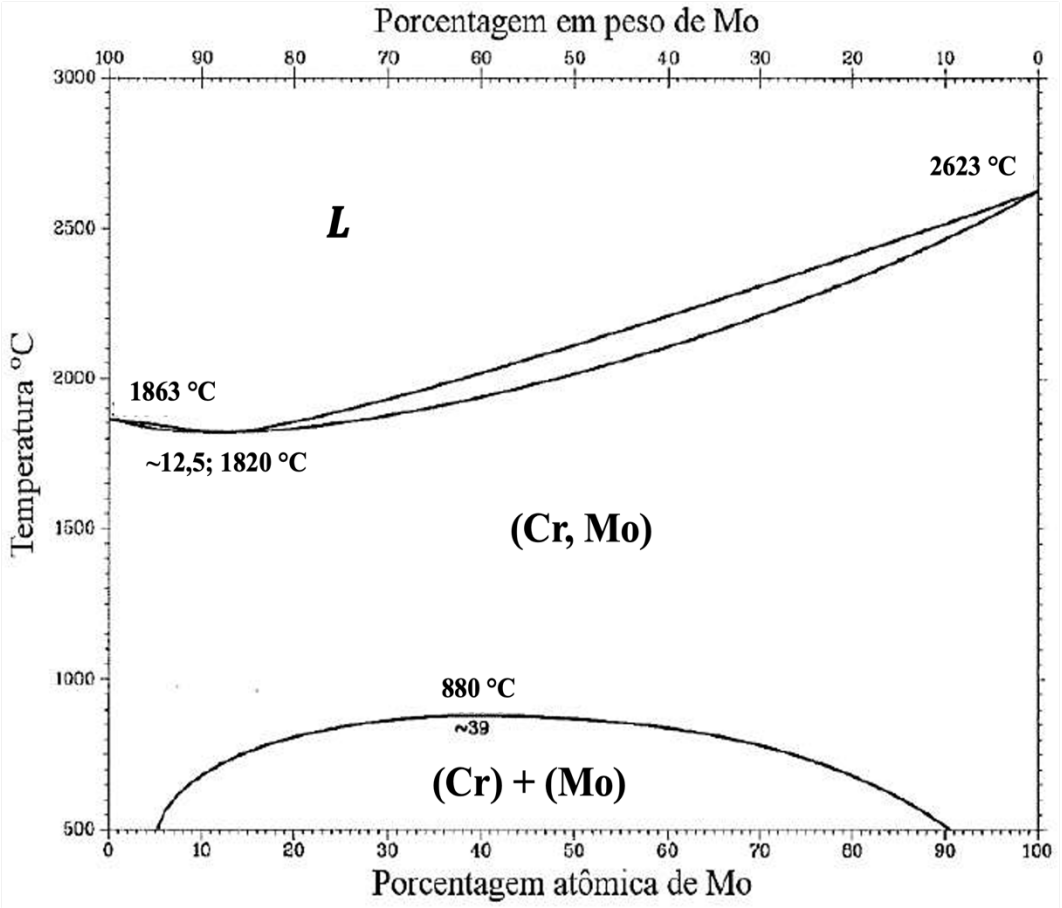


Figura 5. Diagrama de fases do Cr-Mo [64]

No diagrama ternário (seção isotérmica a 1200 °C), representado na Figura 6, há um total de quatro soluções sólidas terminais: líquido, CFC, HCP e CCC. A alta temperatura, o cobalto forma a fase CFC (*Cúbica de Faces Centradas*), que é fase principal das ligas Co-Cr-Mo e que garante a resistência mecânica destas ligas [65]. Uma vez que a transformação de fase CFC→HC ocorre muito lentamente a baixa temperatura, ou sob tensão, a fase CFC é retida após o arrefecimento até à temperatura ambiente [62]. Rideout et. al. [66], determinaram uma parte da seção isotérmica ternária de Co-Cr-Mo a 1200 °C experimentalmente.

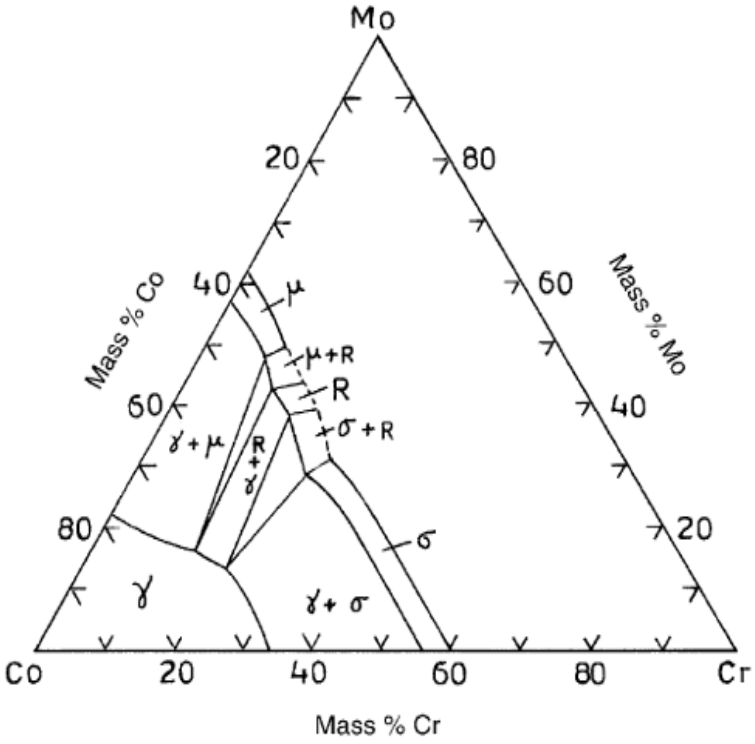


Figura 6. Seção isotérmica parcial do sistema Co-Cr-Mo a 1200 ºC [15, 64, 67–69]

A figura 6 também mostra as extensões das fases σ e μ dos binários de Co-Cr e Co-Mo, respetivamente, até aproximadamente 30% em peso de molibdénio para a fase σ e aproximadamente 10 % em peso de crómio para a fase μ. Entre estas duas extensões forma-se a fase ternária R com uma composição entre 39 e 44 % em peso de cobalto e 38 a 43 % em peso de molibdénio, respetivamente. A fase αCo, CFC, dissolve 21 % em peso de molibdénio e 34 % em peso de crómio.

1.3 PROCESSOS DE FABRICO DAS LIGAS DE COBALTO

A ASTM considera três tipos de ligas de cobalto para utilização em aplicações biomédicas. As composições químicas dessas ligas são apresentadas na Tabela 1, nessa tabela estão também incluídos os diferentes processos de fabricação.

Composição química das ligas de Co utilizadas em aplicações biomédicas registadas na ASTM [65]

Uma resumida descrição de cada uma destas ligas [68, 70]:

I. ASTM F75: Liga fundida de Co-28Cr-6Mo. A principal característica desta liga é a alta resistência à corrosão, devido principalmente ao alto nível de crómio que promove

a formação da camada de óxido superficial de Cr_2O_3. A microestrutura desta liga é constituída por uma matriz da fase εCo e carbonetos interdendríticos ao longo dos contornos de grão, do tipo $M_{23}C_6$, pode também formar-se intermetálicos ricos em Co e Mo, e a fase αCo nas regiões interdendríticos. Caso ocorra um arrefecimento fora do equilíbrio, as regiões interdendríticas tornam-se ricas em elementos de liga (Cr, Mo e C) e carbonetos, enquanto as dendrites são ricas em Co.

II. ASTM F799: De composição muito semelhante à da liga ASTM F75, estas ligas são geralmente monofásicas, mesmo apresentando αCo e εCo. Assim como a liga ASTM F75, a microestrutura destas ligas pode ser modificada por processos de pressão isostática a quente (HIP), obtendo-se uma estrutura de grãos finos com carbonetos finamente dispersos no seu interior, o que melhora as propriedades mecânicas.

III. ASTM F562: Liga forjada de Co-35Ni-20Cr-10Mo. Esta liga foi desenvolvida para aplicações aeroespaciais por combinar resistência mecânica, alta ductilidade e resistência corrosão, especialmente sob altos níveis de solicitação mecânica. O principal mecanismo de endurecimento desta liga é a transformação de fase no estado sólido de parte da matriz CFC para HC por meio de deformação a frio e por conta do alto teor de níquel na sua composição. O tratamento posterior de envelhecimento garante a estabilização das fases formadas e proporciona resistências da ordem de 1800 MPa, o mais alto entre as ligas de aplicações biomédicas.

IV. ASTM F1058: Esta liga de cobalto- crómio-níquel é endurecível por precipitação e possui uma combinação de alta resistência mecânica e ductilidade. A liga também possui considerável vida útil em relação a fadiga, resistência a corrosão em diversos ambientes, além de ser não-magnética. É conhecida pela alta qualidade quando trabalhada a frio, uma propriedade bastante atrativa para a manufatura de implantes neurocirúrgicos e vasculares (aneurismas neurais e grampos microvasculares), bem como na condução de leads para marca-passos.

V. ASTM F90: Liga forjada de Co-20Cr-15W-10Ni. Nesta liga, a adição de tungsténio e níquel garantem melhor maquinagem. No estado recozido, as propriedades mecânicas são próximas das da liga ASTM F75 mas, quando trabalhada a frio, as propriedades

podem até dobrar de valor. Por conta disso, deve-se tomar cuidado nas etapas de fabrico das peças para garantir uniformidade na deformação e evitar concentradores de tensão.

VI. ASTM F1537: A composição química desta liga é bastante semelhante à da liga ASTM F75, com exceção dos teores de carbono e azoto – altos nesta liga e que exigem uma maior temperatura para a conformação por deformação plástica [66]. Outro diferencial desta liga está na ausência de níquel, este elemento é utilizado para melhorar a conformabilidade do material mas é bastante alergénico para o corpo humano [71]. As peças fabricadas com a liga ASTM F1537 passam por sucessivas etapas de deformação a quente até apresentarem uma forma e dimensões próximas das desejadas e, também, uma elevada resistência mecânica. A microestrutura desta liga apresenta grãos encruados e uma fase com estrutura hexagonal compacta. A resistência à fadiga e o módulo de elasticidade podem atingir o dobro dos valores da liga F75 convencional.

Tabela 1. Composição química e processo de fabrico das ligas de cobalto utilizadas em aplicações biomédicas e registadas na ASTM [64]

	Composições químicas e concentração, peso %						
Designação ASTM	Cr	Mo	C	W	Fe	Ni	Co
Co-Cr-Mo Fundida F75	27,0 – 30	5,0 ~7,0	<0,35	<0,05	0,75	0,5	Bal.
Co-Cr-Mo Forjada F799	26,0 – 30	5,0 ~7,0	<0,35	-	<0,75	<1,0	Bal.
Co-Ni-Cr-Mo Forjada F562	19,0 – 21	9,0 – 10,5	<0,025	-	<1,0	33,0 –37,0	Bal.
Co-Cr-Fe-Ni-Mo Forjada F1058	19,0 – 21	6,0 – 8,0	<0,15	-	Bal.	14,0 –16,0-	39,0 – 41,0
Co-Cr-W-Ni-Mo-Fe Forjada F90	19,0 – 21	-	0,05 – 0,15	14 –16	<3,0	9,00 – 11,00	Bal.
Co-Cr-Mo Forjada F1537	26,0 – 30	5,0 ~7,0	<0.35	-	<0.75	<0.25	Bal.

Navarro [66] afirma que a razão que levou ao uso de ligas de cobalto, especificamente da liga ASTM F75, em implantes ortopédicos foi a sua alta resistência ao desgaste. Este autor refere ainda que os implantes produzidos em aço inoxidável F138 se desgastavam muito rapidamente quando implantados em regiões de elevada solicitação mecânica, como joelhos e quadris. Em razão disso, ocorria uma grande libertação de partículas de desgaste responsáveis por uma reação ao corpo estranho.

Elementos químicos em pequena quantidade, como carbono, ferro, níquel e silício, também são encontrados nas ligas à base de cobalto e irão influenciar as suas propriedades mecânicas e químicas. Com a adição de níquel, a ductilidade aumenta e a dureza diminui, este elemento melhora a aptidão à deformação plástica. A adição de níquel também diminui a solubilidade do carbono, possibilitando a formação de uma maior fração volúmica de carbonetos. Não obstante, o teor de níquel das ligas de cobalto é baixo (< 10%) para evitar uma redução da resistência à fratura da liga [66].

As ligas de Co-Cr usadas em aplicações ortopédicas, podem ser produzidas por forjamento, fundição de precisão, metalurgia do pó e outros processos. O forjamento, tal como outros processos de conformação por deformação plástica, permite obter peças com resistência mecânica e tenacidade altas devido ao refinamento da microestrutura. No entanto, se o material for forjado/deformado abaixo da temperatura de recristalização, o tamanho de grão não será uniforme. O forjamento a quente em matriz fechada pode ser utilizado em ligas de Co-Cr-Mo com alto teor de carbono, todavia, haverá maior dificuldade no controlo do forjamento e do recozimento do material [71]. Na fundição de precisão, o tamanho de grão é maior, quando comparado com o das peças forjadas, consequentemente, a resistência mecânica será inferior. As peças fundidas, podem apresentar defeitos como porosidades e microrrechupes, embora haja formas de minimizar ou mesmo reduzir estes defeitos com melhorias nos moldações e/ou tratamentos posteriores à fundição [30], como a prensagem isostática a quente (HIP). Ao compararmos as propriedades mecânicas da liga ASTM F1537 forjada com a liga F75 fundida, percebemos que há uma um aumento significativo do módulo de Young. Consultando a Tabela 2, podemos comprovar que as ligas Co-Cr-Mo de alto carbono, ASTM F75 fundida e F1537 forjada, apresentam diferentes características.

Tabela 2. Características das ligas ASTM F1537 vs. F75 [15, 65, 73].

Características	ASTM F1537	ASTM F75
	Alto carbono	Alto carbono
Percentagem de carbono (% p)	0,15-0,35	0,35 Máx.
Processo de fabrico	Forjada	Fundida
Tamanho médio de grão (μm)	< 10	30 até 1000
Carbonetos	2~5 μm Contornos de grão	~20 μm Contornos de grão
Dureza (Rockwell C)	40 a 50	25 a 35
Módulo de Young (GPa)	283	210

1.4 FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

O processo de fundição de precisão ou por cera perdida (*investment casting*), é usado para a produção de diversos tipos de peças metálicas, permitindo o uso de quase todas as ligas, Fe, Al, Ni, Mg, Co, Cu dentre outras. Embora o processo de fundição de precisão tenha surgido para a produção de peças de artes, hoje é amplamente utilizado com muitas vantagens nos mais variados segmentos de mercado, nomeadamente, no fabrico de próteses [74]. As vantagens da fundição de precisão estão na variedade de geometrias, eliminação de desperdícios, flexibilidade e capacidade de projeto, tolerâncias dimensionais apertadas e bom acabamento superficial, podendo mesmo eliminar a necessidade de operações de maquinagem [65]. A fundição de precisão de componentes na liga Co-Cr-Mo, é um proceso de fabrico de baixo custo, se compararmos com forjamento de matriz fechada, que necessita de operações de maquinagem para finalizar as peças [15]. As ligas fundidas geralmente requerem uma alta fluidez do metal líquido, que pode ser melhorada com a adição de silício, porém, esta adição poderá causar a redução da ductilidade. As ligas fundidas Co-Cr-Mo são frequentemente usadas em componentes com geometria mais complexa, como por exemplo o copo acetabular, pois não necessitam ser maquinadas. Contudo, este processo tem suas limitações, como o desenvolvimento de microestruturas não homogéneas, como resultado de taxas de arrefecimento não iguais.

De forma geral, a fundição de precisão tem início com a criação de um modelo da peça a ser produzida. Para a produção dos modelos utiliza-se um material de baixa temperatura de fusão e também de fácil conformação, habitualmente usa-se cera: cera de parafina e as microcristalinas [75]. É normal o uso destas ceras por apresentarem baixa dilatação térmica, o que leva a uma maior precisão dimensional; baixa temperatura de

fusão; fácil manuseamento; baixa viscosidade a partir de uma certa temperatura, para facilitar o preenchimento/enchimento da moldação; fácil de desmoldar; menor conteúdo de cinzas após a queima. No entanto, usar cera como único material no modelo tem algumas desvantagens: resistência e rigidez deficitária, isto é relativo aos modelos mais frágeis, e menor controlo dimensional. Estas desvantagens podem ser resolvidas com a utilização de aditivos. Estes aditivos (polietileno e nylon) aumentam a resistência da cera e reduzem a contração durante a cura [62]. A alta qualidade é o resultado de um controlo de processo consistente. A execução desse controlo deve ocorrer em todas as etapas do processo, desde a definição dos critérios de dimensionamento da matriz até às etapas de fusão e acabamento.

A seguir, a moldação é revestida com um material cerâmico, não reutilizável. Quando o revestimento estiver finalizado, é levado a um forno para que cera seja fundida e possa deixar o interior da carapaça vazia, onde futuramente o metal irá fluir e solidificar. Em seguida, a carapaça segue para o processo de sinterização, onde irá adquirir a resistência mecânicas necessárias ao vazamento do metal. Ao finalizar esta etapa, a moldação estará pronta para uso. Após o vazamento do metal líquido, e decorrido o tempo necessário para a completa solidificação e arrefecimento, a moldação será partida e a peça fundida retirada e pronta para os processos de limpeza [62].

As diferentes etapas do processo de fundição por precisão estão representadas na Figura 7 [74]. Essas etapas são descritas em seguida [15]:

a) Produção do modelo de cera, através da injeção de cera numa matriz, geralmente, metálica;

(b) Montagem da "árvore" ou cacho de modelos;

(c) Produção da moldação cerâmica em camadas sucessivas, obtidas por:

-Imersão do cacho numa suspensão cerâmica (à base de sílica coloidal);

-Revestimento com partículas refratárias;

-Secagem das moldações (cura);

(d) Eliminação da cerada moldação, por meio de fusão da cera;

(e) Sinterização da moldação para aumentar a resistência da casca e eliminar os resíduos de cera;

(f) Fusão e vazamento da liga metálica na moldação;

(g) Quebra das moldações, que poderá ser manual ou por processos mecânicos;

(h) Acabamento e inspeção de qualidade.

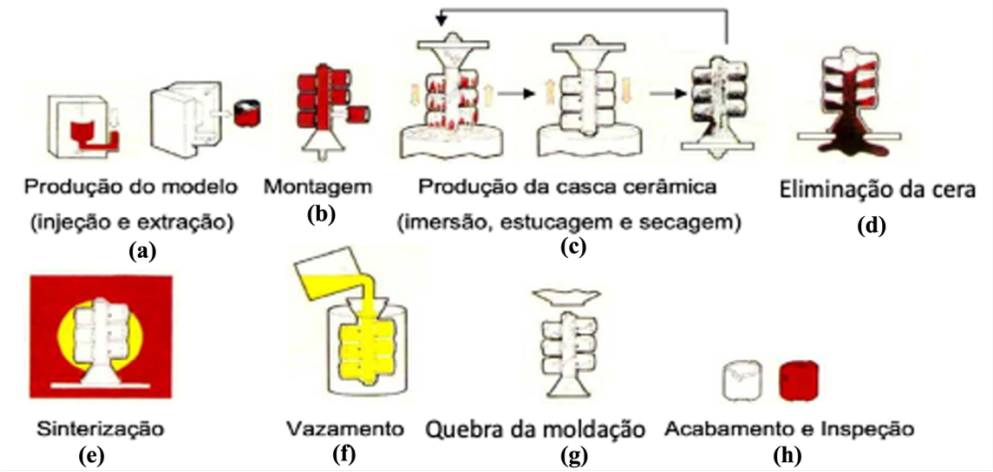


Figura 7. Etapas do processo de fundição por cera perdida, adaptado [76]

1.4.1 PRODUÇÃO DO MODELO AO ENCHIMENTO NO MOLDAÇÃO

O normalmente o modelo é fabricado em polímero termoplástico (cera) como polimetilmetacrilato (PMMA), polietileno (PE) ou poliuretano (PU), por possuírem boa resistência mecânica, mas principalmente, por serem rapidamente eliminados com por aumento da temperatura. Os modelos são obtidos por injeção em pequenas moldações ou, mais recentemente, por manufatura aditiva, de modo a manterem o nível de detalhe das peças. Moldações em liga de alumínio revela-se uma boa solução porque [77], ((i) são moldes simples e baratos sem necessitarem de canais de refrigeração nem extratores; (ii) as pressões de injeção são baixas; (iii) o molde é leve e facilmente manipulável; (iv) possui excelente condutibilidade térmica e excelente capacidade de dissipação de calor.

A técnica de produção da moldação abrange a imersão de todo o cacho na suspensão cerâmica, escoamento e cobertura com partículas fina. Após secagem, este procedimento é repetido várias vezes, utilizando-se cerâmicos com grãos progressivamente mais grosseiro até formar uma casca refratária suficientemente forte para resistir a basicamente a dois grandes esforços [78, 79], saída da cera por ação do calor e entrada do metal líquido, que terá que suportar até à completa solidificação da peça. A última camada, denominada como camada de vedação, é normalmente deixada sem o revestimento com partículas de refratário (zirconite, alumina, cristobalite, sílica eletrofundida, quartzo, dentre outros) para evitar perdas destas partículas da superfície da moldação. Hendricks [80], afirma que as razões para evitar as perdas de partículas estão relacionadas com: a necessidade de evitar a sua entrada para interior da moldação e

posterior inclusão na peça fundida; evitar contaminação da cera durante a sua eliminação da moldação, prejudicando uma provável recuperação; proporcionar maior aderência durante transporte da carapaça cerâmica, principalmente quando esta é aquecida [81, 82]. A espessura da carapaça pode variar entre 5 a 16 mm.

A moldação, carapaça cerâmica, deve ter uma superfície interna muito lisa, capaz de resistir penetração do metal líquido. As camadas posteriores (de reforço), devem promover elevada resistência mecânica e espessura mínima necessária para o vazamento. O número de camadas da carapaça está relacionado com o tamanho do cacho e o metal a ser vazado [83, 84].

Os materiais utilizados na formação da carapaça cerâmica suportam o metal fundido a altas temperaturas (em geral cerca de 1650 °C) e são totalmente inertes, para evitar reações metal-moldação. A primeira camada fina de material cerâmico, forma a face interna da moldação e reproduz todos os detalhes do modelo, incluindo sua superfície. Ela contém, também, o agente aglomerante que propicia resistência à estrutura [62]. As partículas de revestimento servem para impedir posteriormente o escoamento da camada da suspensão cerâmica, ajudar na prevenção da formação de fissuras, melhorar a adesão entre as camadas e aumentar a espessura mais rapidamente [69, 74]. A espessura da carapaça aumenta com o aumento do tamanho de partículas do revestimento e com o aumento da viscosidade da suspensão [15, 83]. Os materiais utilizados para a produção da carapaça (suspensão e partículas de revestimento) são refratários, aglomerantes, agentes de molhamento, antiespumantes e outros aditivos [15].

Neste trabalho foi utilizada uma moldação cerâmica de ZrO_2 (dióxido de zircónio) com uma espessura de paredes de 15 mm. Após a sua produção, a carapaça, doravante moldação, é aquecida a uma temperatura elevada, que depende da temperatura de fusão do metal a ser fundido, para evitar os choques térmicos que podem partir a moldação.

A moldação está pronta para receber a carga de metal líquido. No final do processo de fundição e após o arrefecimento do conjunto (moldação/peça), a moldação é partida e removida a peça fundida, seguindo então para a limpeza, rebarbagem e inspeção de qualidade, se necessário.

1.5 TRANSFERÊNCIA DE CALOR E SOLIDIFICAÇÃO

Quando o metal fundido é vazado numa moldação, solidifica e arrefece até à temperatura ambiente. Durante a solidificação e arrefecimento ocorrem uma série de transformações que determinam a microestrutura do fundido: as fases formadas, o tamanho e forma dos grãos, a uniformidade da composição química e a presença de defeitos como a porosidade e os microrrechupes, que podem e vão influenciar as propriedades do metal ou da liga fundida. Fatores importantes que afetam esses eventos são (a) a composição química, (b) as propriedades térmicas da liga e da moldação, (c) a relação geométrica entre o volume, (d) área de superfície da peça fundida, e (e) forma da moldação.

A segunda lei da termodinâmica estabelece que o fluxo de calor ocorre espontaneamente do corpo a uma temperatura mais elevada para o que se encontra a uma temperatura mais baixa [15, 75].

A transferência de calor durante o ciclo completo da fundição, ou seja, da fusão à solidificação e arrefecimento até à temperatura ambiente é um fator que deve ser considerado na fundição dos metais. O fluxo de calor em diferentes áreas do sistema é um fenômeno complexo e irá depender de vários fatores relacionados com a natureza e propriedades do metal a ser fundido, com as características e propriedades da moldação e do processo de fundição. Por exemplo, no caso de componentes com secção fina, o fluxo de metal líquido deve ser alto o suficiente para evitar que a solidificação ocorra antes do enchimento completo da moldação. Contudo, deve-se evitar a turbulência excessiva, com efeitos prejudiciais no processo de fundição e na qualidade do fundido [85]. Kalpakjian [86], afirma que o calor do metal líquido é escoado por condução através das paredes da moldação para o ambiente. Além disso, a contração do metal durante a solidificação dá origem à separação do metal das paredes da moldação, o que reduz a transferência de calor através da moldação. Tâmega [87] e Soares [15, 68, 83, 85, 88], complementam essas afirmações, considerando que a transferência de calor durante o vazamento e solidificação do metal irá definir a velocidade de solidificação e, consequentemente, a refinação da estrutura.

A Figura 8 mostra a distribuição da temperatura na interface do metal líquido com a parede da moldação, assim como, a direção dos fluxos de calor. Na figura, T0 representa a temperatura do meio ambiente, TM a temperatura da superfície externa da moldação, TiM a temperatura da superfície interna da moldação e externa do metal sólido, Tf a

temperatura de fusão do metal e TV a temperatura de vazamento, ΔT representa a variação de temperatura nas interfaces moldação-meio ambiente e metal-moldação. Na prática, é o sobrearrefecimento, a diferença entre a temperatura de vazamento (TV) e a temperatura de fusão (Tf) do metal que permite a acomodação do metal à geometria do moldação antes de se iniciar a solidificação O calor sensível proveniente do sobreaquecimento (ΔT = TV – Tf), e o calor latente libertado na fronteira sólido/líquido durante a solidificação são conduzidos através do sólido para a interface metal/moldação e da moldação para o meio ambiente [89].

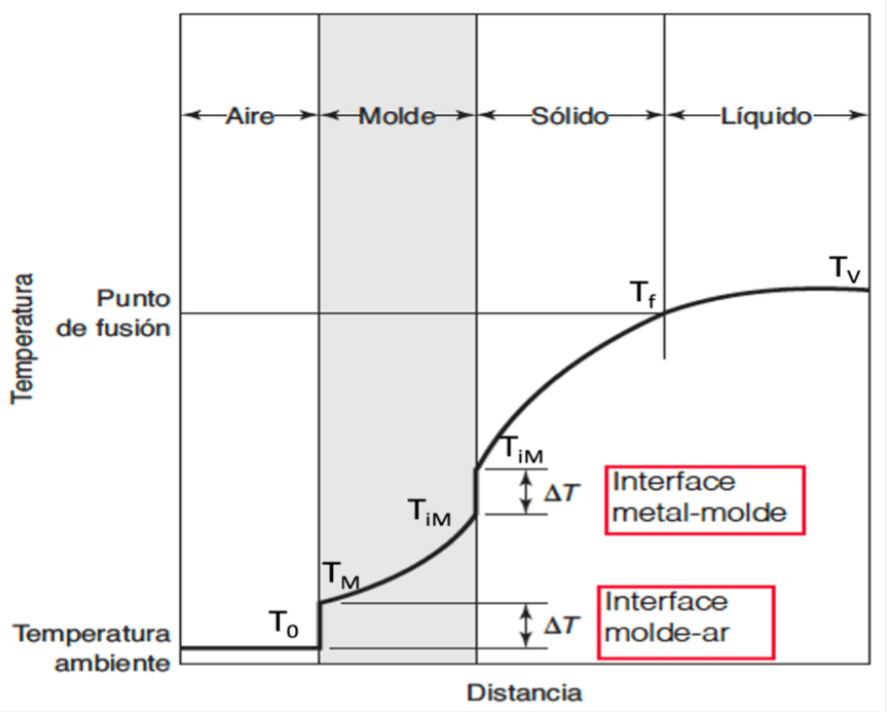


Figura 8. Esquema de transferência de calor da parede da moldação e do metal líquido durante a solidificação (adaptado) [66, 75]

A solidificação progride ao mesmo tempo que a interface sólido/líquido se move desde a parede da moldação até à última zona a solidificar. A velocidade da interface é controlada pela velocidade de libertação do calor latente durante a solidificação. Isso significa que a localização da interface de solidificação será definida por um problema de transferência de calor no sistema [75]. Na literatura, diversos autores [46, 93, 96–98], enumeram os modos de transferência de calor envolvidos na solidificação como condução, convecção e radiação. Os diferentes modos de transferência de calor estão representados no esquema da Figura 9, onde as setas “K” se referem à condução, setas circulares à convecção, as setas sinuosas à radiação e a seta “N” representa a transferência de calor Newtoniana (ou resistência newtoniana) que age na interface metal-moldação.

Esta resistência é decorrente de vários fatores, dentre os quais podemos citar a afinidade físico-química entre o material da moldação e a liga metálica, a contração do metal e a dilatação do moldação [91].

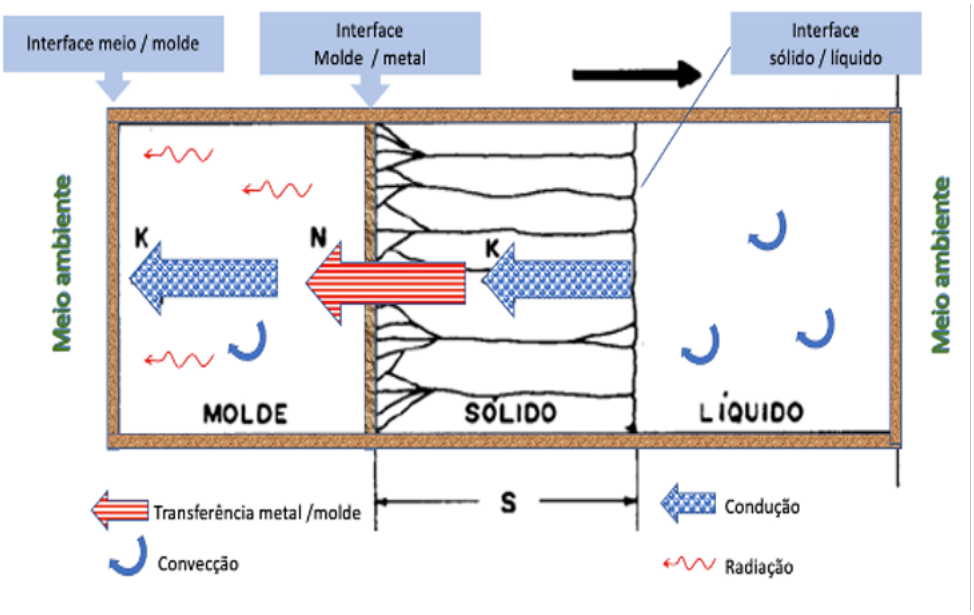


Figura 9. Transferência de calor durante a solidificação (adaptado) [91]

Nos processos de fundição, a transferência newtoniana (interface metal-moldação), ocorre quando o fluxo de calor é controlado pela resistência da interface. Isso ocorre quando o metal e a moldação têm condutividades térmicas razoavelmente elevadas. A interface torna-se predominante quando o metal arrefece e contrai afastando-se da parede da moldação ou quando o moldação aquece e dilata, deixando uma camada de ar na interface [85].

- A condução ocorre nas paredes da moldação e no interior do metal ou liga vazada, no estado sólido ou líquido [85]. A condução pode ocorrer em ambos regimes permanente ou transitório, contudo, o regime transitório é o que prevalece na solidificação [83, 92].

- A convecção ocorre entre uma superfície e um fluido quando eles se encontram a temperaturas diferentes e em movimento relativo. O processo irá existir entre a superfície externa da moldação e o meio ambiente, e nas correntes de convecção no interior do metal líquido [70, 83]. O fluxo de calor ocorre sempre do metal para o meio ambiente, para que a ocorra a solidificação e arrefecimento.

- A radiação ocorre em toda a região externa da peça pela emissão de calor na forma de ondas eletromagnéticas. No processo de solidificação, a radiação está relacionada com a perda de calor entre moldação e ambiente ou então entre metal e ambiente quando o

fundido se encontra exposto [83]. É um importante mecanismo na solidificação de materiais de temperaturas de fusão mais elevadas [85]. Quando o metal superaquecido entra em contacto com a moldação à temperatura ambiente transfere calor para esta, aquecendo-a e iniciando o processo de solidificação.

1.5.1 A SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS E LIGAS

A solidificação dos metais pode ser definida como um processo de extração de calor em regime transiente, com mudança de fase. Neste processo uma certa quantidade de calor, o calor sensível e calor latente de solidificação, deve ser transferida através da parede da moldação, do metal líquido para o meio ambiente, sendo que o resultado desse processo será determinado pelas características da moldação, da liga metálica e das condições existentes [93].

Na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente térmico como a velocidade de solidificação variam com a progressão da solidificação e com a posição no interior da moldação. Por outro lado, muitos processos industriais ocorrem em condições transitórias de fluxo de calor [83].

Goulart [94] argumenta que é fundamental a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos, dessa forma será possível mapear termicamente a solidificação e correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura produzida.

Na visão de Kalpakjian [85], a solidificação começa quando a temperatura do metal fundido fica abaixo da temperatura de liquidus e é concluída quando a temperatura atinge a temperatura de solidus. Dentro desse intervalo, a liga está e num estado pastoso e a sua composição e estado são descritos pelo diagrama de fase. A Figura 10 (a), mostra a microestrutura de fundição de um metal puro numa moldação de secção quadrada, apresentando a zona sobrearrefecida e a zona colunar. É conveniente recordar que as paredes da moldação estão à temperatura ambiente, ou pelo menos mais frias que o metal. O metal é rapidamente arrefecido e, ao solidificar em contacto com as paredes da moldação, forma-se uma camada de grãos equiaxiais finos, aleatoriamente orientados, designada zona sobrearrefecida, vide Figura 10 (b). Com a libertação do calor latente, a interface entre o sólido e o líquido aquece, e o crescimento dos grãos torna-se preferencial à nucleação de novos grãos. Estes grãos crescem na direção oposta à do fluxo de calor;

os grãos que têm uma orientação favorável crescem preferencialmente e formam a zona colunar. Nas ligas, com a diminuição do fluxo de calor devido à diminuição do gradiente térmico, forma-se uma zona central de grão equiaxiais, mais grosseiros que os que se formam na zona sobrearrefecida superficial, Figura 10 (c).

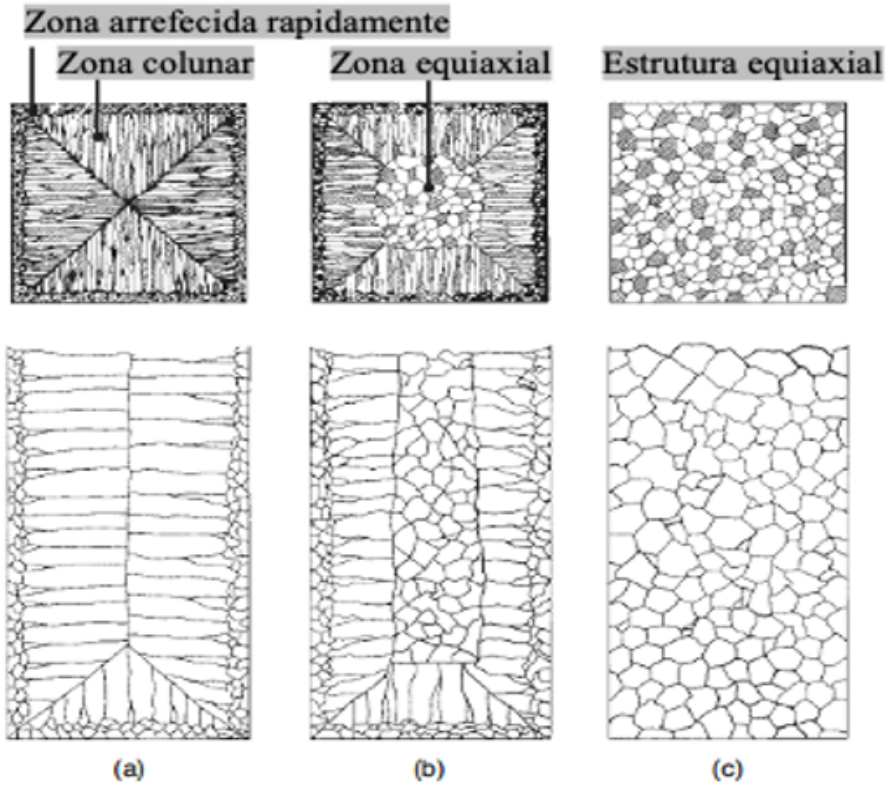


Figura 10. Esquema de três estruturas de metal fundido solidificado em uma moldação quadrado: (a) metais puros; (b) ligas de solução sólida; e (c) estrutura obtida usando agentes nucleantes [95, 96].

Ou seja, a solidificação inicia-se com a formação de núcleos sólidos, que em condições termodinâmicas favoráveis se desenvolvem dando origem aos grãos cristalinos que definirão a estrutura da peça. A macroestrutura de um metal fundido será então caracterizada pela sua estrutura, em outras palavras, o tamanho de grão, sua orientação cristalográfica, forma e distribuição [97]. Independente da relevância da abordagem dada ao estudo da solidificação do ponto de vista do fenômeno, devem ser considerados a nucleação e crescimento dos grãos, a partição de soluto entre o sólido e o líquido, o sobrearrefecimento constitucional e a estabilidade da interface sólido-líquido.

A macroestrutura contém grãos (cristais) totalmente colunares, totalmente equiaxiais ou uma mistura destes, em função da composição química das liga e das condições da solidificação [15, 87], forma-se uma zona de transição equiaxial que mistura as estruturas colunar e equiaxial [94].

Geralmente consiste em três zonas: zona sobrearrefecida superficial, zona colunar e zona equiaxial central [98]. Na Figura 11 apresenta um esquema da estrutura com a representação das diferentes zonas.

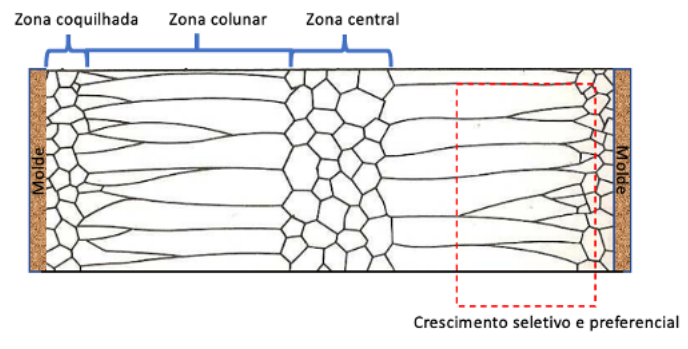


Figura 11. Representação esquemática dos três tipos de estruturas de solidificação (adaptado) [99]

Em ligas pode ocorrer o sobrearrefecimento constitucional, ou seja, condições que favorecem a formação de dendrites, com o correspondente desenvolvimento acentuado de orientação preferencial. Diferente dos metais puros, onde a solidificação dendrítica é limitada e a zona central equiaxial não é encontrada.

A solidificação das ligas metálicas envolve fenômenos mais complexos do que a solidificação de metais puros. A solidificação de ligas ocorre num intervalo de temperaturas, e as composições químicas das fases líquida e sólida em equilíbrio são diferentes, dadas pelo diagrama de equilíbrio [100]. Esta hipótese é válida para os processos de solidificação em que as velocidades de arrefecimento são relativamente baixas.

As microestruturas de solidificação de uma liga estão fortemente relacionadas com a estabilidade da interface entre o sólido e o líquido (S/L). É possível modificar a interface da forma plana para estruturas celulares e dendríticas, em decorrência da alteração dos parâmetros térmicos do sistema metal/moldação durante a solidificação. Devido à partição dos elementos de liga entre as duas fases, estes elementos são segregados para a interface, o que provoca a formação de um gradiente de concentração no líquido à frente da interface. Este acúmulo de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o sobrearrefecimento do líquido, designado sobrearrefecimento constitucional [36, 101, 102].

Uma liga binária que solidifica na presença de uma pequena quantidade de sobrearrefecimento constitucional, desenvolve uma interface sólido/líquido, usualmente, com morfologia celular. O sobrearrefecimento pode ser suficiente para iniciar o processo

de instabilização da interface, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta para o interior do líquido sobrearrefecido. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, na direção do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica [36]. A microestrutura resultante da solidificação e a segregação de elementos de liga estão representadas na Figura 12.

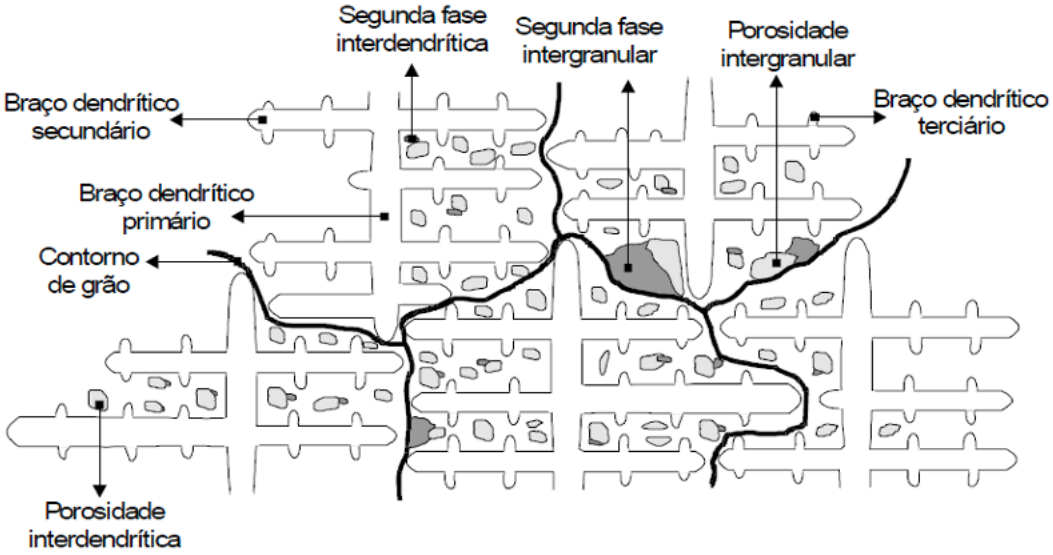


Figura 12. Representação esquemática da microestrutura de ligas fundidas [102]

A microestrutura exerce uma elevada influência nas propriedades de produtos fundidos e é por essa razão que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Assim, por exemplo, menores espaçamentos intercelulares e interdendríticos permitem que a segregação dos elementos de liga para estas zonas seja mais uniforme [102].

1.5.2 NUCLEÇÃO

A nucleação homogénea ocorre quando a fase sólida nucleia em meio à fase líquida, sem a interferências físicas e sem a contribuição energética de elementos ou agentes estranhos ao sistema líquido/sólido. Enquanto a nucleação heterogénea conta com a contribuição energética de agentes diverso do banho metálico. O refinamento de grãos em metais e ligas metálicas durante a solidificação pode ser alcançado por diferentes métodos, tais como: (i) aumento da taxa de arrefecimento durante a solidificação, processo inviável para muitas indústrias de fundição devido à utilização de moldações

com paredes muito espessas; (ii) adição de elementos de liga com baixa solubilidade no líquido, que formem precipitados na interface e limitam o crescimento de grão; (iii) adição de partículas sólidas ao fundido, partículas nucleantes ou inoculantes, que atuam como locais de nucleação heterogénea do sólido; (iv) e o refinamento de grãos por agitação do metal fundido ou da mistura sólido-líquido, por agitação mecânica, universal [103, 104]. Nestes últimos casos, teremos uma nucleação heterógena, em razão da quebra das pontas das dentritas, possibilitando um substrato para a formação de novos núcleos.

1.5.3 AUMENTO DA TAXA DE ARREFECIMENTO OU MÉTODO TÉRMICO

O trabalho de Gruzleski e Closset [105, 106], descreve o crescimento de cada grão de uma estrutura cristalina a partir de um único núcleo, por conseguinte, o tamanho de grão final é determinado pelo número de núcleos estáveis presentes no líquido durante a solidificação. Assim sendo, um maior número de núcleos resulta num menor tamanho de grão.

Vários investigadores [107] referem nos seus trabalhos que quando um líquido homogéneo solidifica sem a presença de partículas nucleantes, a nucleação do sólido ocorre no seio do líquido, a nucleação é homogênea. Este tipo de nucleação necessita de um elevado sobrearrefecimento para aumentar a força motriz para a nucleação [80, 108] O aumento do fluxo de calor do metal fundido causa um atraso no processo de nucleação e a nucleação começa a uma temperatura inferior à de fusão, com um maior sobrearrefecimento. Santos e Leal [107], sintetizam que, para que o processo de nucleação se inicie, o metal líquido tem de ser sobrearrefecido. A Figura 13 ilustra a nucleação e o crescimento dos grãos durante a solidificação, o processo inicia-se com a formação pequenas partículas, embriões, da nova fase [109]. Entre os embriões e o metal líquido há uma troca contínua de átomos, pois os embriões são dissolvidos, desaparecem e voltam a ser formados novamente [109].

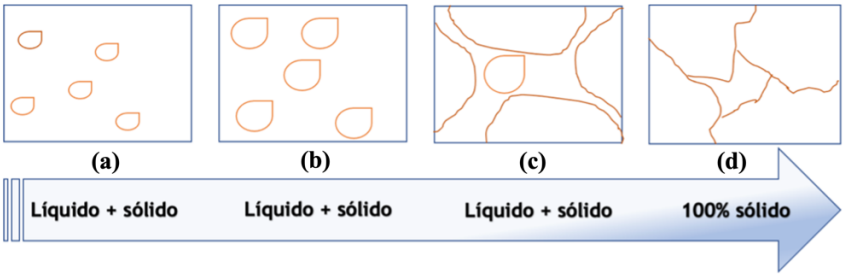


Figura 13. Esquema do processo de nucleação e crescimento dos grãos. (a) nucleação, (b) formação dos grãos, (c) transformação de fase líquida-sólida e (d) solidificação.

1.5.4 ADIÇÃO DE REFINADORES OU MÉTODO QUÍMICO

O material da moldação, o controlo da taxa de arrefecimento, e a adição de refinadores de grão são aspetos que devem ser analisados nos processos de fundição para um melhor controle das propriedades do material obtido, essas variáveis têm influência nas propriedades dos componentes fundidos [110]. A adição de agentes nucleantes, ou inoculantes, visa garantir que o material solidifique com uma microestrutura fina e equiaxial [111]. Essas partículas sólidas fornecem locais de nucleação para a liga durante a solidificação e aumentam o número de grãos nucleados no material [62]. Existem algumas regras básicas para uma partícula sólida atuar como um refinador de grãos e ajudar na nucleação da liga [68].

- A partícula deve ser estável no líquido e não deve se dissolver ou reagir durante o processo de nucleação [112];

- A partícula e o núcleo sólido devem ter uma pequena incompatibilidade cristalográfica [75];

- O ângulo de contacto entre a partícula e o núcleo sólido deve ser pequeno [112];

- A diferença entre as densidades do metal fundido e a partícula também é importante. Se a partícula for muito pesada ou muito leve, em comparação com o metal fundido, pode afundar-se ou flutuar no líquido o que causará uma distribuição não homogénea do inoculante [75]. Mesmo sendo uma prática comum nas fundições, não há uma definição padronizada das concentrações destes agentes nucleantes [112]. Ademais, as propriedades físicas da superfície das partículas são importantes, geralmente partículas com superfícies rugosas ou perfuradas são nucleantes mais eficientes [113]. Essas partículas sólidas fornecem locais de nucleação para a liga durante a solidificação e aumentam o número de grãos nucleados no material[113]. A Figura 14, apresenta um esquema de uma microestrutura de solidificação dendrítica. É caracterizada por baixas

concentrações de soluto no interior das dendrites, e elevada concentração nas regiões interdendríticas (para ligas com coeficiente de redistribuição de soluto menor que a unidade) [113].

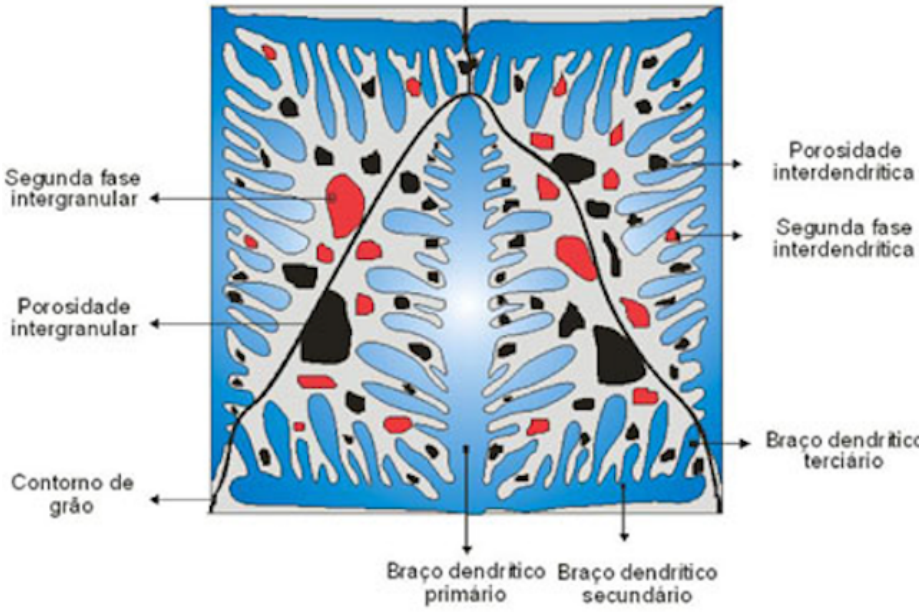


Figura 14. Esquema de uma microestrutura de solidificação [112]

Não obstante, Gruzleski e Closset [86], afirmam que a afinação do tamanho de grão por meio de inoculação química não tem efeito sobre o espaçamento dendrítico e consequentemente não exerce o mesmo benefício que o arrefecimento rápido sobre as propriedades mecânicas, podendo mesmo assim ser vantajoso porque reduz a tendência à formação de fissuras de contração e distribui melhor a porosidade. Assim dizendo, não é somente a inoculação química que deve ser considerada para a afinação do tamanho de grão, para a melhoria das propriedades mecânicas, mas também o fluxo de calor.

1.5.5 AGITAÇÃO NO FUNDIDO OU MÉTODO MECÂNICO

Os processos com a aplicação de vibração e agitação forçadas do material fundido, tais como a vibração ultrassónica, mecânica, a agitação por borbulhamento e agitação eletromagnético, são muitas vezes meios efetivos para a refinação das estruturas fundidas. Esta refinação deve-se principalmente à quebra dos cristais dendríticos.

Portanto, em síntese, quando o metal fundido é agitado e forçado a mover-se durante a solidificação, as impurezas como óxidos, intermetálicos e compostos não metálicos são redistribuídos no líquido. A agitação do banho metálico também pode levar

à separação das pontas das dendrite que migram para o seio do metal líquido [85]. O aumento do número de partículas sólidas dentro do banho metálico aumento o número de locais de nucleação heterogénea [95, 96]. Alguns métodos de agitação podem aumentar a molhabilidade do material não metálico [97]. O método mecânico tem origem no princípio de agitação do metal líquido para promover a nucleação de novos grãos no interior do fundido e quebrar ligações, pelo arraste de partículas sólidas para o interior do líquido, como, por exemplo, fragmentos de dendrites. Caracteriza-se por controlar as correntes de convecção naturais ou forçadas com fim de quebrar mecanicamente ramos de dendrites ou provocar a erosão do sólido formado, produzindo fragmentos de sólido que promovem a predominância da zona equiaxial [15, 87]. Podemos citar alguns métodos mecânicos: agitação do metal líquido vazado, agitação por injeção de gases, rotação e oscilação. Um exemplo de agitação mecânica por movimentos circulares da haste imersa no volume do líquido (liga Al-10% Sn, temperatura 700 ºC) com uma frequência na ordem de 5 Hz. A Figura 15 mostra as macroestruturas obtidas por fundição convencional (a) e fundição com agitador mecânico interno (b). A redução do tamanho de grão foi bastante significativa.

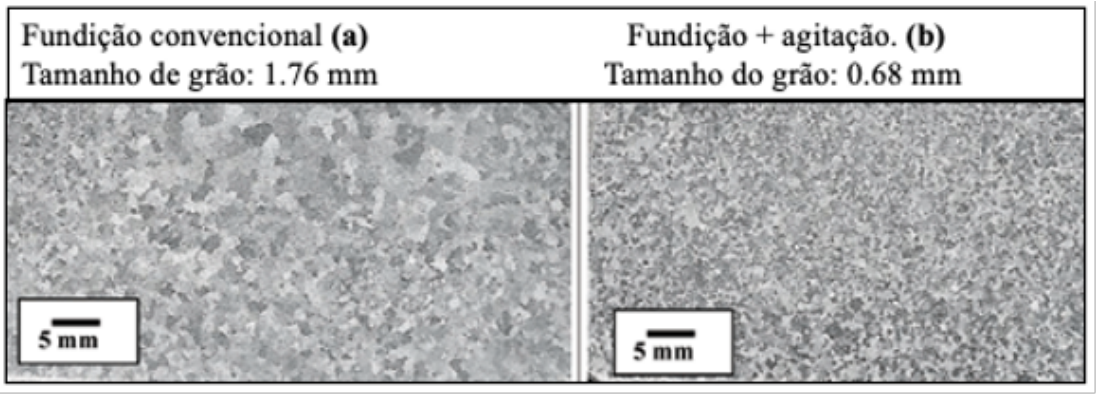


Figura 15. Macroestruturas: fundição convencional e fundição com agitação mecânica em liga Al-10%Sn [94]

1.5.6 AGITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA (EMS)

No trabalho de Tzavaras e Brody [98] foram apresentados os princípios básicos da solidificação dos metais com agitação por aplicação de campos magnéticos. A agitação eletromagnética foi também abordada por Birat e Choné [100], que a usaram na fundição de tarugos, blocos e placas de aço. Os três tipos principais de agitadores são: agitadores eletromagnéticos de moldação (*mould electromagnetic stirrers — MEMS),* agitadores eletromagnéticos tipo fio (*strand electromagnetic stirrers (SEMS)* e agitadores

eletromagnéticos finais (*final electromagnetic stirrers — FEMS).* Exemplificando, os movimentos de rotação do aço no estado líquido dentro da moldação são provocados pelas forças assíncronas criadas por um forte campo magnético rotativo, que é aplicado num plano perpendicular ao eixo da moldação. O indutor, que está dentro de uma caixa estanque, é equipado com estruturas de fixação, conectores de entrada e saída de água do seu próprio circuito de arrefecimento e uma caixa para alimentação elétrica. Os funcionamentos dos agitadores eletromagnéticos baseiam-se nos motores de indução, onde o aço faz papel de rotor e o agitador eletromagnético de estator [36, 101, 102].

A agitação eletromagnética é baseada nos efeitos físicos descritos por Maxwell [114] pressupondo que a aplicação de um campo magnético alternado (**B**) (monofásico, bifásico ou trifásico) a um condutor, seja ele sólido ou fluido, induzirá uma corrente elétrica (**i**) no condutor e, portanto, aplica uma força (F = i x B) [115, 116]. Essa força é conhecida como força de Lorentz. Devido à força de Lorentz, há geração de um torque que dá ao metal líquido um movimento de rotação [36]. O momento gerado depende dos seguintes fatores: intensidade de corrente, número de espiras da bobine, frequência e geometria do sistema. A Figura 16 mostra um agitador eletromagnético que é o mesmo de um motor elétrico de indução trifásico assíncrono.

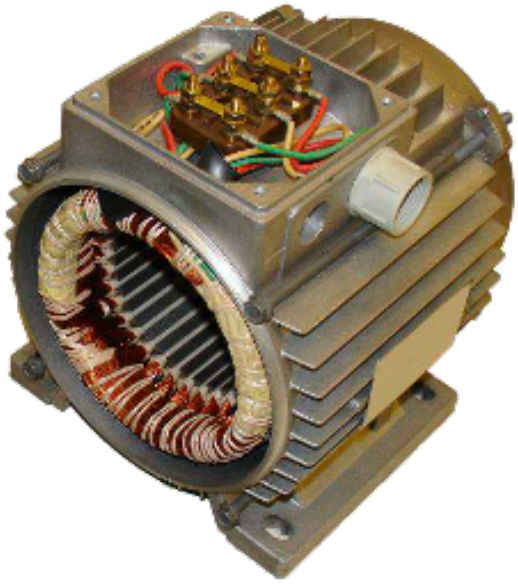


Figura 16. Agitador eletromagnético, motor de indução trifásico sem o rotor

Os princípios físicos envolvidos na fundição que justificam o uso do agitador eletromagnético, são relativamente simples [102]. Durante a solidificação, o elevado

gradiente térmico é uma das fontes de segregação do soluto e do crescimento dos grãos colunares ou dendrites e, com a agitação o movimento induzido no metal fundido promove a homogeneização da temperatura, diminuindo o gradiente térmico, e redistribuição do soluto, diminuindo a segregação. Como consequência, observa-se um aumento da região equiaxial na estrutura de solidificação [102]. No início da solidificação, os grãos que nucleiam nas paredes da moldação são equiaxiais, aleatoriamente orientados e de pequenas dimensões. Como estes grãos se formam numa zona de elevada turbulência de líquido e fortes correntes de convecção, alguns deles soltam-se das paredes da moldação e/ou fragmentam-se dando origem a novos núcleos que migram para o interior do líquido, logo, isto sugere que a agitação é um método eficiente para aumentar a taxa de nucleação e afinar o tamanho de grão.

Genericamente, a agitação é promovida no líquido em solidificação pela ação de fortes campos eletromagnéticos. As correntes induzidas pelo campo promovem uma forte agitação, fragmentando a estrutura colunar/dendrítica em formação e promovendo a formação de grãos equiaxiais [103, 104]. Vives, na década de 1980 [105, 106], investigou o uso de técnicas de agitação eletromagnética numa série de ligas de alumínio e descobriu que o tamanho dos grãos poderia ser refinado por esse processo.

Shen et al. [107] identifica, conforme representado na Figura 17, os efeitos do EMS na transição da zona colunar para a zona equiaxial central e no mecanismo de evolução da estrutura à frente da interface sólido-líquido. Quando o EMS não é aplicado, o gradiente térmico **G** é tão elevado na frente de solidificação que o crescimento dos grãos colunares/dendríticos é intensificado, conforme representado na Figura 17 (a). Quando o EMS é aplicado, o gradiente térmico diminui devido a condições normais de convecção não forçada, limitando o crescimento dendrítico numa liga Al-20% Cu em peso.

Portanto, o gradiente de temperatura G diminuirá gradualmente, reduzindo o sobrearrefecimento constitucional e inibindo o crescimento de grãos colunares/dendríticos. Dessa forma, ocorre a formação de grãos equiaxiais à frente da interface sólido-líquida, conforme mostrado na Figura 17 (b). Além disso os fragmentos das pontas das dendrites quebradas podem migrar para o interior do líquido, tornando-se novos núcleos da região equiaxial central.

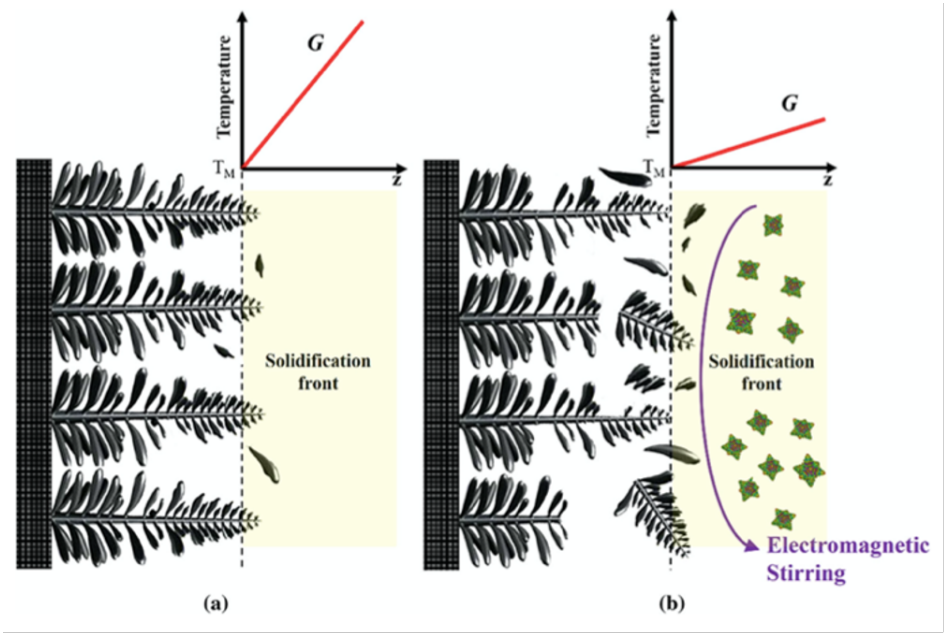


Figura 17. Esquema da transição colunar para equiaxial (CET) e da estrutura causado pelo EMS: (a) Sem EMS e (b) Com EMS [107]

Chen et al. [109] relataram que a variação dos parâmetros de agitação permitiu formar três estruturas diferentes, as dendrites, os grãos equiaxiais e uma zona intermédia com grãos identificados na literatura como rosáceas. A Figura 18 contém uma imagem de microscópia ótica com as três estruturas mencionadas, foi utilizado a agitação mecânica durante 120 segundos durante a solidificação de uma liga Mg–3Nd–0.2Zn (NZ30) [110].

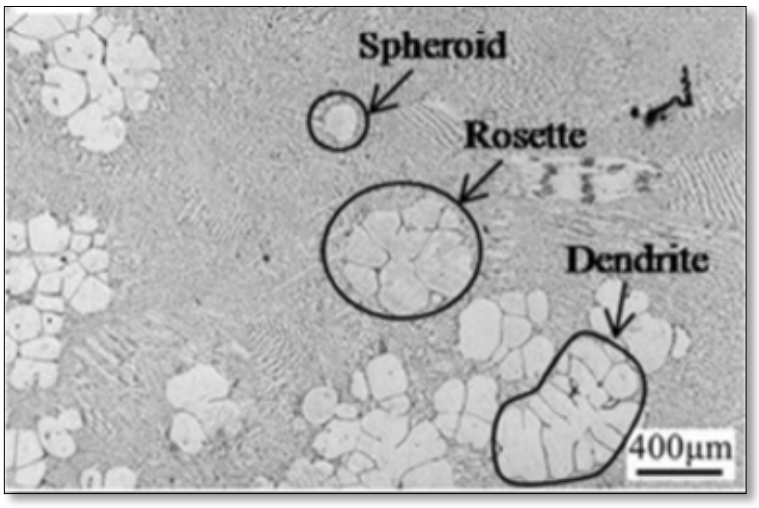


Figura 18. Liga Mg–3Nd–0.2Zn (NZ30) submetida ao processo de agitação mecânica, apresentando os três tipos de morfologia [109].

Zhang et. al. [110] afirmam que a utilização do EMS durante a solidificação de metais leva ao refinamento e melhor distribuição de precipitados, para além de reduzir as

inclusões, melhorando a limpeza dos metais. Com a diminuição da segregação dos elementos de liga e o refinamento da microestrutura, a variação de dureza foi reduzida em aços que solidificaram com agitação, em oposição à variação frequentemente detetada nos aços que solidificam sem agitação.

Fu Y. et al. [111] compararam os efeitos de diferentes campos físicos (ultrassónico ou EMS) na estrutura de solidificação e na distribuição de elementos de liga na liga Al-1%Si. Os resultados experimentais mostram que a estrutura de solidificação dos lingotes pode ser refinada usando apenas ultrassons ou EMS, pela ação conjunta dos dois processos a estrutura é ainda mais refinada.

A agitação do fundido por campos eletromagnéticos tem sido utilizada com sucesso no vazamento contínuo, com afinação do tamanho de grão, redistribuição dos elementos de liga e melhoria da qualidade da superfície. Apesar das vantagens, ainda há necessidade de mais pesquisas sobre o uso desta abordagem em fundições funcionais, como fundição de precisão. Além do mais, o efeito da agitação eletromagnética para refinamento de grãos em ligas à base de cobalto ASTM F-75 não é conhecido.

1.6 SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA SOLIDIFICAÇÃO E ARREFECIMENTO DA LIGA

O projeto e desenvolvimento de um produto e processo de fundição são um processo de tentativa e erro baseado no know-how heurístico. Uma solução alcançada desta forma necessita de um número elevado de análises científicas. Um aliado forte são as técnicas de computação e modelação. estas levaram a inovações importantes na modelagem de alguns aspetos da fundição (como o fluxo de metal fundido, a transferência de calor e as microestruturas desenvolvidas durante a solidificação) tendo em conta os parâmetros do processo [62]. Os efeitos da moldação, o metal solidificado e a interface metal-moldação, podem hoje em dia serem simulados em computador com vários graus de sucesso, no entanto, o problema é complexo tanto fisicamente como matematicamente, especialmente para peças de geometria complexa [112].

As simulações destinadas aos processos de fundição, tem início, com a simulação dos fenômenos físicos por meio de equações matemáticas. Ou seja, na perspetiva matemática, os modelos são expressos como equações governantes e condições de contorno [112]. A análise matemática do processo de solidificação é bastante complexa, pois envolve diferentes mecanismos de transferência de calor ocorrendo em regime

transitório. Genericamente, as análises teóricas dos problemas de solidificação são métodos analíticos exatos, métodos analíticos aproximados e métodos numéricos [75], além de obter a distribuição térmica do banho metálico na cavidade moldante é identificado o comportamento da liga durante a solidificação [112]. Estes métodos podem basear-se, por exemplo, na divisão de um dado volume do fundido em pequenos volumes, ou considerando nós no centro de pequenos volumes, aos quais são atribuídas propriedades físico-químicas; o primeiro é denominado método das diferenças e o segundo de elementos finitos [75]. As premissas para uma simulação de fundição são normalmente as propriedades do material e os parâmetros do processo, aliados aos pressupostos futuros. Nos trabalhos de Khan [112] e Fu [113] os resultados da simulação irão demonstrar o comportamento físico durante o processo de fundição, a microestrutura final, defeitos e propriedades dos produtos fundidos. Em relação à modelação, há três fenômenos a serem observados na simulação: o preenchimento da cavidade moldante, a solidificação e arrefecimento, e a qualidade das peças fundidas.

Na Figura 19 é ilustrada a relação entre um processo de fundição na prática, o procedimento de simulação, modelação de fenómenos físicos, equações que regem esses fenómenos, e as variáveis de saída. De forma mais detalhada, as entradas necessárias para simulação da fundição são geralmente propriedades de materiais e parâmetros dos processos. Os resultados da simulação, no entanto, demonstram o comportamento na prática do processo de fundição e a microestrutura final, defeitos e propriedades produtos. Do ponto de vista da modelação, três importantes fenômenos em qualquer simulação de processo de fundição são enchimento do moldação, solidificação e arrefecimento, tensões e perfil de deformação das peças fundidas [113].

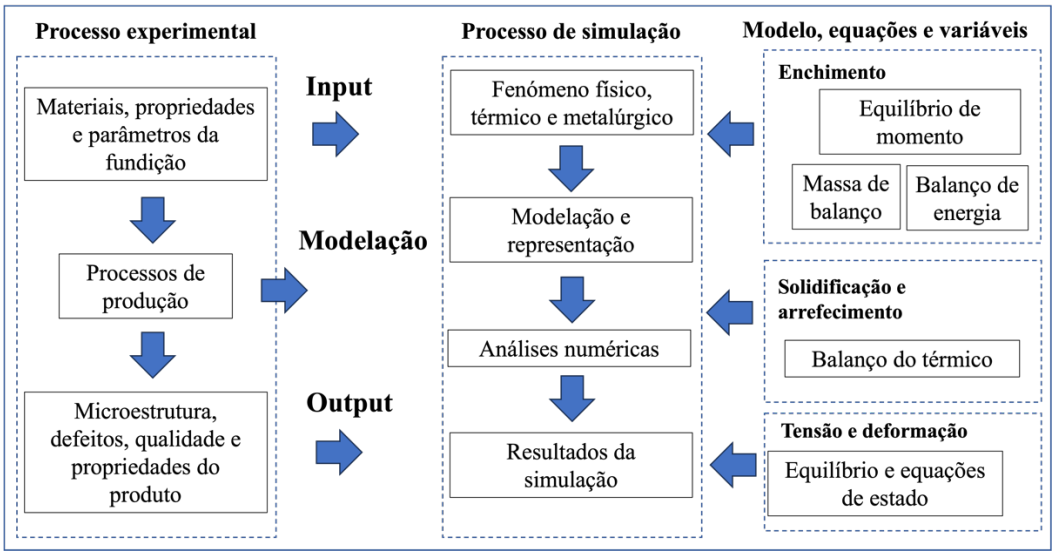


Figura 19. Relação entre o processo, modelação, simulação e variável de saída, adaptado [113].

Khan [112], em síntese, afirma que a solidificação do processo de fundição é geralmente complexa, onde fenômenos físicos, térmicos e metalúrgicos acontecem simultaneamente. As interações entre esses fenómenos são simultâneas e deveras rápidas. Fazer conhecer estes fenómenos é somente possível com tecnologia de simulação, por meio de uma abordagem que facilite o entendimento do efeito das condições do processo nestes fenómenos e permita identificar as informações necessárias para avaliar e prever a qualidade das peças fundidas. Logo, a modelação e simulação do processo de solidificação propõe-se vislumbrar todo o comportamento dos materiais durante solidificação e fornecer valiosas informações, necessárias à otimização da fusão:

- Tempo solidificação;
- Tempo de enchimento;
- Sequência de solidificação, distribuição térmica no fundido e desenvolvimento da microestrutura;
- Racionalidade do layout e design do arrefecimento;
- Projeto de sistema de gitagem (otimização);
- Pontos quentes do fundido;
- Distribuição de contração e porosidade no fundido e soluções para fundição com contração uniforme e sem porosidade;
- Dimensionamento e localização do alimentador;
- Fluxo do material durante o enchimento;
- Fração de sólido;
- Comportamento térmico e distribuição de temperatura no fundido;
- Turbulência no movimento do fundido e suavidade do enchimento;
- Sequência de preenchimento na fundição e determinação dos locais de transbordamento e ventilação;

2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos o processo de fabrico da liga e as técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural e mecânica das ligas produzidas. Para a caracterização microestrutural utilizaram-se a microscopia ótica (M.O.), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com sistemas de espectrometria por dispersão de energias de raios X (EDS) e difração de eletrões retrodifundidos (EBSD) acoplados. A caracterização mecânica recorreu a ensaios de tração e dureza (micro e nanoindentação), ensaios de desgaste em tribómetro UTM-CETR usando o sistema pino-na-placa e de tribocorrosão com uso de um eletrólito que simula os líquidos corpóreos

2.1 MODELOS E MOLDAÇÕES

A primeira abordagem do projeto constava de uma carapaça (moldação), a qual foi desenvolvida com uma determinada geometria. Desta forma foram realizadas simulações de enchimento, assim como, os vazamentos.

As carapaças cerâmicas foram desenvolvidas no INEGI e confecionadas no setor de preparação de modelos da Zollern Portugal, a fusão e vazamento foram realizados no laboratório de ensaios do INEGI. As peças fundidas foram cortadas, separadas e maquinadas de forma a obter provetes para ensaios de tração, caracterização estrutural, ensaios de desgaste e de tribocorrosão. Foram utilizados lingotes da liga de Co-Cr-Mo, com composição da liga ASTM F75-18, para esta pesquisa.

O molde (produzido em resina com partículas de alumínio) serviu para conceber um tarugo cilíndrico, de base para colagem dos moldes dos provetes. Este molde é utilizado para pequenas séries (uso em laboratório) e permitiu que a bacia de vazamento cerâmica não tivesse de ser posteriormente colada, pois já se encontrava ligada ao tarugo. Na Figura 20, pode observar-se o molde para produção do tarugo.



Figura 20. Molde do tarugo, em resina com partículas de alumínio**.**

A produção dos modelos em cera foi dividida nos seguintes passos: a) injeção dos modelos das peças, das ligações (gitos) e tarugo; b) colagem de todas as partes para formar o cacho e c) verificação e retificação das partes. Na Figura 21 (a) é mostrado o modelo do provete de tração de diâmetro de 8 mm, que foi injetado com o suporte, evitando danos na fabricação do modelo. A Figura 21 (b) apresenta os provetes cilíndricos de cera, com diâmetro de 19 mm e 110 mm de comprimento, também injetados com os suportes de ligação à árvore. O conjunto cilindros e os provetes foram posteriormente colados ao tarugo central. De seguida, foram produzidos os canais de passagem do metal líquido, conforme mostrado na Figura 21 (c) e (d). A fixação dos cachos foi realizada na linha de produção de carapaças da Zollern. A Figura 21 (e) apresenta o cacho com 2 cilindros de Ø = 18 mm (tração) e 3 provetes de Ø = 8 mm, já colados no tarugo e bacia de vazamento. Foi definido anteriormente, por meio de estudos preliminares o tamanho e a disposição dos provetes à volta do tarugo central por forma a que os provetes se situassem na zona de maior intensidade e maior uniformidade do campo eletromagnético.

Para garantir a repetibilidade e reprodutibilidade nos parâmetros de produção das carapaças, estas foram produzidas na Zollern, garantindo a igualdade nas espessuras das camadas de cerâmica, tempo de secagem e escorrimento da suspensão cerâmica, além da garantia de propriedades nas peças produzidas. Foram produzidas 24 carapaças, um pouco a mais que o necessário para todo o estudo pois havia riscos de danos durante o manuseio. A Figura 21 (f) apresenta uma carapaça finalizada aguardando as etapas de

descerificação (remoção da cera) e sinterização que foi feito no INEGI durante o pré-aquecimento.

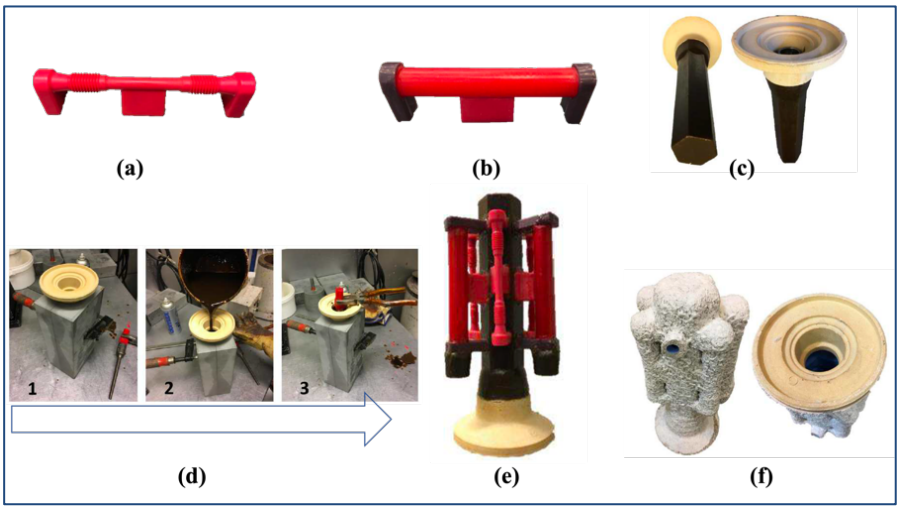


Figura 21. Processo de fabrico dos modelos e carapaças cerâmicas

A moldação está pronta para receber a carga de metal líquido. No final do processo de fundição (solidificação) e após o arrefecimento do conjunto (moldação/peça), a moldação é partida e removida a peça fundida, seguindo então para a limpeza, rebarbagem e inspeção de qualidade, se necessário. Em suma, a fabricação dos modelos e das carapaças cerâmicas tiveram a mesma metodologia de fabricação.

Os resultados obtidos com esta primeira moldação motivaram o desenvolvimento de uma nova moldação de forma a melhorar a qualidade das peças fundidas, nomeadamente a eliminação de defeitos. Então, foi projetada uma nova moldação com geometria diferenciada e novas simulações foram realizadas. A primeira etapa deste procedimento experimental foi a criação do desenho e posteriormente o modelo em cera. Esta segunda moldação mantém a forma cilíndrica, à qual foi adicionada uma secção ascendente para garantir uma boa alimentação durante o vazamento.

Esta nova moldação baseou-se na moldação utilizada para vazar uma turbina para a indústria automóvel. No entanto, a geometria da referida peça era muito complexa e resultaria em mais complicações no processo de fundição e maior dificuldade no processo de corte da amostra, por isso, a geometria da turbina foi aproximado à de um cilindro (mantendo o volume).

Duas geometrias diferentes foram testadas, uma onde os provetes seriam cortados verticalmente e outra horizontalmente, conforme pode ser observado na Figura 22 (a).

Para determinar as dimensões exatas da parte cilíndrica da moldação foi realizada a simulação via ProCAST®, com as opções dos modelos vertical e horizontal. As curvas de solidificação e arrefecimento (em toda a extensão da moldação) determinadas pela simulação foram comparadas com a curva de uma turbina utilizada na indústria automóvel. Como se pode ver através do gráfico da Figura 22 (b), a opção #2 para a moldação apresenta velocidade de solidificação e arrefecimento semelhantes às da turbina. Além disso, à geometria final da peça, uma seção ascendente foi adicionada para garantir a alimentação ideal do cilindro. A simulação abrangeu toda a área da moldação.

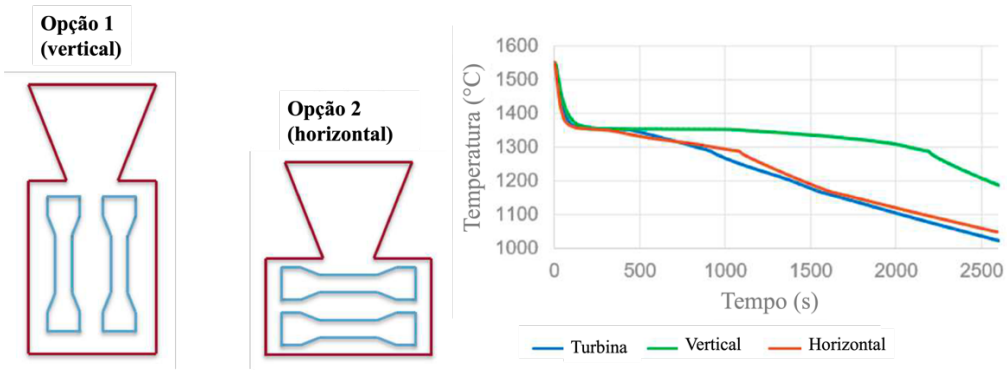


Figura 22. (a) Opções de modelos em cera com geometria diferente e (b) Comparação entre o processo de arrefecimento de uma turbina real e as diferentes geometrias da moldação.

Após esta etapa foi necessário identificar a geometria da moldação responsável pela menor concentração de defeitos após os vazamentos. Para garantir que a probabilidade de formação de poros no interior da zona cilíndrica da moldação era mínima, foram realizadas novas simulações. Os resultados permitiram selecionar o projeto #2 com uma bacia de alimentação menor, conforme mostra a Figura 23. A dimensão final do cilindro foi 95 mm de diâmetro e 50,95 mm de altura.

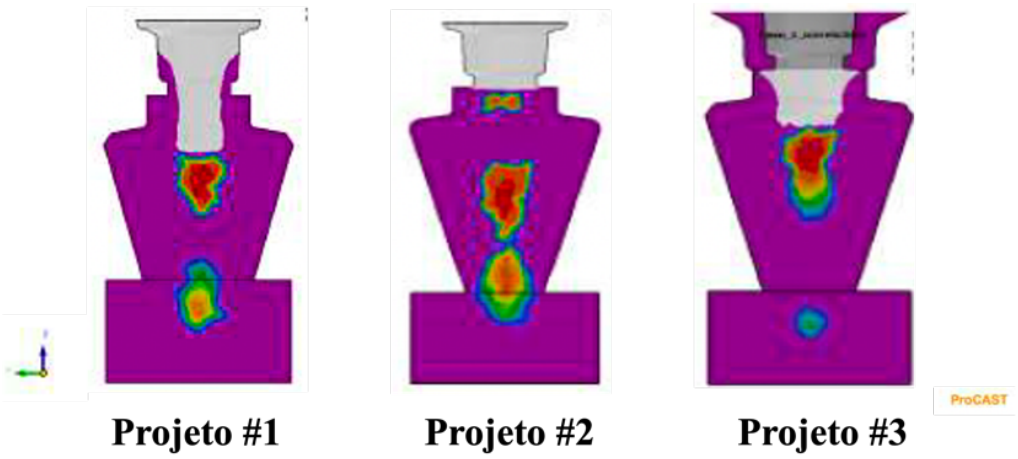


Figura 23. Resultados das simulações numéricas realizadas

No fabrico dos modelos, foi utilizado a cera padrão Paracast FW 13.070. A cera foi aquecida a aproximadamente 80 °C num forno até a fusão, sendo então injetada no molde de resina representado na Figura 24. O molde inclui uma haste metálica para colocar um tubo de quartzo com um sensor de temperatura no seu interior.

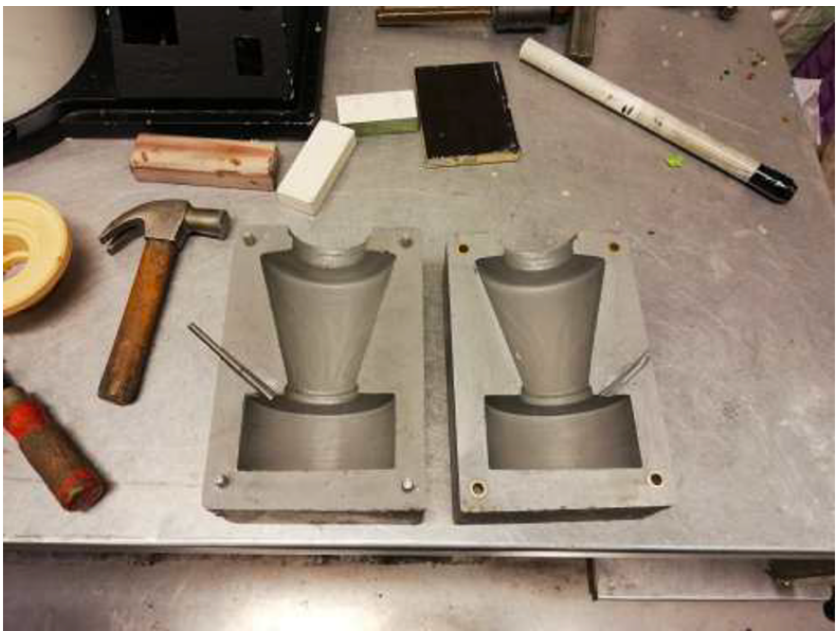


Figura 24. Molde de resina usado para fabricar os modelos em cera

Após o vazamento da cera no molde, o modelo é deixado a solidificar durante aproximadamente 1 hora à temperatura ambiente antes de ser removido.

De seguida as suspensões cerâmicas foram filtradas para remover possíveis impurezas e sua viscosidade foi medida. Especialmente a viscosidade da pasta para o primeiro revestimento. A seguir, os modelos foram limpos com uma solução

desengordurante (Trisol 60) e depois enxaguados em água para garantir que sua superfície esteja livre de qualquer impureza ou gordura. O processo de impregnação das suspensões cerâmicas nas carapaças é efetuado em oito etapas.

Antes de os modelos serem revestidos, foram submersos numa solução (10 % erkantol e 90% água) que diminuirá sua tensão superficial, o que ajudará a pasta primária a molhar melhor o modelo formando a carapaça. Os modelos foram mergulhados por 15 s na primeira pasta, no caso, zircão ($ZrSiO_4$ - 250 mesh) misturado com sílica coloidal (viscosidade de 28), e então pulverizado com uma chuva de estuque (partículas muito pequenas de material refratário), neste caso, estuque de areia de zircónio (100 mesh). Após o primeiro revestimento (#1) e antes da próxima etapa, é medido o diâmetro do fundo do padrão, para poder para calcular a espessura da casca cerâmica.

Sequencialmente foram acrescentados os revestimentos #2, #3 e #4 com uma suspensão de partículas mais grosseiras que as anteriores (0,2 – 0,5 mm) e secagem em forno por duas horas. As cascas foram então mergulhadas por 10 s na mesma pasta usada no revestimento nº 4, com a mesma viscosidade (10), o estuque utilizado é o mesmo, mas com granulometria superior (0,5 - 1 mm). Na Figura 25 podem ver-se carapaças com os #5 primeiros revestimentos. No revestimento final as carapaças foram mergulhadas apenas na pasta por #5 por 10s. Neste revestimento, as carapaças não foram pulverizadas com estuque. Após esta etapa as carapaças foram para secagem por 48 horas com ventiladores soprando ar diretamente para eles, conforme Figura 25.



Figura 25. Carapaça após o revestimento #5

Após a secagem, é feita a descerificação (processo de eliminação da cera do interior da carapaça) e sinterização de revestimento cerâmico. Para isso as carapaças cerâmicas são colocadas num forno a 1100 °C durante 2 horas. O forno é desligado, e as carapaças são deixadas a arrefecer no forno.

Durante as simulações foi identificada a necessidade de diminuir a velocidade de arrefecimento da moldação após o pré-aquecimento, e, dessa forma, aumentar o tempo para aplicação da agitação eletromagnética para refinar o tamanho de grão. Para isso foi colocada uma manta térmica à volta da moldação. A manta térmica utilizada foi superlã, e foi fixada à carapaça usando cola Calde Trowel HF46U. Após a colocação da manta, as moldações foram colocadas no forno por 4 horas com temperatura entre 300-350 °C para manter pré-aquecimento.

2.2 MATERIAL, FUSÃO E VAZAMENTO COM AGITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Como já discutido no capítulo I, a liga estudada neste trabalho é uma liga de Co-Cr-Mo de grau ASTM F75, fornecida pela Zollern Portugal. Antes de iniciarmos os vazamentos foram realizadas as análises de composição química dos lingotes por meio de espectrómetro (Spectromaxx (AMETEK, Weiterstadt, Germany) para identificar os

elementos de liga, conforme a ASTM F75-18, antes da fusão. O controlo rigoroso da composição química é crucial para garantir que as características desejadas sejam alcançadas de forma consistente nos materiais vazados. Na Tabela 3, apresentam-se as composições químicas da liga ASTM F-75-18 e da liga utilizada nesta pesquisa.

Tabela 3. Composição química da liga ASTM F75-18 e da liga utilizada nesta investigação

	Elemento (% em peso)								
	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	W	Co
ASTM F75-18	27,0 ~30,0	5,0~7,0	0,5	0,75	0,35	1,0	1,0	<0,05	Bal.
Este trabalho	28,73	6,0	0,26	0,84	0,24	0,65	0,38	0,04	Bal.

O processo de fundição por cera perdida da liga de Co-Cr-Mo com aplicação de campos eletromagnéticos, foi desenvolvido no laboratório do INEGI. A fusão da liga ocorreu num forno de indução "*single shot*". O equipamento tem várias funções, contudo, as principais são:

a) fusão da liga;

b) enchimento da moldação, por meio da gravidade (*single shot*);

c) indução de campos eletromagnéticos durante a solidificação, por meio do estator de um motor.

Antes de realizar o vazamento do metal, foi colocada a manta de fibras cerâmicas ao redor da moldação, Figura 26. Essa manta tem a finalidade de reter o calor na moldação, aumentando o tempo de solidificação dentro da câmara. A moldação foi pré-aquecida a aproximadamente 1000 °C, durante 4 h, para evitar choques térmicos. O lingote da liga também foi pré-aquecida durante 4 h a 250 °C. De seguida, esses materiais foram transferidos rapidamente e manualmente para o forno de indução, a Figura 27 mostra o equipamento experimental completo.



Figura 26. Manta térmica aplicada ao redor da carapaça cerâmica (moldação)

Os lingotes foram fundidos por indução e a liga foi vazada a uma temperatura de 1500 –1600 °C. O enchimento da moldação ocorreu em cerca de 373 s. Durante o vazamento, solidificação e arrefecimento, a liga foi mantida em vácuo (0,1 mbar). Com este processo, as reações com a atmosfera são limitadas (formação de óxidos ou absorção de hidrogénio). Vinte minutos após o vazamento, a moldação cerâmica foi removida do forno de vácuo e arrefecida até à temperatura ambiente. A moldação cerâmica foi então fraturada por um processo *knockout* e a peça removida.

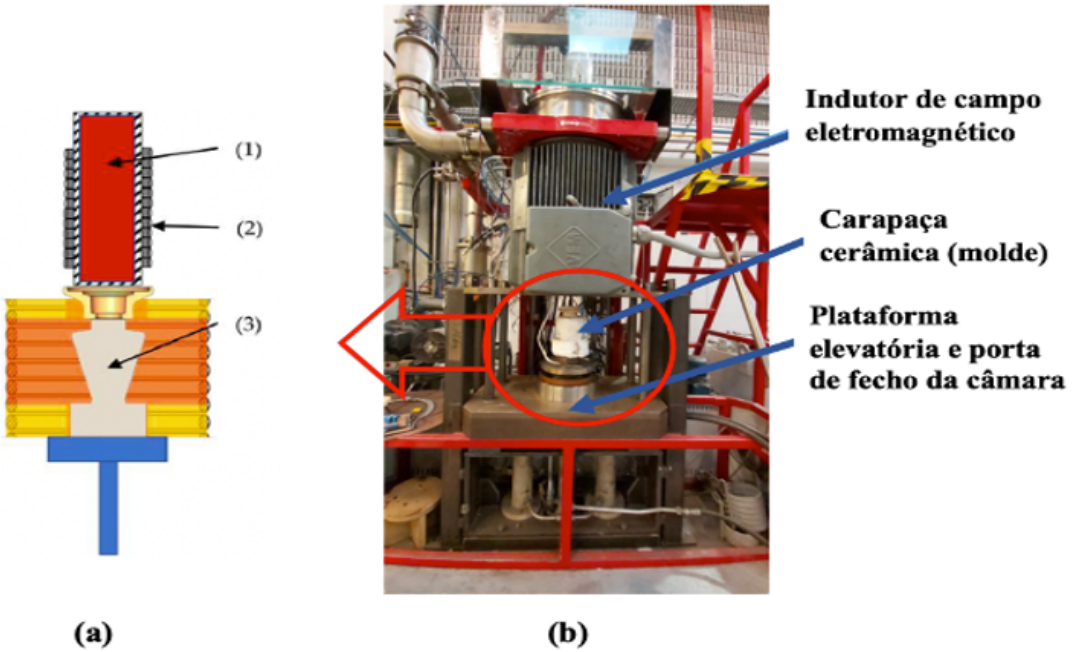


Figura 27. (a) Esboço do forno a vácuo (1- lingote de metal; 2-forno de indução; 3-moldação cerâmica no interior do indutor dos campos eletromagnéticos; (b) Equipamento experimental usado na fusão da liga.

Um agitador eletromagnético, alimentado por um motor de indução de fase, operando de 10 a 200 Hz e intensidade de 100 A, foi colocado ao redor da moldação para promover a agitação do metal líquido fundido durante a solidificação. Os fundidos foram produzidos sem EMS e com EMS, utilizando um campo eletromagnético giratório com frequências de 0, 15, 75 e 150 Hz. Especificamente, dentro da moldação, o fluxo eletromagnético promove a agitação do fundido, criando correntes que irão afetar a nucleação e crescimento dos grãos. Essa agitação é responsável pela fratura dos braços mais finos das dendrites e pela sua migração para o interior do banho metálico, o que permitirá aumentar a taxa de nucleação e, dessa forma, refinar o tamanho do grão.

O metal fundido é então vazado para a moldação, o EMS é aplicado e após 15 min na moldação, então é removido da máquina e deixado esfriar em temperatura ambiente. O tempo decorrido entre cada etapa do processo de vazamento pode ser observado na Tabela 4. Nas Tabelas 4 e 5 são observadas as condições de vazamento da liga

Tabela 4. Tempo de cada etapa durante do processo fundição da liga

Etapa / frequência	Sem EMS	15 Hz	75 Hz	150 Hz
Fim do pré-aquecimento	0	0	0	0
Início do vácuo	00:37:52	01:04:27	00:48:32	00:44:09
Início da fusão	01:19:40	01:23:76	01:09:70	01:01:01
Início do vazamento	04:17:78	04:48:36	04:32:24	04:02:54
Fim do EMS	19:17:78	19:48:36	19:32:24	19:02:54
Inicio do arrefecimento	20:00:87	20:37:54	20:42:35	19:34:76

Como pode ser observado na Tabela 4 o vácuo foi aplicado antes da fusão do lingote para obter um processo de fusão sem a presença oxigénio que poderia ocasionar óxidos. Quatro peças foram fundidas com cada liga, cada uma delas os quatro com frequência de campo eletromagnético diferente, as frequências utilizadas foram: sem EMS, 15, 75 e 150 Hz. A potência utilizada pela máquina EMS foi de 65 kw. Na Tabela 5 os restantes das condições de vazamento podem ser observados.

Tabela 5. Condições de vazamento da liga no forno de indução

Bobina	
Altura	18,5 mm
Posição de fusão	470 mm
Posição da EMS	120 mm
Lingote	
Peso	5,6 Kg
Forma / diâmetro / altura	Cilindro / 70 / 164 mm
Fusível metálico	
Material / espessura	Fe / 1,5 mm
Pré-aquecimento	
Lingote	250 °C
Moldação	1000 °C
Vácuo	
Pressão	100 mbar

Foram realizados testes para análise das variações de intensidade dos campos eletromagnéticos. Os testes mostraram que a intensidade do campo eletromagnético não variou, no entanto, isso não significa que a rotação o movimento criado no metal fundido permaneceu o mesmo [117]. Nas Figuras 28 e 29 os resultados dos testes realizados podem ser observados.

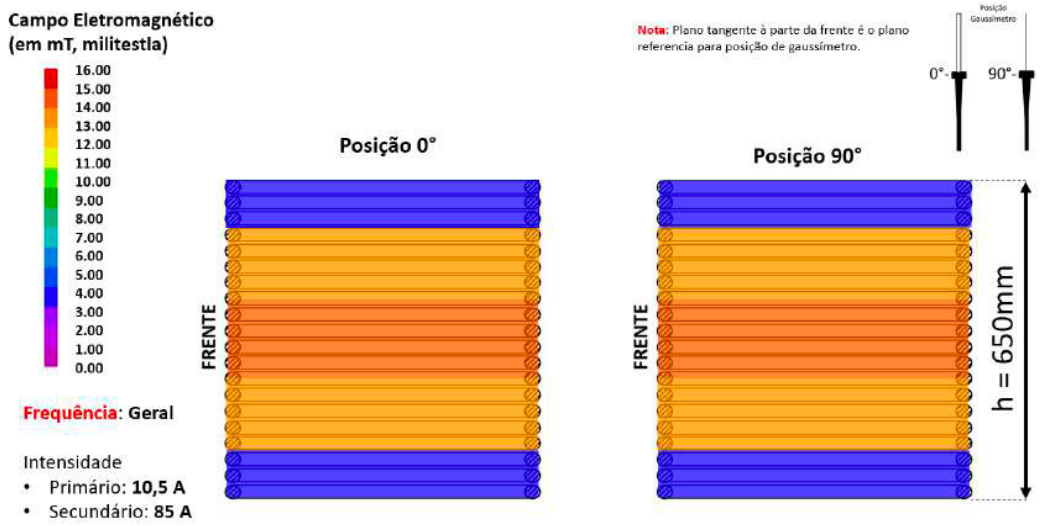


Figura 28. Variação da intensidade do campo E.M. com a altura (para qualquer frequência de campo E.M.) [117].

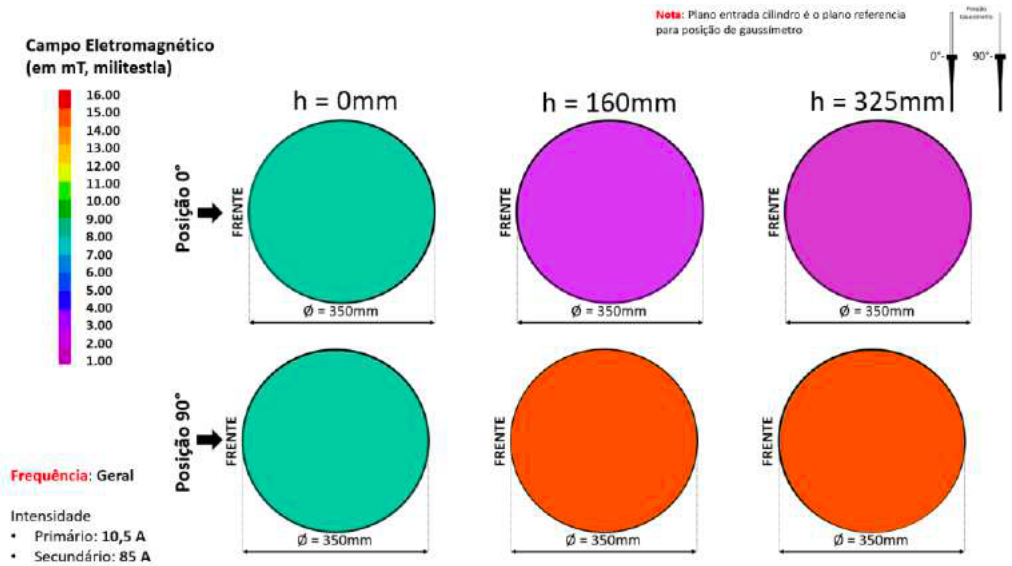


Figura 29. Variação radial da intensidade do campo E.M. em diferentes valores de altura (para qualquer campo E.M. frequência) [117].

2.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Foram retiradas amostras dos materiais vazados para caracterização macroestrutural em microscopia ótica e microestrutural em eletrónica de varrimento. A preparação metalográfica destas amostras consistiu no desbaste, polimento e ataque químico. As amostras foram desbastadas com lixas de SiC, até obter uma superfície plana com poucos riscos. O polimento foi efetuado com panos impregnados com suspensões de diamante. O processo finalizou com polimento em suspensão de sílica coloidal com uma

granulometria de 0,03 µm durante aproximadamente 45 minutos. As amostras foram limpas em ultrassons, para remover a sílica coloidal e evitar a contaminação das suas superfícies. Todas foram lavadas com água destilada, álcool e secas com ar quente em banhos de acetona e álcool, e posteriormente secos sob fluxo de ar quente.

Durante a preparação metalográfica das amostras foram testados alguns ataques químicos e eletroquímicos para revelar a estrutura dendrítica, fronteiras de grão e os constituintes da microestrutura via M.O. A Tabela 6 contém a descrição das soluções testadas na preparação metalográfica e as suas formulações algumas tiveram êxito na revelação das fases e outras não lograram êxito.

Na tentativa de extração de precipitados por meio da degradação em soluções químicas (Tabela 6), foram realizados dois testes. No primeiro foram removidas amostras em forma de cavacos da liga (0,913 g), estas foram então colocadas numa solução de 10% H_2SO_4 em água, durante 48 h a 100 ºC com agitação. No segundo, uma outra amostra (1 g) foi colocada numa solução de água régia (50 mL HNO_3, 50 mL HCl) durante 8h a 150 ºC. Ambas as amostras foram filtradas e removidos os sólidos para análise em SEM. Os resultados destes testes foram insatisfatórios, não permitindo identificar precipitados.

Tabela 6. Soluções de ataque químico testadas

Soluções utilizadas	Método de aplicação	Houve ataque?	Fonte
Ataque duplo [(1ª) Etapa: ataque eletrolítico – 2% ácido crómico (VI) + 98% H_2O, (2ª) Etapa: por imersão em uma solução contendo uma parte de (20% $KMnO_4$ + 80% H_2O e uma parte e 8% NaOH + 92% H_2O)	Eletrolítico (3V; 5s) Imersão (5 s)	Sim Sim	[118] [118]
50 ml HCl (32 %), 10 ml HNO_3 (65 %), 10 g de $FeCl_3$ e 100 ml H_2O	Imersão	Não	[119]
50 ml H_2O, 50 ml HCl, 10 g $CuSO_4$ (II) (Reagente Marble)	Imersão	Não	[119]
25 ml H_2O, 50 ml HCl (32 %) e 25 ml HNO_3 (65 %)	Imersão	Não	[119]
50 ml H2O e 50 ml HCl (32 %)	Imersão	Não	[119]
200 ml HCl (32 %), 5 ml ácido nítrico (65 %) e 65 g $FeCl_3$	Imersão	Não	[119, 120]
25 ml H2O, 50 ml HCl (32 %) e 25 ml ácido nítrico (65 %)	Imersão	Não	[119]

2.3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia ótica foi utilizada para a identificação das fases por meio do microscópio Leica DM4000M (Figura 30). A fração volúmica dos carbonetos foi analisada por meio de software de análise de imagem da Leica. As amostras foram atacadas utilizando o ataque duplo indicado na Tabela 6. Foram analisados 50 campos por amostra, num total de 12 amostras, com uma ampliação de 100x.



Figura 30. Microscópio óptico utilizado na caracterização e quantificação das fases da liga.

2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM)

A microscópia eletrónica de varrimento é uma técnica imprescindível para a caracterização microestrutural dos materiais. A técnica consiste no varrimento da superfície das amostras por um feixe de eletrões acelerados que incide continuamente nas amostras. A versatilidade da microscopia eletrónica de varrimento reside na capacidade de capturar e medir a intensidade das várias radiações resultantes das interações dos eletrões incidentes com os átomos da amostra, como se pode ver na Figura 31. Essas interações podem revelar informações sobre a natureza da amostra, incluindo composição química, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra.

A formação de imagens em SEM pode ser feita através da deteção de eletrões secundários (ES), eletrões retrodifundidos e raios X. Os eletrões secundários (ES) são eletrões de baixa energia que resultam dos processos de interação dos eletrões mais externos dos átomos da amostra pelo feixe de eletrões incidente. Devido à baixa energia (< 50 eV), os eletrões secundários são provenientes da camada superficial da amostra (5 − 50 nm) e da vizinhança próxima do ponto de incidência do feixe primário. O número

de ES emitidos aumenta com o ângulo de incidência pelo que a imagem produzida apresenta contraste topográfico.

Outra técnica bastante utilizada de forma acoplada ao microscópio, é a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) ou dispersão do comprimento de onda (WDS - *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*), que permitem identificar e quantificar, de forma semi-quantitativa, os elementos químicos na superfície da amostra.

A interação do feixe de eletrões incidente com eletrões das camadas de eletrões interiores, com expulsão de um eletrão e posterior regresso ao estado de equilíbrio, dá origem a emissão raios X. Os raios X característicos dos elementos químicos presentes nas amostras têm energias e comprimentos de onda específicos. Os raios X são emitidos do volume em forma de pera abaixo da superfície da amostra [121]. A Figura 31 mostra que o volume do material que emite raios X tem uma dimensão lateral superior ao diâmetro do feixe de eletrões incidente.

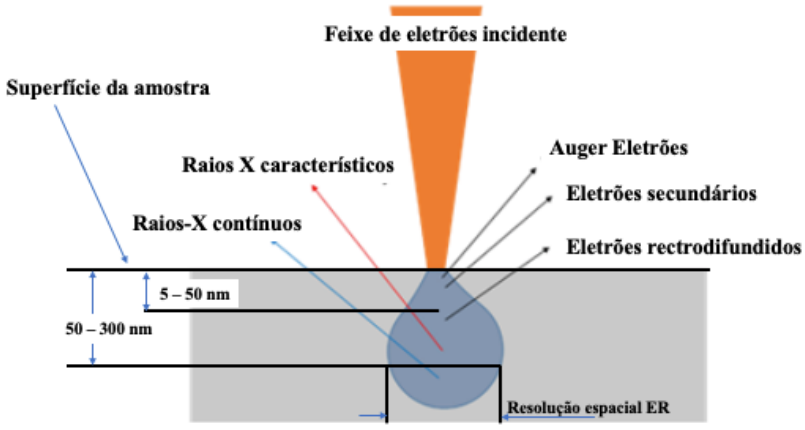


Figura 31. Tipo de sinais emitidos por interações do feixe de eletrões incidente-amostra (adaptado de [121])

Os eletrões retrodifundidos são eletrões de elevada energia, próxima da do feixe incidente, 60-80 % da energia dos eletrões incidentes, e resultam da interação elástica. O número de eletrões retrodifundidos cresce com o número atómico médio do material da amostra. As imagens de eletrões retrodifundidos apresentam um contraste de número atómico, proporcionando informações sobre a composição química, mas também sobre a sua estrutura cristalográfica e orientação dos grãos. A profundidade de penetração do eletrão depende da composição do material, que afeta tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Em particular, a dispersão inelástica que causa a redução da velocidade é mais forte para materiais de alto número atómico do que para materiais de

baixo número atómico, o que significa que, enquanto a dispersão elástica aumenta para materiais de alto número atómico, a profundidade de penetração é menor. Com base nos modelos de probabilidade de espalhamento elástico e inelástico, foi criada uma simulação de Monte Carlo, onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia. Esta simulação calcula as direções aleatórias dos eletrões dentro da amostra e obtém os caminhos estatisticamente mais prováveis, fornecendo assim uma boa aproximação do volume de interações. Alguns desses tipos de simulação são mostrados na Figura 32 (a-d) para o C, Fe, Ag e Au [122].

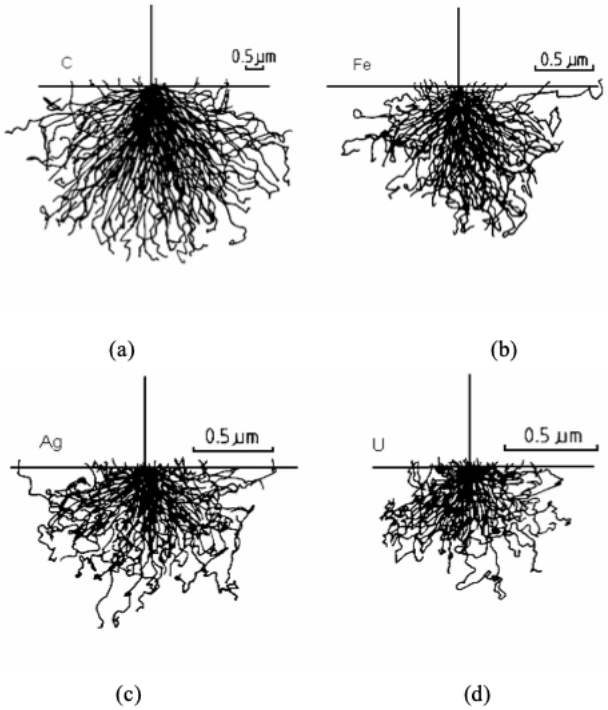


Figura 32. Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de amostra de (a) Carbono, (b) Ferro, (c) Prata e (d) Ouro com o feixe de eletrões incidentes de 20 KeV

A técnica de difração de eletrões rectrodifundidos (***e**lectron **b**ack-**s**cattered **d**iffraction)* num microscópio eletrónico de varrimento, oferece a possibilidade de mapear a orientação cristalográfica e microestrutura de grãos individuais de um agregado policristalino como uma rocha, um metal ou um cerâmico. Além de identificar orientações de grão, textura, correlações da orientação ponto a ponto, permite a identificação e distribuição de fases na superfície de uma amostra policristalina [123].

Os eletrões retrodifundidos podem ser difratados através de planos cristalográficos paralelos à superfície da amostra dando origem a padrões de Kikuchi, podendo estes ser interpretados como uma projeção da rede cristalina. O padrão é constituído por conjuntos

de pares de linhas paralelas que são projeções dos planos cristalinos. A distância entre cada par de linhas é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar da respetiva família de planos.

Tal como representado na Figura 33, a experiência é conduzida num SEM com a amostra inclinada a 60°- 70°) em relação ao feixe incidente (a). Uma câmara digital captura um padrão de difração (b) que é característico do volume de material que interagiu com o feixe. O padrão é indexado automaticamente para especificar a orientação local do volume de interação. O feixe é então movido a uma distância fixa e o processo é repetido. Depois de registar as orientações locais numa grade de pontos, é traçado um mapa de figuras de pólos inversas (c) pode ser traçado. O mapa mostra as orientações cristalográficas em cada ponto analisado [124]. As amostras devem ser condutoras elétricas e estáveis em alto vácuo para obter imagens com elevado contraste e alta intensidade dos padrões de Kikuchi. Neste trabalho, os padrões Kikuchi foram indexados usando a base de dados ICDD PDF-2 (PDF-2, ICDD-*International Center for Diffraction* Data, Newtown Square, PA, EUA, 2006).

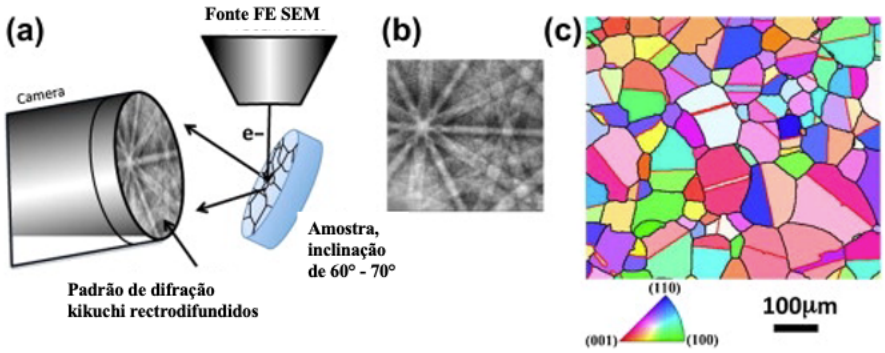


Figura 33. (a) Mapas de difração de eletrões retrodifundidos (EBSD) são registados em SEM com a amostra inclinada em um grande ângulo em relação ao feixe. (b) Uma camara digital captura um padrão de difração que é característico do volume de material que interagiu com o feixe. (c) Depois de registar as orientações em cada ponto, é construído um mapa de orientação. As orientações da amostra de TiO_2 são especificadas por cores definidas na legenda (adaptado de [124]).

Para a realização das análises, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo, FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M da empresa FEI Company, Hillsboro, OR, USA, operando com uma voltagem de aceleração de 15 keV e diâmetro de feixe incidente de 1,2 nm, acoplado com espetrómetro de dispersão de energia (EDS) do fabricante Oxford Instrument, Oxfordshire, Reino Unido, Figura 34. O equipamento é propriedade do CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto.

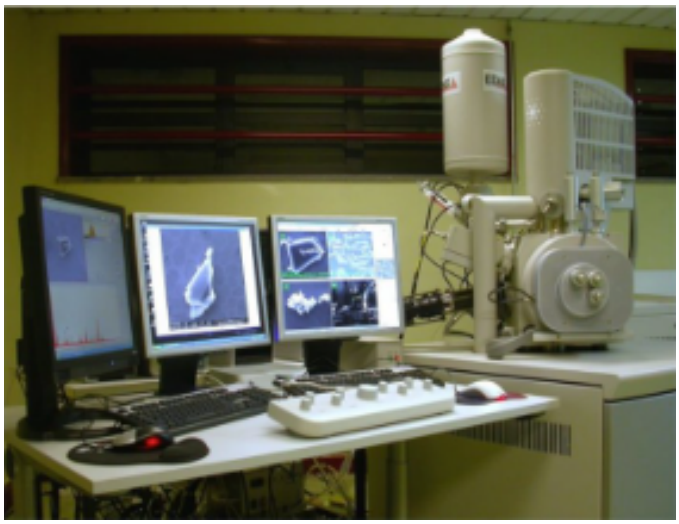


Figura 34. Microscópio eletrónico de varrimento e espectrometria de dispersão de energia utilizado na caracterização microestrutural da liga.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

2.4.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os provetes de tração foram maquinados com dimensões de acordo com as normas ISO 6892-2. No entanto, os defeitos de fundição nas peças fundidas, como poros e rechupes, limitaram tanto o tamanho como o número de provetes que puderam ser retirados. As dimensões indicadas nas normas foram alteradas, conforme a Figura 35 (a). A Figura 35 (b) mostra o local de remoção dos provetes na peça fundida.

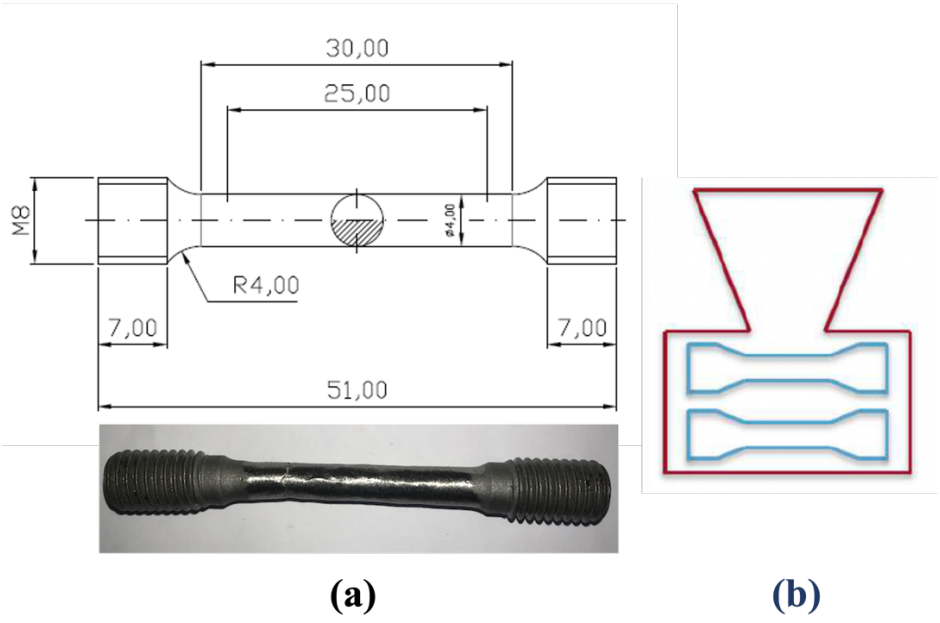


Figura 35. (a) Esquema e imagem dos provetes de tração, com a forma e dimensões em [mm]; (b) local de remoção dos provetes no fundido.

O diâmetro dos provetes foi medido antes dos testes. Os testes foram realizados usando uma velocidade de 2 mm/min e a deformação foi medida usando um extensómetro axial (MTS 632.12C-20).

Nos ensaios de tração foram determinadas: a tensão de rotura, a tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%, e a extensão após rotura. Foram testados dois provetes para cada frequência de agitação eletromagnética aplicada, totalizando oito testes realizados à temperatura ambiente (25 °C).

2.4.2 ENSAIOS DE MICRODUREZA

A finalidade dos ensaios de dureza foi avaliar o efeito da agitação eletromagnética na dureza da liga Co-Cr-Mo produzida por fundição por cera perdida. As indentações foram realizadas nas fases presentes nas amostras (matriz, partículas redondas e estrutura lamelar). Para a realização dos ensaios de dureza, as amostras foram devidamente preparadas pelo processo metalográfico descrito no capítulo 2.3, finalizado na etapa de polimento com a suspensão de diamante de 1 μm. Os testes de microcrodureza Vickers (HV 0,05) foram realizados num microdurómetro Duramin-1 (Struers Inc., Cleveland, OH, EUA), vide Figura 36, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (FEUP). Foi utilizado um indentador Vickers, uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de 136° entre faces opostas, a força de 490,3 mN foi aplicada durante 15 s, seguindo a norma de dureza Vickers ASTM [125]. Os resultados foram fornecidos pelo software do equipamento após a medição das diagonais das indentações.

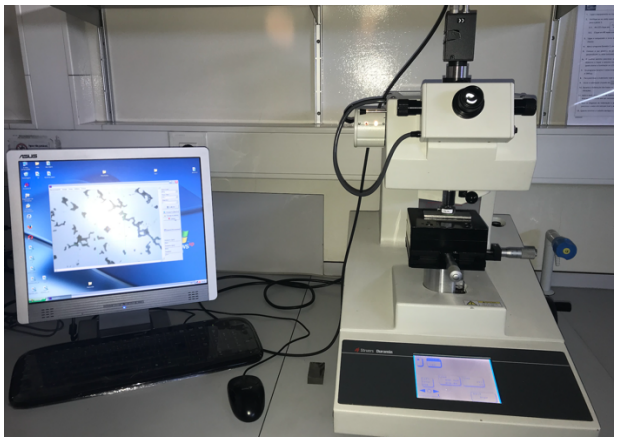


Figura 36. Microdurómetro Duramin Struers usado nos testes de microdureza.

Conforme a norma ASTM F75-18 [21] a liga quando manufaturada por fundição deve expressar uma dureza na faixa de 25 a 35 HRC ou 266 a 345 HV 0.05. Na determinação da dureza da liga foram realizadas 60 indentações nas diferentes fases e constituintes da liga, foram excluídas as de maior valor e as de menor valor, para que não houvesse discrepâncias. A Figura 37 mostra a microestrutura da liga fundida com as posições das indentações indicadas por uma seta na cor amarela.

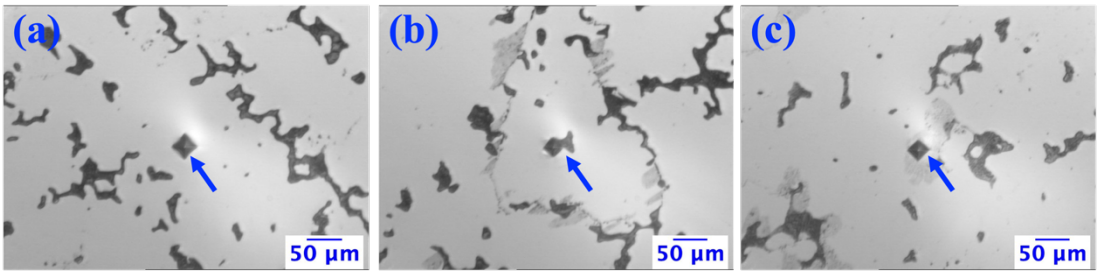


Figura 37. Ensaios de microdureza Vickers: (a) matriz rica em Cobalto, (b) partículas redondas (carbonetos) e (c) constituinte com estrutura lamelar

2.4.3 ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO

O teste com nanoindentação é bastante utilizado, permitindo a obtenção de maior quantidade de informações dos materiais em relação os testes de convencionais de dureza, particularmente o módulo de elasticidade. Neste caso, os valores de dureza e do módulo de elasticidade são calculados mediante a curva de carga-deslocamento para carregamento (elástico-plástico) e por descarga elástica. o ensaio de microdureza produz apenas uma medida de deformação para uma força aplicada, enquanto durante um teste nanoindentação, a força e a penetração são medidas durante todo o tempo em que o penetrador está em contato com o material [126]. Em outras palavras, as vantagens da nanoindentação decorrem dessa medição contínua de força e deslocamento.

As propriedades mecânicas da superfície do material, incluindo dureza (H), módulo de elasticidade reduzido (E), e razão entre a dureza e módulo de elasticidade reduzido (H/E), foram determinadas pela técnica de nanoindentação para cada amostra (0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz). A indentação desta investigação e a análise das curvas (carga versus deslocamento) foram realizadas utilizando uma máquina Hysitron TI 950 Triboindenter (Hysitron TI 950 Triboindenter, Bruker, Billerica, MA, EUA), representada na Figura 38. As indentações foram feitas com um indentador Berkovich, uma pirâmide de três lados

com cada lado formando um ângulo de 65,3° com um plano normal à base da pirâmide, em um módulo de ajuste sob baixa carga (até 10 mN). Pelo menos 16 indentações foram feitas em diferentes áreas com uma faixa de carga de 0,2-10 mN. Múltiplas cargas de indentação foram utilizadas para analisar os dados de profundidade de penetração. Posteriormente, essas curvas foram processadas para calcular o módulo de elasticidade (E) e a dureza do material (H).

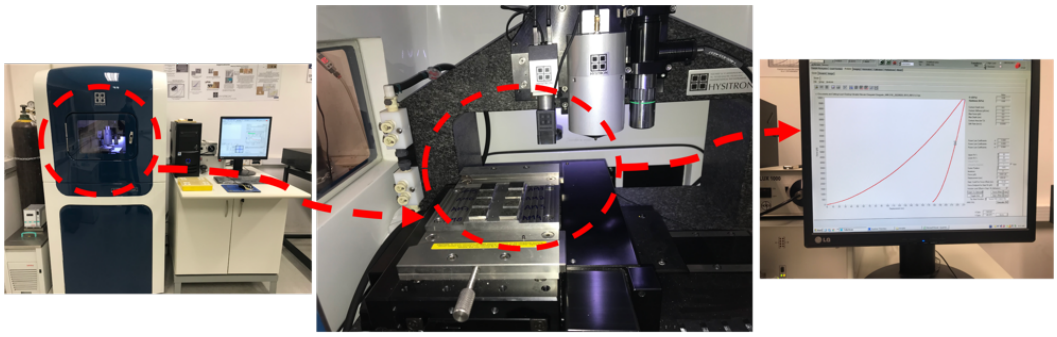


Figura 38. Triboindentador Hysitron Ti-950

A razão entre a dureza e o módulo de elasticidade (H/E) indica efetivamente a capacidade de uma superfície de resistir a falhas ou danos mecânicos durante o uso [127–129]. No entanto, enquanto o aumento da dureza da superfície implica uma melhoria na resistência à deformação plástica, a tenacidade à fratura pode ser reduzida.

2.4.4 ENSAIOS DE DESGASTE E RISCA

As amostras de Co-Cr-Mo foram cortadas e maquinadas com dimensões de 20,0x20,0 mm e 2 mm de espessura, sendo depois desbastadas com lixas de SiC, P180 a P2000, até obter uma superfície plana. Em seguida, foi efetuado um polimento com panos impregnados com suspensões de diamante com granulometria de 6 e 1 µm durante 15 min (até obter uma rugosidade média, Ra, de 0,03 µm). A rugosidade foi medida em perfilómetro óptico (CCI-MP, Taylor Hobson, Leicester, UK). Foram preparadas quatro amostras (produzidas com frequências de 0, 15, 75 e 150 Hz, respetivamente). Estas amostras foram avaliadas por meio de dois testes distintos, desgaste por deslizamento e por riscamento. Os valores médios do coeficiente de fricção, da carga normal e da força tangencial foram calculados pelo software do tribómetro UMT (CETR/Bruker, UK), registando as forças normal e lateral (Fz e Fx, respetivamente) e o coeficiente de fricção (COF). A caracterização química e topográfica das pistas de desgaste geradas nos ensaios tribológicos foi efetuada por SEM/EDS com uma tensão de aceleração de 20 keV. Nos

ensaios de desgaste por deslizamento foram utilizadas esferas de aço AISI 316L e de Ti-4Al6-V como contra corpo para variar a severidade do ensaio. As amostras ficaram submersas em solução de lactato de Ringer (adquirido da Fresenius Kabi Brasil Ltd) durante a realização dos ensaios à temperatura corporal de 36 ± 2 °C. Esta solução foi utilizada para simular condições fisiológicas normais do corpo humano ou um ambiente semelhante. A solução de lactato de Ringer é composta de cloreto de sódio (0,6 g), cloreto de potássio (0,030 g), cloreto de cálcio di-hidratado (0,020 g), lactato de sódio (0,310 g) e água para completar 100 mL. Solar [130] relatou que soluções diluídas à base de NaCl eram substitutos satisfatórios para estudar o comportamento passivo de metais. Adicionalmente a solução de Ringer é muito referido na literatura, conforme as referências [131, 132].

Os testes de desgaste por deslizamento foram realizados em tribómetro com movimento linear recíproco do contracorpo (esfera) nas superfícies das amostras 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, com força normal (Fn) de 5 N (pressão de contacto Hertziana de 4,2 GPa), duração de 1800 s e velocidade de 20 mm s^{-1}. Foram realizados três ensaios com cada esfera. A frequência de deslizamento foi ajustada para 1 Hz e o comprimento do curso foi de 10 mm. O esquema do recipiente projetado para conter a amostra imersa na solução de lactato de Ringer está representado na Figura 39.

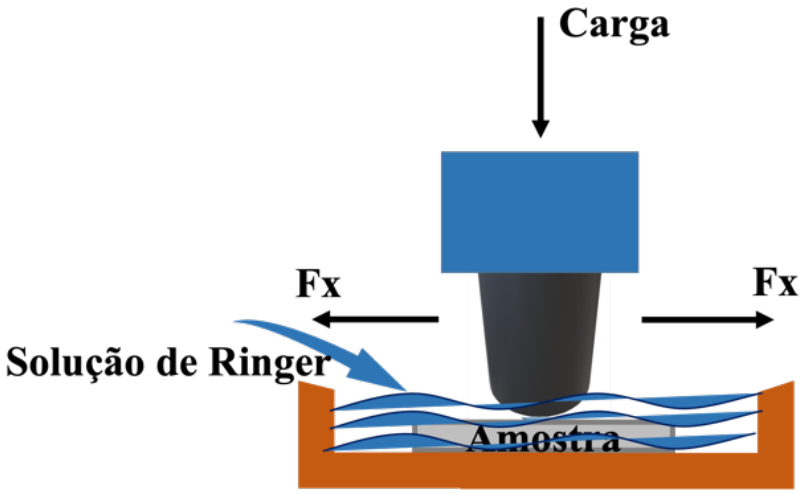


Figura 39. Ilustração esquemática do dispositivo de teste de desgaste UMT, com imersão da amostra em solução de lactato de Ringer.

Os comportamentos tribológicos das amostras da liga Co-Cr-Mo foram também investigados em teste risca (*scrathing*). realizados com o tribômetro UMT, sob condições húmidas. Os parâmetros de teste foram um aumento progressivo da pré-carga de 0,5 N até 10 N (final) em 1800 s, comprimento do risco de 10 mm e velocidade de 0,1 mm s^{-1}, de acordo com a norma ASTM C1624-05 [133]. Conforme estipulado nessa norma, os testes de riscamento empregaram uma indentador cónico de diamante, com uma ponta

esférica com de 200 µm (indentador Rockwell C com um ângulo de abertura de 120°). A ponta de diamante foi movida ao longo da superfície da amostra a uma velocidade constante, sob uma carga linearmente crescente. Forças normais e tangenciais e a profundidade do risco, são medidas continuamente durante o teste. A caracterização da superfície foi efetuada por microscopia eletrónica de varrimento (num equipamento Quanta 400 FEG ESEM, FEI, Alemanha). Foi também analisada a superfície de riscamento, para obter os parâmetros topográficos completos, por CCI num perfilómetro ótico 3D (CCI-MP, Taylor Hobson, UK), conforme Figura 40.

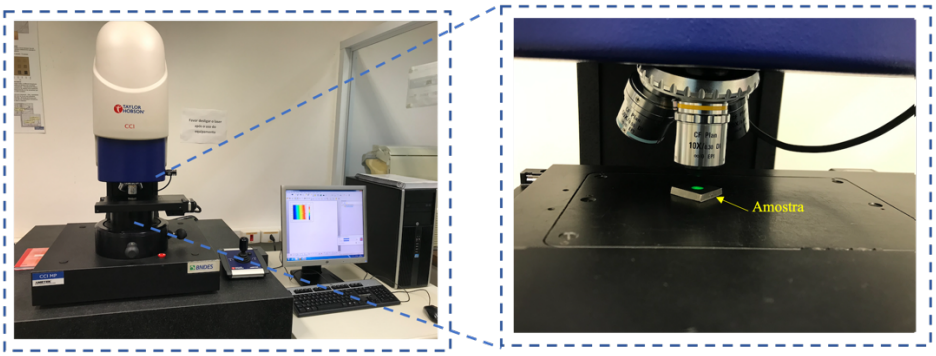


Figura 40. Perfilómetro óptico 3D, Taylor Hobson (CCI-MP, Taylor Hobson, UK)

Os dados obtidos foram processados pelo software Talysurf-Mountains Technology®. Foram realizados testes de indentação (Hysitron TI 950 Triboindenter, Bruker, EUA) para determinar a dureza da superfície das amostras.

Para ambos os testes (desgaste por deslizamento e riscamento) foram calculados os coeficientes de desgaste específico (k) nas amostras 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, em cada deslocamento do indentador sobre a pista, utilizando a equação de Archard [134]:

$$k = \frac{\mathrm{V}}{\mathrm{W.S'}} \qquad \text{Equação 1}$$

Onde V é o volume de desgaste em mm^3, calculado pelo produto entre a área projetada e o deslocamento lateral horizontal ao longo da trilha de riscamento, W é a carga normal aplicada no ensaio em Newtons (N), e (S') é a distância de deslocamento, neste caso de riscamento em metros.

Contudo, no ensaio de riscamento, no cálculo do coeficiente de desgaste específico (k) da liga de Co-Cr-Mo, deve considerar-se a equação 1, utilizando o fator de remoção de material (fab) para calcular o volume de material desgastado. O f_{ab} tem como objetivo quantificar a proporção do volume de material removido, usando a relação das

áreas do material acumulado à volta do sulco, zona dos ombros, A1 e A2, e de sulco removido, A1, como representado na Figura 41 [135]. Nesta tese foi calculado (f_{ab}) médio de ao longo da distância de riscamento, uma vez que o risco com carga em rampa e a área da sua seção transversal é diferente nas regiões de início, meio e fim do ensaio.

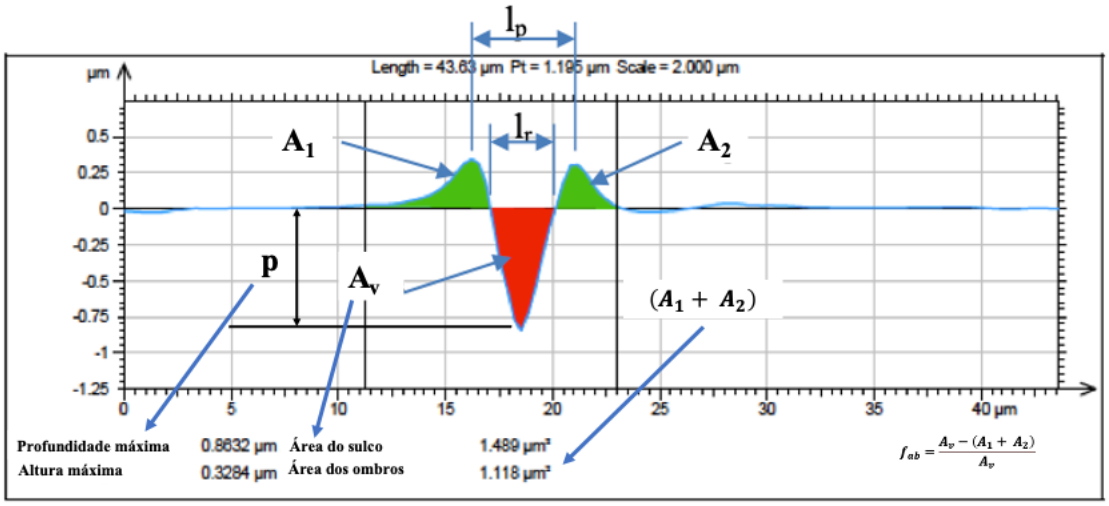


Figura 41. Perfil médio de seção transversal do risco com medição por perfilometria óptica. Adaptado de [136]

$$f_{ab} = \frac{A_v - (A_1 + A_2)}{A_v} \qquad \text{Equação 2}$$

Onde, de acordo com:

lp: largura do risco medida entre os picos (*pile up*) do risco;

lr: largura do risco medida no plano de referência;

p: profundidade máxima do perfil médio;

$(\boldsymbol{A_1 + A_2})$: área de material acima da linha de referência (ombros do pile-up);

$\boldsymbol{A_v}$: área do sulco.

As imagens da pista foram avaliadas para identificar mecanismos como proa (Figura 42 (a)), micro-fadiga (Figura 42 (b)), formação de cunha (Figura 42 (c)) e microcorte (Figura 42 (d)). Todos os mecanismos podem produzir empilhamento de material na lateral da trilha ou afundamento de material na trilha, conforme mostra a Figura 42 (e). O modelo teórico foi utilizado para calcular o fator de remoção de material f_{ab}, conforme descrito anteriormente [137, 138]. Segue-se desta definição que o micro sulcamento ideal resulta em $f_{ab} = 0$ (com todo o material do sulco sendo empurrado para os lados) e o

microcorte ideal em fab = 1 (com o material sendo como aparas). A microfissuração ocorre apenas em materiais frágeis e leva a fab > 1 [139].

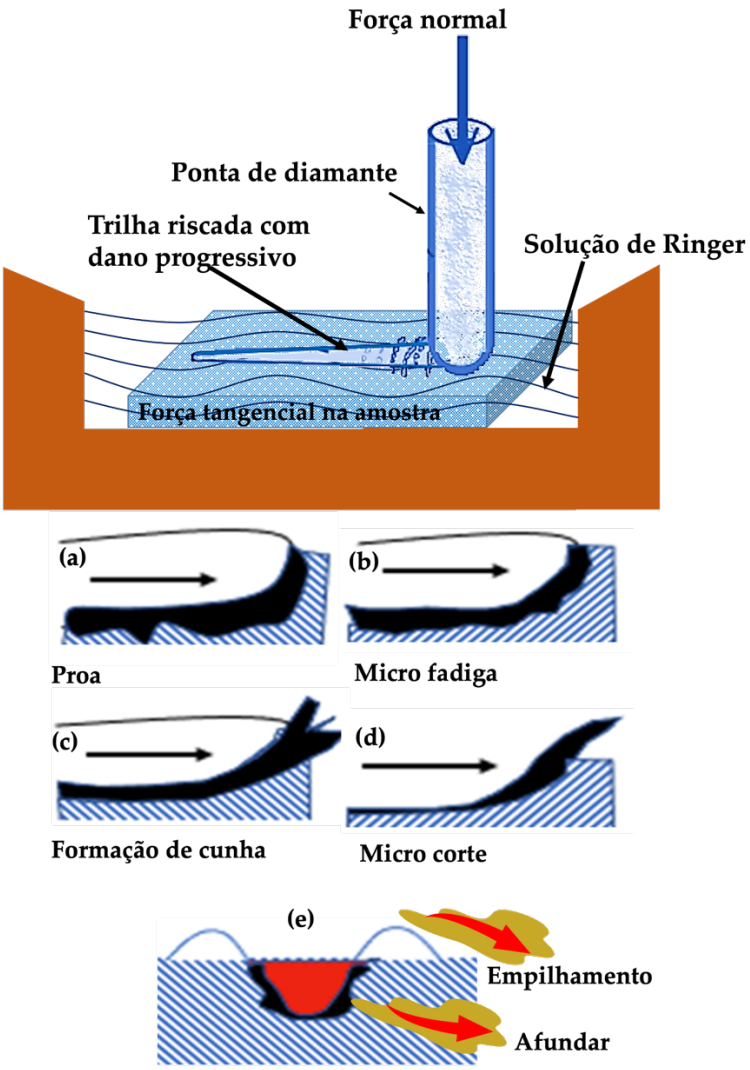


Figura 42. Ilustração esquemática do modelo teórico para cálculo da razão, usando o fator de remoção de material f_{ab} e os mecanismos abrasivos (a) Proa, (b) micro fadiga, (c) formação de cunha, (d) microcorte e (e) empilhamento.

2.4.5 ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

Os estudos sobre tribocorrosão na área biomédica são muito relevantes em duas áreas distintas: ortopedia e odontologia. Na ortopedia, o comportamento da união de próteses em regime de tribocorrosão é explorado por muitos pesquisadores, com o objetivo de melhorar o desempenho desses dispositivos, e proporcionar melhor qualidade de vida aos pacientes e evitar cirurgias de revisão caras.

Estudos recentes [140] evidenciaram a formação de uma tribocamada na superfície de todos os tipos de juntas metálicas [141, 142]. Essa camada dinâmica é provavelmente

uma mistura de óxidos metálicos, nanocristais metálicos e matéria orgânica dos fluidos articulares, funcionando como um lubrificante sólido. Essa tribocamada pode ser protetora, reduzindo o atrito e o desgaste na superfície do metal [143]. De acordo com Wimmer et al. [144] mais de 80% dos implantes recuperados exibiam uma camada triboquímica na superfície, particularmente nas cúpulas acetabulares e nas cabeças femorais. Há pouco tempo, Lyvers et al. [145] evidenciaram que os iões de molibdénio auxiliam na estabilidade da tribocamada sob processos de tribocorrosão e não apresentam citotoxicidade in vitro.

Este trabalho, teve o intuito de testar a liga num ambiente severo. Os ensaios de tribocorrosão foram realizados nos modos estático e dinâmico, utilizando uma célula eletroquímica para medição do potencial de circuito aberto (OCP – *open circuit potential*), juntamente com um tribômetro (Ultra Micro UMT, Bruker), seguindo o protocolo ASTM G119 [146]. A célula eletroquímica foi composta por um potencióstato, um (RE - *reference electrode*) Ag/AgCl e um elétrodo contador (CE - *counter electrode*) de fio de platina. O elétrodo de trabalho (WE - *work electrode*) foram as próprias amostras analisadas (0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz), enquanto a solução de lactato de Ringer é utilizada para simular os fluidos corporais. Os pares tribológicos foram as superfícies das amostras (0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz) posicionadas contra uma esfera de Al_2O_3 de 4,76 mm de diâmetro. Os parâmetros experimentais dos testes de tribocorrosão são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros do teste de tribocorrosão da liga

Parâmetros de teste	Descrição
Diâmetro do contracorpo (Al_2O_3), mm	4,76
Carga normal, N	5
Velocidade deslizante, mm/s	1
Comprimento do trilho desgastado, mm	1
Frequência, Hz	1
Duração total do teste, s /amostra	7200
Distância percorrida, m	3,6
Período de desgaste mecânico, s	1800
Temperatura da solução de Ringer, °C	37 ± 1
Condição	Molhada, solução de lactato de Ringer
Elétrodo de trabalho (WE)	Liga Co-Cr-Mo
Elétrodo de referência (RE)	Ag/AgCl
Elétrodo contador (CE)	Fio de platina

Os efeitos de atrito e corrosão foram registados simultaneamente, conforme recomendado pelo ensaio de tribocorrosão [147] para contatos deslizantes. Este tempo foi selecionado em estudos anteriores [132] para estabilizar o OCP antes dos testes. Nos testes, é determinada a diferença de potencial entre os elétrodos de trabalho e de

referência, esta não fornecerá informações sobre a cinética das reações eletroquímicas. Contudo, irá determinar se o material é ativo ou passivo num determinado tipo de eletrólito. Quando o valor de OCP apresenta um valor baixo, o material é ativo, e quando o valor de OCP é alto, o material é passivo no eletrólito [148].

Todos os testes foram realizados em duplicado, com carga normal de 5 N (4,2 GPa de pressão Hertziana de contato inicial). O comprimento de curso foi 1 mm em modo recíproco, com frequência de 1 Hz, durante o período total de 7200 s e velocidade de 1 mm /s. Os OCP foram medidos por 1800 s antes do teste de fricção para permitir a sua estabilização. Durante o teste de fricção por 3600 s. Mais 1800 s após o teste de fricção para observar seu comportamento de estabilização. A força de atrito foi medida por meio de um transdutor de carga. A temperatura foi controlada durante os ensaios a 37 °C. Estudos qualitativos e quantitativos com foco na interação dos dois processos, tribologia mecânica e oxidação eletroquímica, mostraram que a taxa de degradação do material pode ou não ser significativamente afetada. A Figura 43 mostra o desenho esquemático de uma célula eletroquímica montada sobre um tribómetro multimodo contendo um sistema Tribómetro deslizante alternativo (CETR-UMT, Bruker), com uma célula eletroquímica de três elétrodos, o elétrodo de referência (RE) Ag/AgCl, um elétrodo contador de fio de platina (CE) e o elétrodo de trabalho (WE). Os testes seguirão o padrão ASTM G3-14 [41].

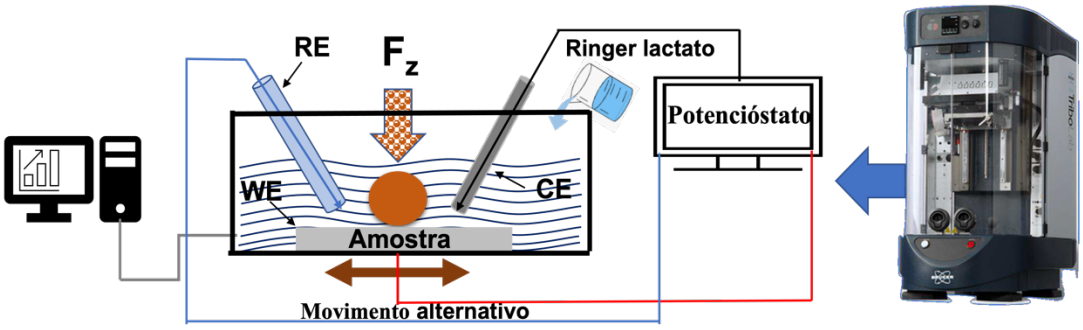


Figura 43. Desenho esquemático da célula de tribocorrosão mostrando o elétrodo de referência (RE) Ag/AgCl, o contra elétrodo de fio de platina (CE) e o elétrodo de trabalho (WE) e Ultra Micro UMT, Bruker

A solução comercial de lactato de Ringer, adquirida da Fresenius Kabi Brasil Ltda., foi utilizada para simular condições fisiológicas normais. Conforme a Tabela 8, de sua composição química.

Tabela 8. Composição química da solução de lactato de Ringer

Composição	Concentração (mg / 1000 mL)
Cloreto de sódio (NaCl)	600
Cloreto de potássio (KCl)	40
Cloreto de cálcio di-hidratado ($CaCl_2.2H_2O$)	27
Lactato de sódio ($NaC_3H_5O_3$)	312
Osmolaridade (mOsm/L)	277
pH	5,0-7,0

3. SIMULAÇÃO DE ENCHIMENTO

Nesta etapa do estudo foram realizadas simulações numéricas de enchimento via software ProCAST®. Foi realizado o desenvolvimento de um modelo numérico no ProCAST®, sendo os resultados de porosidade, microrrechupes e curvas de arrefecimento comparados os resultados experimentais obtidos em peças fundidas. Ao correlacionar a simulação com os dados experimentais disponíveis, foi possível entender que o modelo formulado demonstrava uma solução aceitável em termos de precisão (porosidade, microrrechupes e curva de arrefecimento). Após várias iterações, o modelo numérico desenvolvido tornou-se uma ferramenta viável para essa liga específica quando usada no processo de fundição por cera perdida. As diversas simulações, com várias iterações, e a validação do processo após a comparação com os resultados experimentais, resultou na publicação de um artigo na revista científica Metals [149].

3.1 SIMULAÇÃO DE ENCHIMENTO NO SOFTWARE ProCAST®

O ProCAST é uma ferramenta avançada, com base na tecnologia de elementos finitos, capaz de prever deformações, tensões residuais e, também, pode trabalhar com processos mais específicos como modelagem de semissólidos, sopro de núcleo, fundição centrífuga, fundição contínua e fundição de precisão [150]. O ProCAST foi o software selecionado para realizar a análise de elementos finitos devido ao seu elevado potencial de recriação do processo real e às boas correlações confirmadas pela indústria de fundição. O software ProCAST foi utilizado no âmbito do projeto GRIS - Grain Refinement Induced by Electromagnetic Stirring, para o desenvolvimento e validação de sistemas de enchimento referentes às peças e respetivas moldações, pelo processo de fundição por cera perdida ou investment casting. O software permite simular a transferência de calor do fundido durante o processo de solidificação em vácuo (este sistema facilita a extração de gases do interior da moldação após o enchimento do metal) e prever o fluxo de enchimento da cavidade moldante, possibilitando o entendimento da movimentação e da turbulência aquando do enchimento, além disso, permite identificar possíveis defeitos como porosidades e microrrechupes. Foi adicionada à "biblioteca" do software, a liga Co-Cr-Mo ASTM F75-18 que se pretende produzir, o material da moldação, os parâmetros e informações sobre a liga (entalpia, fração de sólidos, temperatura de fusão e condutividade térmica, entre outras, assim como os dados relativos ao material da moldação), e o equipamento de fundição. A metodologia, teve

início com o dimensionamento da malha (rede, nós e a dimensão das células unitárias) de volumes finitos, em que as células da malha gerada se adaptam aos limites ou contornos da peça com base numa iteração sucessiva, conforme as necessidades do projeto. Em outras palavras, o programa divide o domínio tridimensional do projeto em elementos de forma triangular, e todo o estudo é realizado com base nas diferenças de propriedades entre um elemento pontual e a sua proximidade.

3.1.1 O PROCESSO DE SIMULAÇÃO

O processo da simulação teve início na definição do processo de fundição e terminou na validação, a Figura 44 contém um esquema do processo de simulação de uma peça composto pelas seguintes etapas:

- projeto da peça via CAD (desenho assistido por computador) ou Solidworks;
- propriedades do material e definição do processo;
- processo de enchimento e turbulência;
- solidificação, contração e porosidade;
- microestrutura e propriedades mecânicas;
- tensões, distorções, rasgo e fissuração;
- desmoldagem, desgaseificação e transferência de calor.

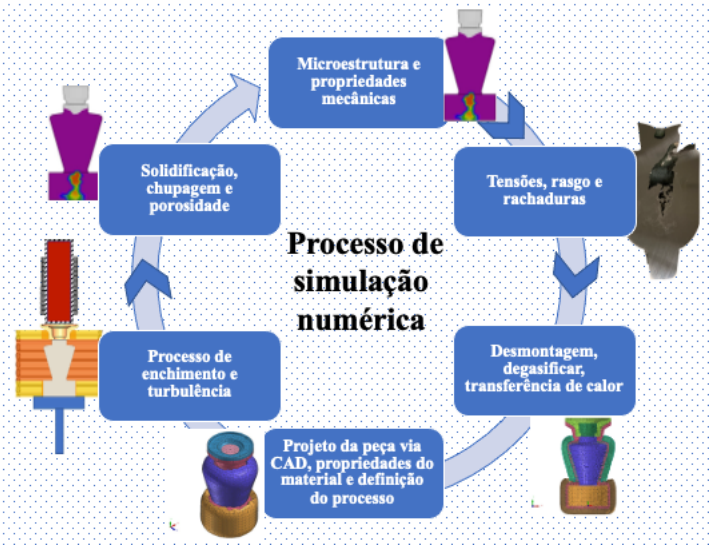


Figura 44. Etapas do processo de simulação

Com esta ferramenta foram simulados os processos de enchimento em fundição da cavidade moldante, que possibilitou uma previsão do processo experimental de

enchimento e solidificação da liga de Co-Cr-Mo. A metodologia utilizada foi avaliar as condições de enchimento e também da solidificação da liga no modelo em CAD. Foram realizadas três iterações do processo de enchimento e solidificação da liga. A ideia também foi determinar o sistema de bloqueio e avaliar o sistema de gitagem, pois o modelo numérico seria comparado com os resultados experimentais e posteriormente validado, após implementação dos ajustes que se consideraram necessários. Com a simulação obtiveram-se informações da moldação (cavidade moldante), tempo total de enchimento e arrefecimento; pontos quentes (temperatura em diferentes pontos); identificação dos locais com maior probabilidade de ocorrência de micro porosidades e o tempo de solidificação total da peça.

Após a geração da moldação em CAD, esta foi importada e inserida no software Solidworks®, em seguida foi projetada a bacia de enchimento (entrada do metal líquido no interior da moldação).

Realizada a importação dos arquivos do CAD para o software ProCAST. Fez-se a leitura do desenho na aba MESH do programa. Neste passo, são necessários as seguintes verificações e correções: (i) verificar se há erros oriundos do CAD (duplas linhas de construção do desenho, terminações de linhas, etc); (ii) verificar se não interseções, caso haja corrigir os mates no SolidWorks; (iii) fazer a montagem das peças – *Assembly* – mesmo que esta já tenha sido feita no software CAD pode ser necessário fazer a montagem no ProCAST; (iv) calcular volumes e confirmar inexistência erros antes de continuar na construção da malha; (v) definir um volume em torno do cacho, de forma a serem considerados os efeitos de radiação. A Figura 45 contém o esquema da moldação usado na simulação. Na Figura 46 o carregamento do modelo 3D é feito já com a bacia de enchimento acoplada para confeção da malha e carregamento do volume no software.

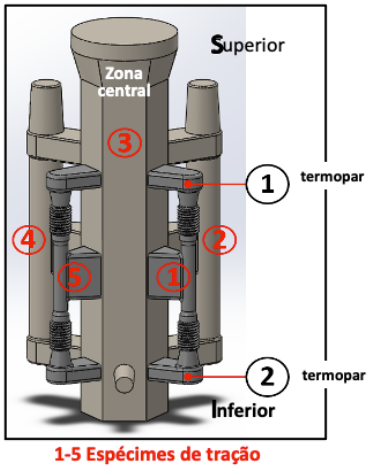


Figura 45. Esquema da moldação de cera perdida

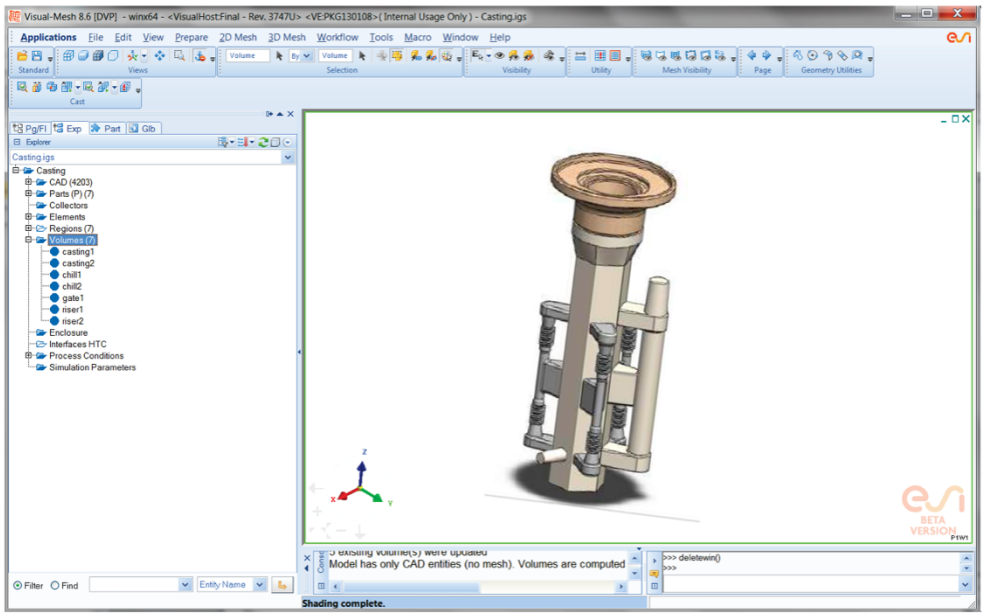


Figura 46. Importação do arquivo CAD e deteção automática de volume (baseada em CAD) e malha de superfície.

A definição da malha é importante, pois esta estará diretamente ligada à precisão da simulação. O processo/análise da malha, é constante em todo o domínio da peça, buscando a menor dimensão da sua unidade, com o objetivo de alcançar a maior precisão dos resultados da simulação, contudo, malhas mais refinadas necessitam de mais horas de processamento da simulação. Nesta simulação, as zonas de transição são de tamanhos diferentes conforme representado na Figura 47 e na Tabela 9. Foi usada uma malha tetraédrica, com dimensão de 0,1 mm nas áreas das cabeças dos provetes de tração, 4 mm nos demais provetes e 8 mm no cacho central. Esta definição de malha permitiu ter um modelo composto por 114939 elementos finitos em 2D, 1880546 em 3D e 325209 nós.

Em razão da necessidade de reduzir o tempo de processamento da simulação, foi realizado um refinamento da malha, onde obtivemos resultados mais precisos.

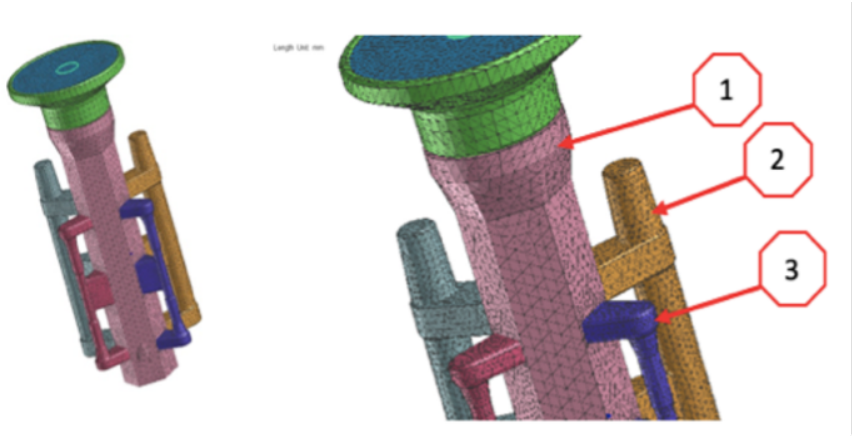


Figura 47. Representação da malha de elementos finitos.

Tabela 9. Distribuição do tamanho do elemento

Malha tetraédrica para a simulação	
Peça	Tamanho da malha (mm)
1-Zona central	8
2-Provetes para caracterização microestrutural	4
3-Provetes tração	0,1

De seguida, e após definir a malha a ser utilizada em todo a moldação, foi realizada a inserção dos parâmetros da simulação versus as condições do experimentais, que são: vetor gravidade (entrada do material na cavidade moldante); interfaces entre os volumes; condições do processo (propriedades térmicas e fluxo do fluído, entre outros); tipo de material, volume, percentagem de enchimento e temperatura inicial.

A próxima função do software é o CAST que permitirá:

- O gerenciamento dos parâmetros da gravidade (direção e valor);
- definir as condições térmicas;
- definir os parâmetros da sequência de solidificação (dependentes do processo e da liga).

Após a verificação / confirmação de todos estes pontos, deu-se início à simulação.

3.2 CRITÉRIOS AVALIADOS NA SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Os critérios avaliados na simulação numérica foram a evolução da temperatura com o tempo, a variação da fração de líquido durante a solidificação, as temperaturas de solidus e liquidus, os prováveis defeitos a serem encontrados durante o enchimento. Inicialmente, foram obtidos os seguintes resultados da simulação numérica com o software. O tempo necessário para a solidificação da moldação e dos provetes foi retirado, de maneira aproximada, da simulação, por meio da análise da fração de sólidos com o tempo de simulação de aproximadamente 15 minutos [36]. Considerando o instante em que começa a ser feita a leitura de temperaturas (30 s antes da moldação sair do forno de pré-aquecimento), para a solidificação dos provetes. Contudo, ao comparar os valores com os resultados experimentais, percebeu-se que o tempo estava superestimado, então foram realizadas novas simulações com ajustes mais rigorosos, mais atenção aos pormenores e acréscimo de uma manta refratária em redor da moldação, Figura 48, a entrada do fundido na moldação foi realizado por uma entrada com 10 mm diâmetro, ou seja, na bacia de enchimento definido como vetor gravidade “y”, indicado pela seta vermelha.

Após novas simulações foram obtidos resultados do tempo de solidificação dos provetes em torno de 7 minutos (430 s). Porém, havia a necessidade de comparar estes valores com os resultados experimentais.

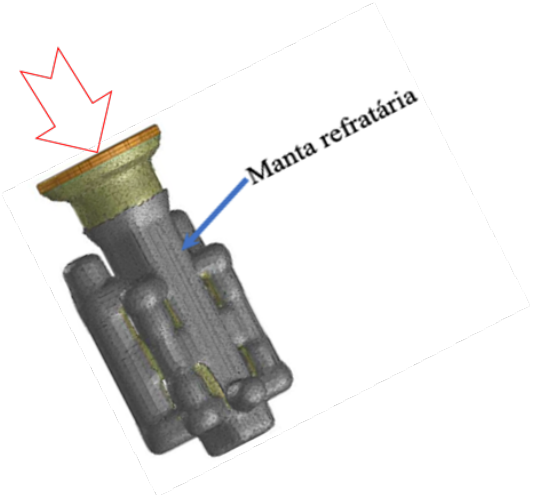


Figura 48. Manta refratária cobrindo a moldação por completo

Ao finalizar as simulações obtivemos os seguintes resultados

i. O tempo necessário para a completa solidificação dos provetes de tração;

ii. O tempo de arrefecimento da moldação em condições normais, até temperatura ambiente;
iii. O tempo de solidificação total;
iv. As curvas de arrefecimento em função do tempo em duas zonas dos provetes de tração;
v. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de microporosidades.

A temperatura de liquidus (T_{liq}) foi 1382 °C e a de solidus (T_{sol}) de 1275 °C, correspondendo a um intervalo de solidificação de 107 °C, conforme a Figura 49.

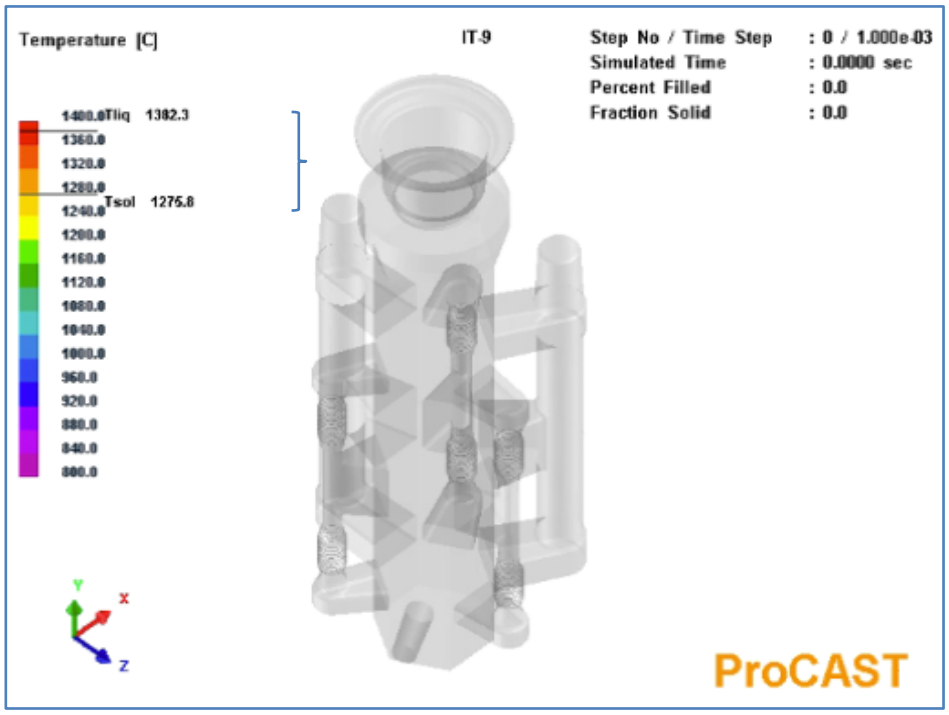


Figura 49. Evolução da temperatura versus tempo

Nas primeiras abordagens da simulação numérica para avaliação da evolução da temperatura versus o tempo de solidificação total, obteve-se um tempo de 23 minutos (1382 s), ao longo das demais simulações este tempo foi reduzido para 18 minutos (1099 segundos) e em seguida para 15 minutos (900 s), em resultado das comparações entre as simulações e os resultados experimentais. No decorrer das iterações, a carapaça (moldação) e os provetes foram preenchidas totalmente ao fim de aproximadamente 7,30 minutos (438 segundos) e não em mais de 15 minutos (900 s), evidenciando as melhorias no processo de simulação, conforme contém a Figura 50.

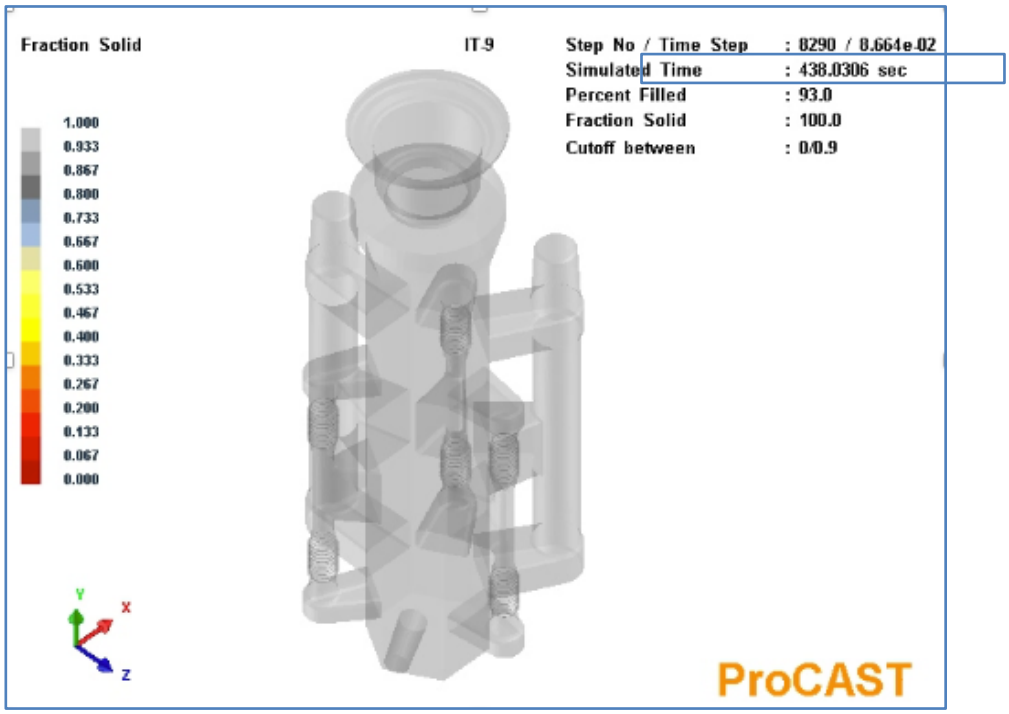


Figura 50. Fração sólida da moldação e dos cinco provetes

Estas informações tornam-se relevantes, para a realização dos enchimentos com indução de campos eletromagnéticos, e regulando a duração de aplicação do campo eletromagnético durante a solidificação. De forma geral, a simulação apresentou resultados satisfatórios, pois o material fundido preencheu, completamente, todas as cavidades da carapaça.

Durante a solidificação, podem surgir defeitos de contração (microrrechupes), que são os defeitos mais frequentes. Os microrrechupes surgem nos pontos quentes dos fundidos, ou seja, nas zonas mais maciças cujo tempo de solidificação é maior. Estas simulações permitiram identificar os pontos quentes do fundido, ou seja, os pontos que demoram mais tempo a solidificar [151]. Estas simulações permitiram identificar os pontos quentes do fundido, ou seja, os pontos que demoram mais tempo a solidificar. A Figura 51, com todos os provetes representados, mostra que as cabeças roscadas dos provetes de tração aparecem com cor amarela, na escala de cores dos pontos quentes, observa-se também o valor de 1382 °C para a temperatura liquidus (T_{liq}) e de 1275 °C para a temperatura do solidus (T_{sol}).

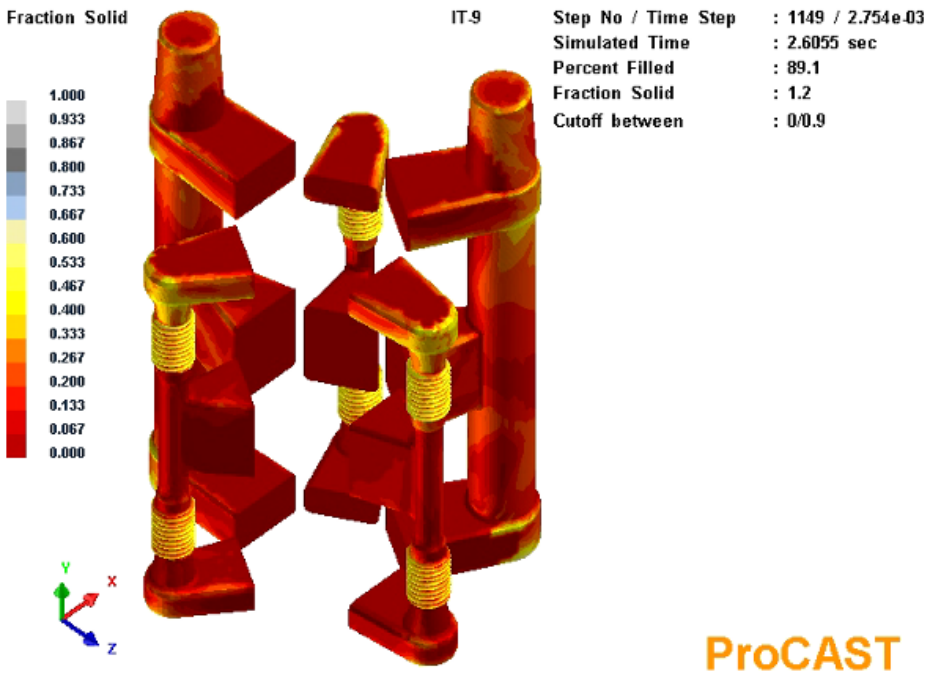


Figura 51. Fração sólida dos provetes com os pontos quentes.

Então, para melhor identificar os pontos quentes, foram realizados dois cortes "y-z" da carapaça (moldação). As Figuras 52 e 53, mostram os provetes de tração e os provetes para a avaliação da microestrutura, respetivamente, identificando as posições com maior incidência da solidificação tardia. Estas zonas, onde a fração sólida é menor, são áreas da peça com maior tendência ao surgimento de defeitos, nomeadamente rechupes ou porosidades.

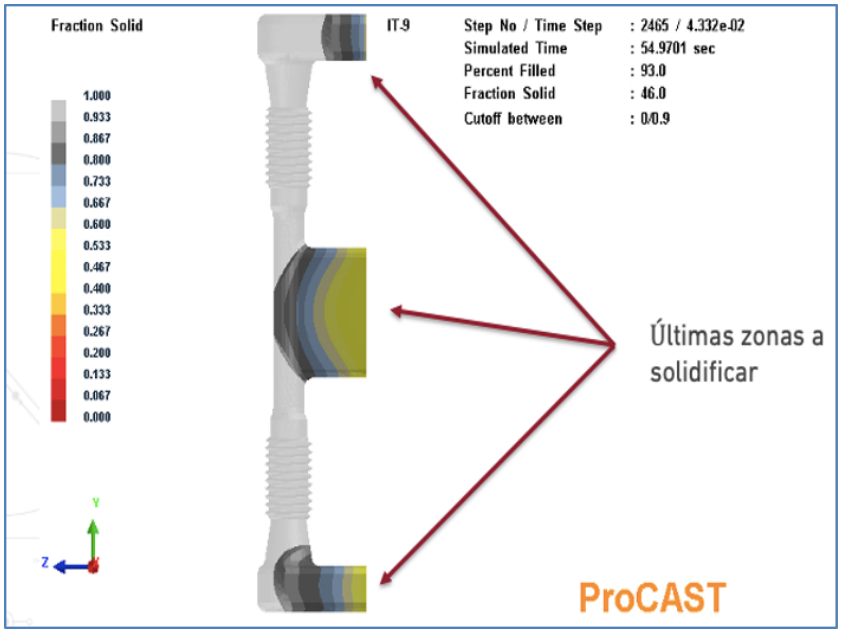


Figura 52. Fração sólida (provetes de tração)

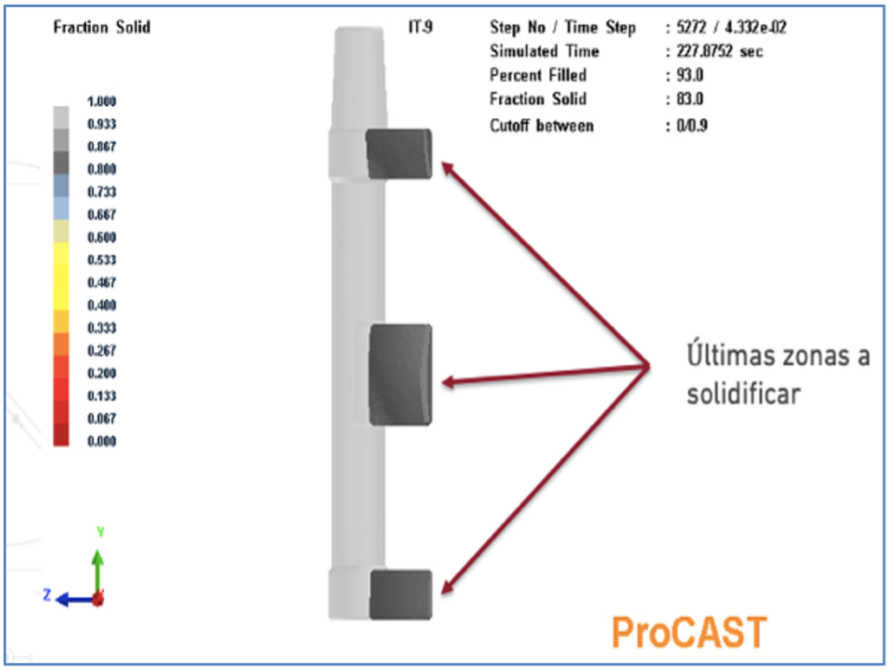


Figura 53. Fração sólida (provetes para ensaios da microestrutura)

A solidificação progride impulsionada pelo gradiente térmico que se estabelece entre o metal e a carapaça (moldação) [152]. Logo, a análise do perfil de temperaturas é realizada a partir da distribuição do gradiente de térmico após o enchimento. No processo de simulação desta liga, foram adicionadas aos parâmetros a temperatura da moldação, de 1050 °C, e da liga, de 1450 °C. Na primeira abordagem foram colocados termopares na moldação, contudo, no último enchimento isso não foi possível, em razão da dificuldade de colocação nas moldações e manuseio no momento de carregar a moldação aquecido no forno.

Na análise dos rechupes, a simulação identificou os pontos com maior probabilidade de ocorrência de microrrechupes. Foi realizada uma avaliação dos resultados da fração de sólidos, com a intenção de encontrar prováveis defeitos no material fundido. Porter et al. [153] discutem que há muitos defeitos de segregação (micro e macro) no enchimento por gravidade, prejudiciais para as propriedades mecânicas. As Figuras 54 a 56 apresentam as zonas com maior probabilidade de ocorrência de rechupes, identificadas na peça com a cor lilás. Localizadas nas zonas central da peça, nos provetes para ensaios de tração e na área dos provetes para a caracterização microestrutural.

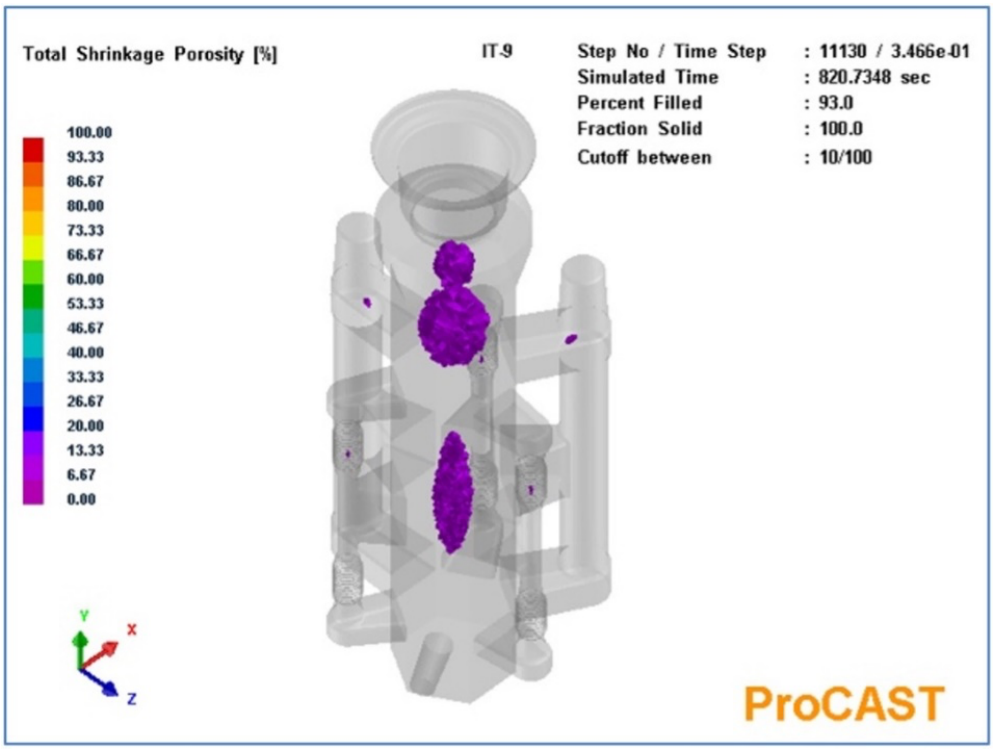


Figura 54. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe. Zona central da peça.

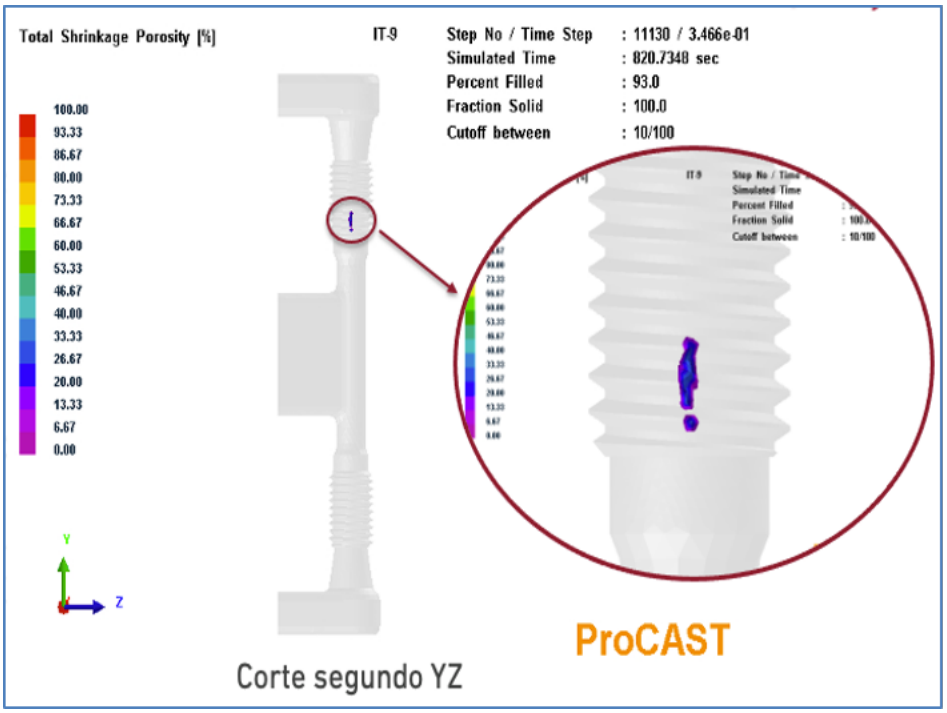


Figura 55. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe nas cabeças dos provetes para ensaios de tração

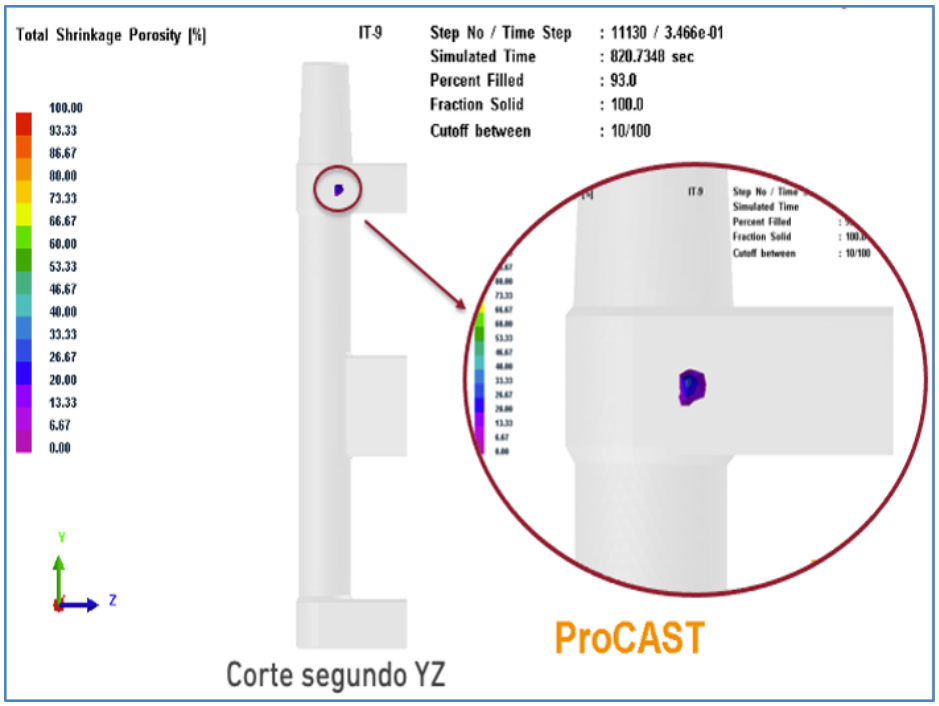


Figura 56. Zonas de maior probabilidade de ocorrência de rechupe nos provetes para a caracterização da microestrutura.

A probabilidade destas ocorrências, podem estar correlacionadas com um pequeno intervalo na solidificação da liga associada a uma elevada contração volumétrica. A percentagem de microrrechupes determinada foi de 26,67 % (centro do cacho) e 13,33 % (na cabeça dos provetes de tração). No sentido de eliminar qualquer defeito deste tipo é necessário garantir a progressão da solidificação no sentido das secções mais finas para as espessas dentro da moldação.

Relativamente ao critério de Niyama et al. [154] as propriedades da moldação cerâmica, assim como a sua espessura (15 mm) foram introduzidos nos parâmetros da simulação. A pesquisa de Niyama [154] é significativa em muitos desses estudos, como mostram as citações frequentes dos seus trabalhos [155–157].

A nível da definição de porosidade é a presença de poros na secção transversal de fundido que mais compromete a resistência do material. Existem dois tipos de porosidade, por gás que fica aprisionado no seio do metal durante a solidificação e porosidade por contração do material durante a solidificação, designadas rechupes.

O critério Niyama foi desenvolvido com o objetivo estimar o desenvolvimento de microporosidades no fundido e também a fração volúmica de rechupes. O critério avançado de Niyama também é conhecido como critério adimensional de Niyama e depende das propriedades do material e da moldação. Tratando o fenômeno de maneira simplificada, Niyama correlacionou a porosidade com os parâmetros térmicos e constatou

que as peças vazadas tinham boas qualidades se o valor da função fosse superior a ao valor limite. Este valor é adimensional, qualitativo e é utilizado para identificar as prováveis formações de rechupes, variando entre 0 e 1. Quanto mais perto do valor zero maior a probabilidade do aparecimento de porosidade. Este critério já é incluído na maioria dos softwares para simular a fundição [112], sendo considerado um padrão na fundição de metais. No entanto, o valor limite depende do material e deve ser determinado para cada tipo de fundido. Embora, tenha sido usado inicialmente em aços, atualmente usa-se também em ligas não ferrosas. Conforme se pode observar nas Figuras 57 e 58, os valores do critério Niyama determinados neste estudo variam entre 1,7 e 3,3 na zona das cabeças dos provetes de tração, zonas com cor lilás na escala de cores. Assim, é provável a ocorrência de porosidades nessas zonas Figura 57 e 58.

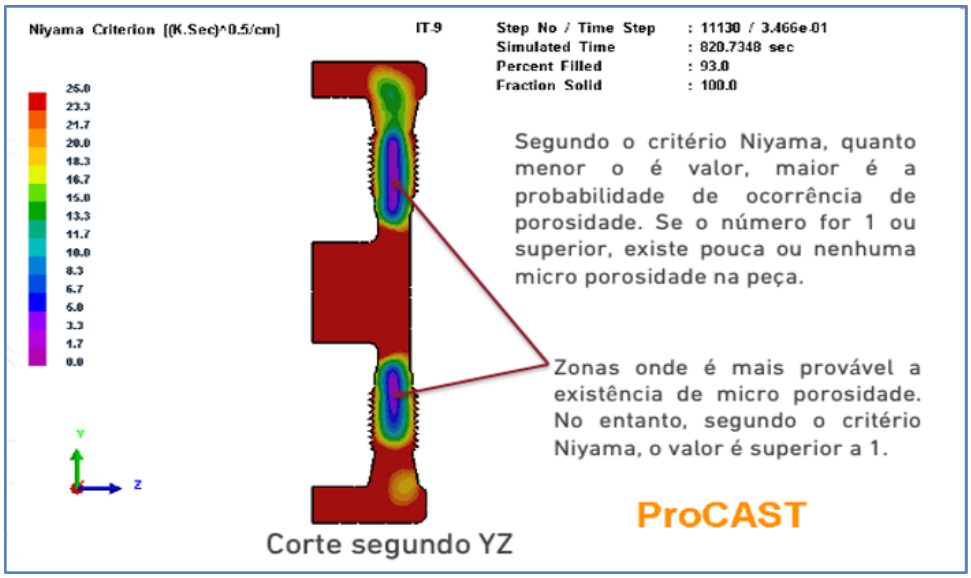


Figura 57. Resultado do critério de Niyama nos provetes de tração.

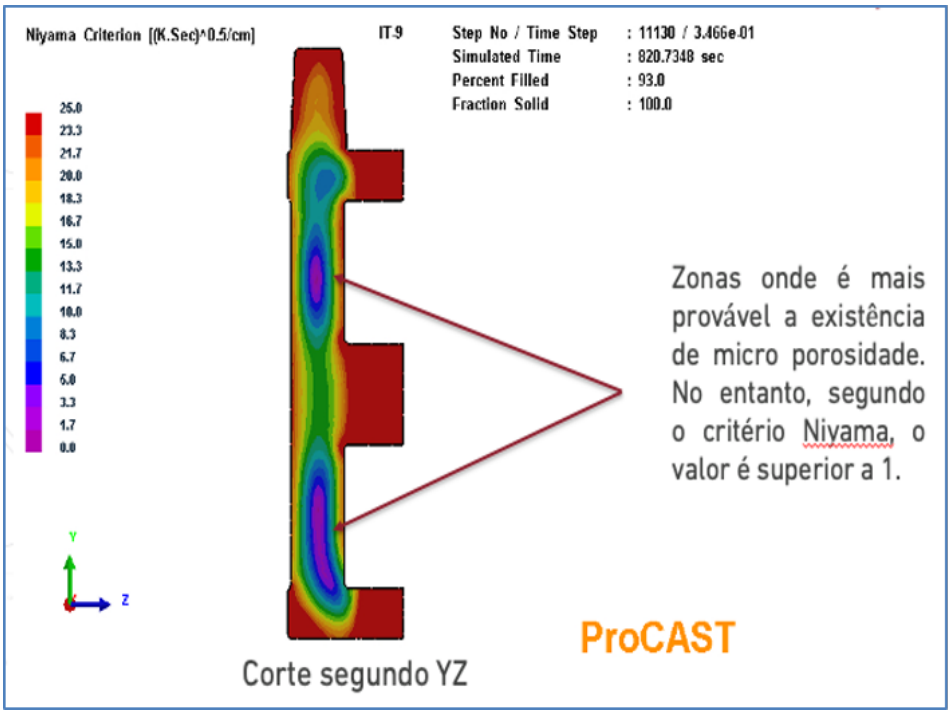


Figura 58. Resultado do critério de Niyama nos provetes para caracterização microestrutural.

A regra do critério Niyama, é quanto menor for o valor, maior é a probabilidade de ocorrência de porosidade na peça.

Contudo, como discutido anteriormente, e diante novas perspetivas de melhorias foi decida a introdução de uma nova moldação com uma geometria diferente, alinhada aos resultados das iterações na simulação numérica vs. os resultados experimentais.

3.3 SIMULAÇÃO COM A NOVA MOLDAÇÃO

Ao correlacionar os resultados da nova simulação com os dados experimentais disponíveis, foi possível perceber que o modelo ora formulado demonstrava uma solução aceitável em termos de precisão (porosidade de contração e curva de arrefecimento). As propriedades térmicas e as condições de térmicas da liga foram alteradas iterativamente até que o modelo numérico desenvolvido se tornasse uma ferramenta viável para esta liga específica quando usada no processo de fundição por *investment casting*.

Para atender a essa necessidade, foi desenvolvido um modelo numérico que considera dados adquiridos em testes *in loco*. Foi estabelecida uma geometria simples para a moldação a ser testada simultaneamente num software de modelos numéricos (ProCAST® versão 16.0.1) e nas instalações do INEGI. Essas moldações de teste foram equipadas com termopares em diferentes zonas da moldação para adquirir informações de temperatura versus tempo. Com esses dados, foi possível melhorar iterativamente o

modelo numérico desenvolvido, combinando simulação e resultados de testes no local. No entanto, foi necessário estudar a influência da liga e das temperaturas iniciais da moldação, das velocidades de enchimento da liga, da espessura da carapaça e do isolamento da manta térmica.

As simulações numéricas (análise de fluxo e solidificação) e os ensaios experimentais foram realizados para comparar os resultados de porosidade devido à contração do metal e variação da temperatura durante o arrefecimento, permitindo a melhoria dos parâmetros de entrada do modelo, tais como propriedades térmicas e parâmetros de fundição. A previsão da porosidade resultante da contração do metal na solidificação foi comparada com os resultados experimentais para entender como o modelo de simulação os representava. A Figura 59 (a-b) contém um desenho esquemático da montagem no SolidWorks® 2021 SP05.1 (Dassault Systèmes, Vélizy, França) de uma peça, incluindo um sistema de gitagem cônico (canal de alimentação) e copo de enchimento do metal.

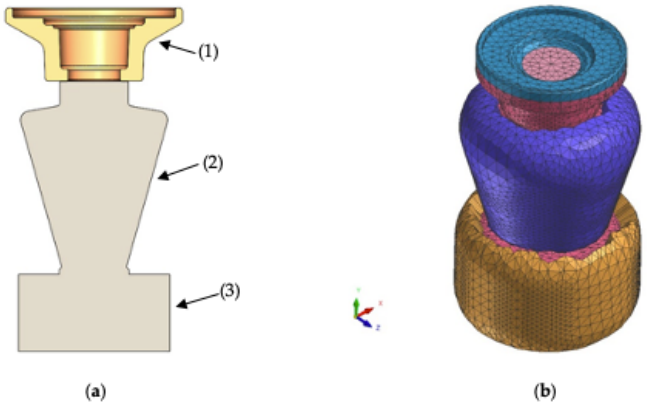


Figura 59. Projeto da carapaça (moldação) de fundição. (a) Vista da seção transversal no SolidWorks® e (b) Distribuição de malha do modelo no software ProCAST®. (1) Bacia para enchimento do metal líquido, (2) sistema de alimentação e (3) Manta de lã.

No software ProCAST®, a simulação inicia-se a distribuição do tamanho da malha especificada na Tabela 10. Essa distribuição do tamanho do elemento gerou um modelo composto por 25042 elementos 2D, 135792 elementos 3D e 48054 nós, como mostra a Figura 59 (b). A densidade de malha escolhida permitiu resultados precisos, otimizando o tempo de processamento.

Tabela 10. Distribuição do tamanho do elemento

Malha tetraédrica para a simulação (mm)	
1- Bacia para enchimento do metal líquido	10
2-Carapaça de cerâmica	6,5
3-Manta de lã	6,5

Parâmetros termofísicos, como a densidade, condutividade térmica, entalpia, viscosidade, temperaturas de solidus e de liquidus usadas na primeira iteração da simulação numérica foram baseados no banco de dados do software ProCAST®. No entanto, para entender melhor a influência do coeficiente de transferência de calor entre carapaça cerâmica (moldação) e a liga, da condutividade e da entalpia da liga ASTM F75 nos resultados, outros valores foram investigados, conforme mostrado nas Figuras 51, 62 e 63.

A variação de densidade, condutividade térmica e entalpia em função da temperatura na faixa de 30 °C a 1700 °C é mostrado nas Figuras 60 a 62. A condutividade térmica aumenta linearmente desde a temperatura ambiente até à temperatura de solidus. Durante a fase de transição solidus-liquidus, a condutividade térmica diminui rapidamente e, para temperaturas superiores à de liquidus, aumenta novamente. Por outro lado, a entalpia aumenta, da temperatura ambiente até 1700 °C.

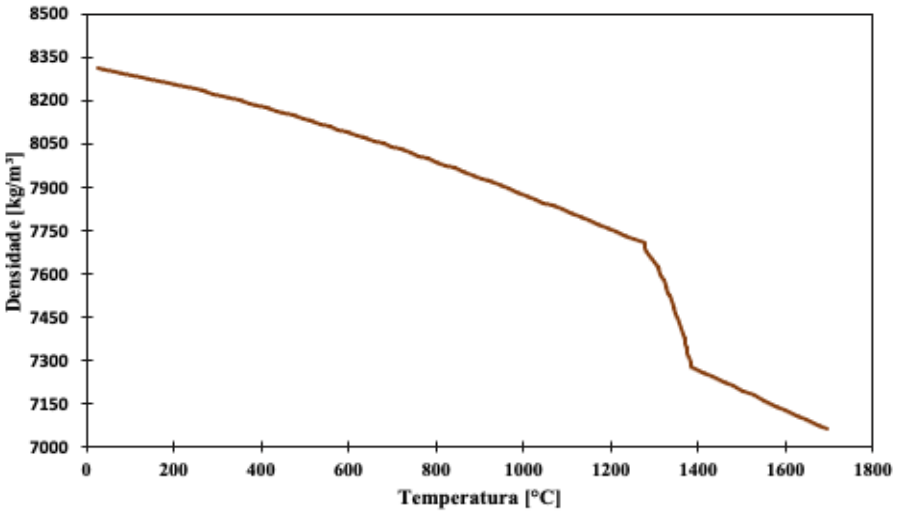


Figura 60. Densidade em função da temperatura.

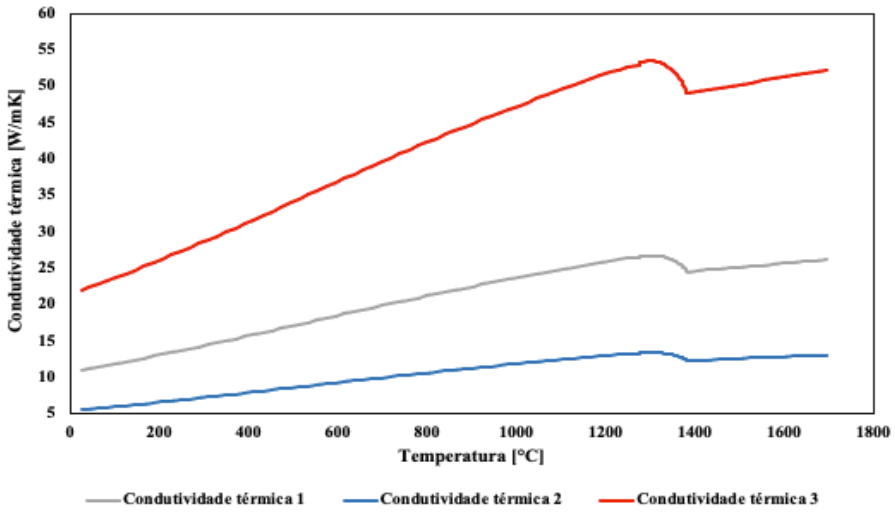


Figura 61. Condutividade térmica em função da temperatura.

A curva da condutividade térmica 1 (Figura 74) é a curva recomendada para fundição por *investment casting* nas simulações pelo software ProCAST®. As outras duas curvas foram criadas para avaliar a influência deste parâmetro nos resultados da simulação. A condutividade térmica da curva 2 é metade da curva 1, e a condutividade térmica da curva 3 é o dobro da curva 1. No software ProCAST® é possível gerar as propriedades térmicas da liga com base em sua composição química e taxa de arrefecimento. As curvas de entalpia 1, 2 e 3 foram gerados com três taxas de arrefecimento diferentes, Figura 63.

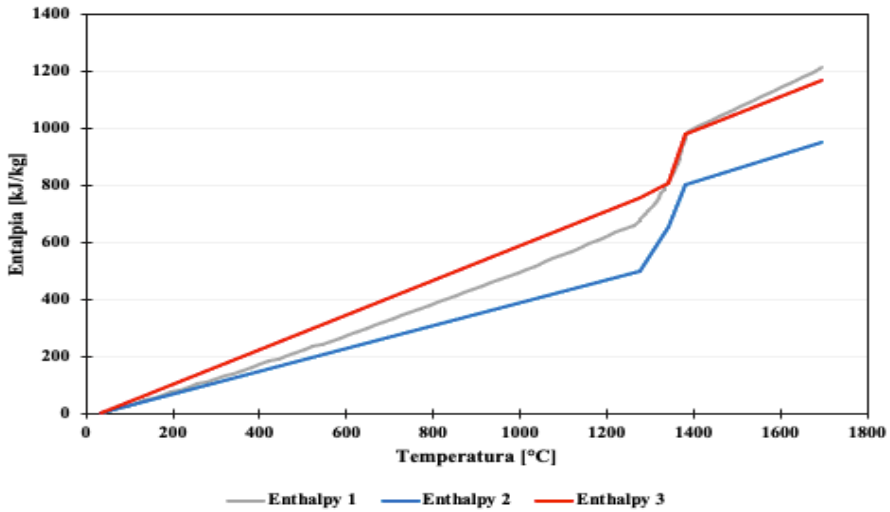


Figura 62. Entalpia em função da temperatura na primeira e na última iteração.

A Figura 63 contém a variação da viscosidade em função da temperatura, onde podemos concluir que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

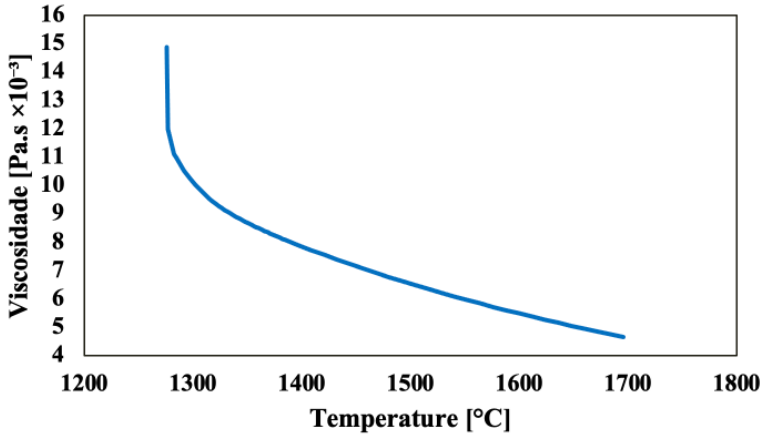


Figura 63. Viscosidade em função da temperatura

A temperatura de solidus da liga ASTM F75 considerada nesta tese foi de 1275 °C e a temperatura liquidus foi de 1382 °C. Esses valores, bem como as curvas de densidade e viscosidade, permanecem inalterados durante as várias iterações. As temperaturas iniciais definidas para o início da simulação (em t = 0 s) foram: 1000 °C para a carapaça cerâmica, copo de enchimento e manta de lã e 1550 °C para a liga.

A interface entre a liga e a carapaça cerâmica é representada por uma variável que depende da temperatura, como mostrado na Figura 64.

O coeficiente de transferência de calor **1** é a curva recomendada para simulações de fundição por *investment casting* pelo software ProCAST®. As outras duas curvas foram criadas para avaliar a influência desse parâmetro nos resultados da simulação. O coeficiente de transferência de calor da curva 2 é metade do da curva 1 e o coeficiente de transferência de calor da curva 3 é o dobro do da curva 1.

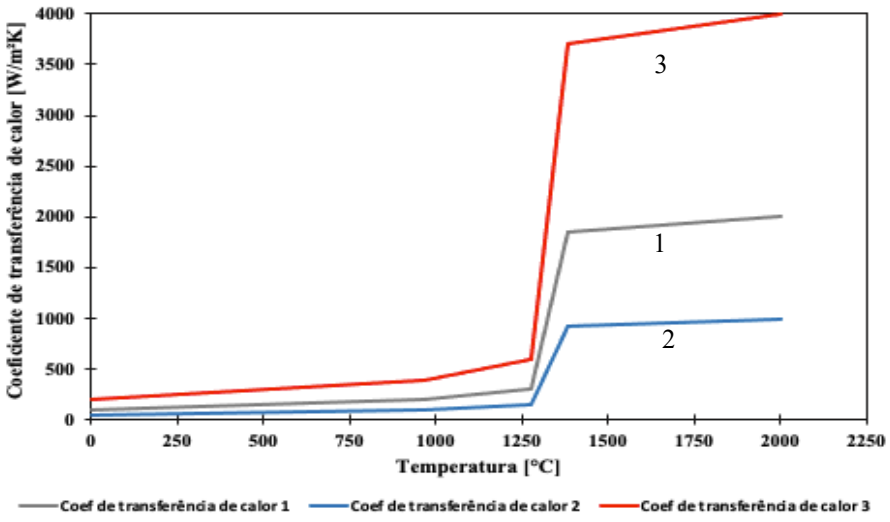


Figura 64. ASTM F75 – Condição da interface da carapaça cerâmica. Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura.

No decorrer deste trabalho, algumas suposições iniciais foram feitas de acordo com os valores recomendados pelo software ProCAST®. No entanto, um conjunto de iterações (Tabela 11) foi estabelecido para avaliar a influência de alguns parâmetros. A escolha desses parâmetros (entalpia, condutividade térmica, coeficiente de transferência de calor e emissividade) foi baseada em experiências e estudos de simulação anteriores. O ponto de partida (iteração 1) foi baseado nas recomendações de software ProCAST® para esse tipo de simulação e as seguintes iterações foram realizadas para avaliar a influência de cada parâmetro.

Tabela 11. Conjunto de iterações para avaliar a influência da entalpia, condutividade térmica, coeficiente de transferência de calor e parâmetros de emissividade.

Número da Iteração	Curva de entalpia	Curva de condutividade térmica	Curva de coeficiente de transferência de calor	Emissividade
IT1	Curva 1 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT2	Curva 2 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT3	Curva 2 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT4	Curva 2 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT5	Curva 1 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT6	Curva 2 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT7	Curva 2 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,9
IT8	Curva 1 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,7
IT9	Curva 1 (Figura 62)	Curva 1 (Figura 61)	Curva 1 (Figura 64)	0,5

A Figura 62 mostra a influência da curva de entalpia na velocidade de arrefecimento da liga e da manta de lã. Pode-se observar que na iteração 3, a solidificação é mais rápida (aproximadamente 700 s) quando comparada com as iterações 1 e 2, uma vez que a variação de energia durante a solidificação é menor. Também se pode concluir que com um valor de entalpia menor (por exemplo, curva de entalpia 1 vs. curva de entalpia 2), para a mesma quantidade de massa e energia perdida, a diminuição de temperatura é maior com um valor de entalpia menor, que é o caso da iteração 2.

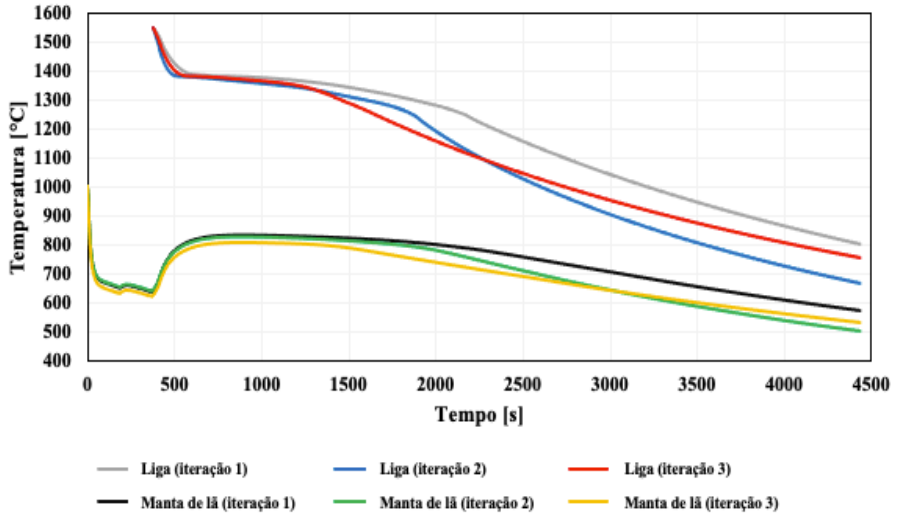


Figura 65. Avaliação da influência da entalpia nos resultados da temperatura da liga e da lã.

A Figura 66 contém o efeito da curva de condutividade térmica no comportamento de arrefecimento da liga e da manta de lã. É possível, também, inferir que, com o aumento da condutividade (iteração 5), a velocidade de arrefecimento da liga e da manta de lã são maiores.

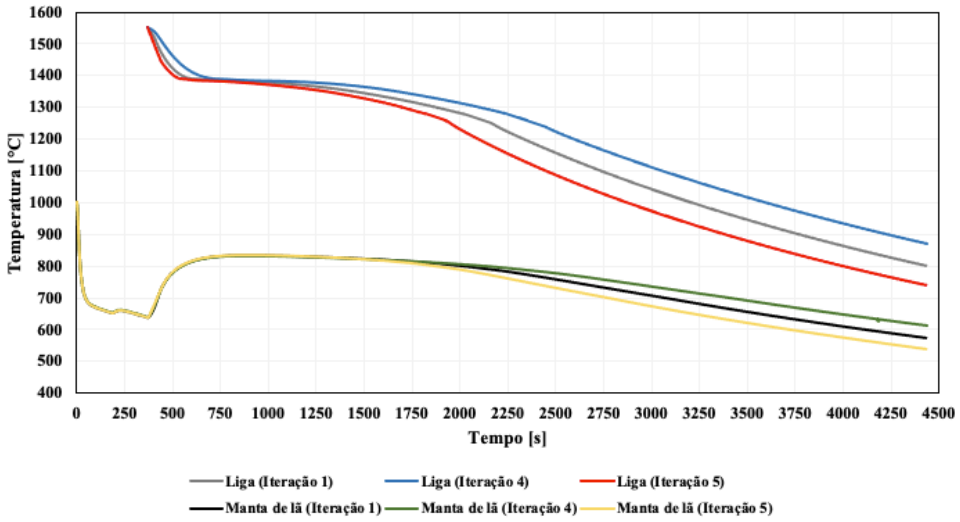


Figura 66. Avaliação da influência da condutividade térmica nos resultados de temperatura da liga e da manta de lã.

A Figura 67 mostra o efeito da curva do coeficiente de transferência de calor no arrefecimento da liga e da manta de lã. Fica claro que com o aumento do coeficiente de transferência de calor, o arrefecimento tanto da liga quanto da manta de lã é maior, como esperado. No entanto, esse comportamento só é observado para temperaturas abaixo da temperatura de solidificação.

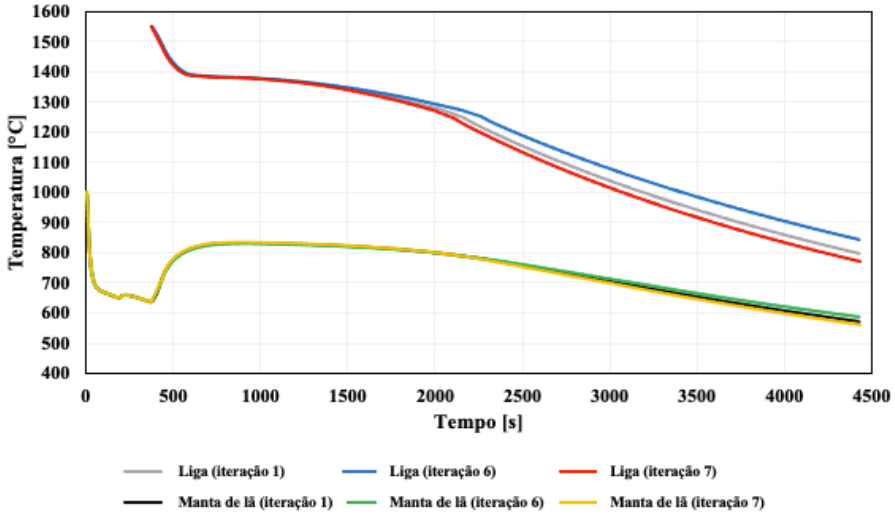


Figura 67. Avaliação da influência do coeficiente de transferência de calor nos resultados da temperatura da liga e da lã.

Por outro lado, como mostra a Figura 68, o valor da emissividade não tem influência na velocidade de arrefecimento da liga e da manta de lã.

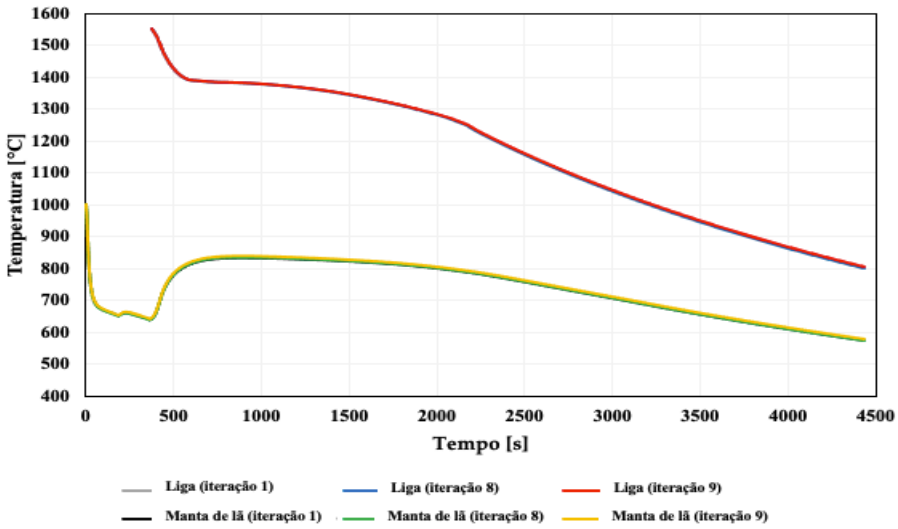


Figura 68. Avaliação da influência da emissividade na velocidade de arrefecimento da liga e da manta de lã.

Observamos, na Figura 69, um padrão de ocorrência de rechupes na zona central da peça em todas as iterações. Em contraste, as iterações 3 e 7 preveem que há uma probabilidade de formação de rechupes no topo do sistema de alimentação. Já na iteração 4 há uma pequena probabilidade de formação de rechupes no topo do sistema de bloqueio. Também é importante mencionar que a iteração 2 é a única que não prevê a formação de rechupes na zona de transição entre o sistema de bloqueio e a peça. Esses resultados são

consequência das propriedades térmicas da liga ASTM F75 e do coeficiente de transferência de calor entre a liga e a moldação cerâmica.

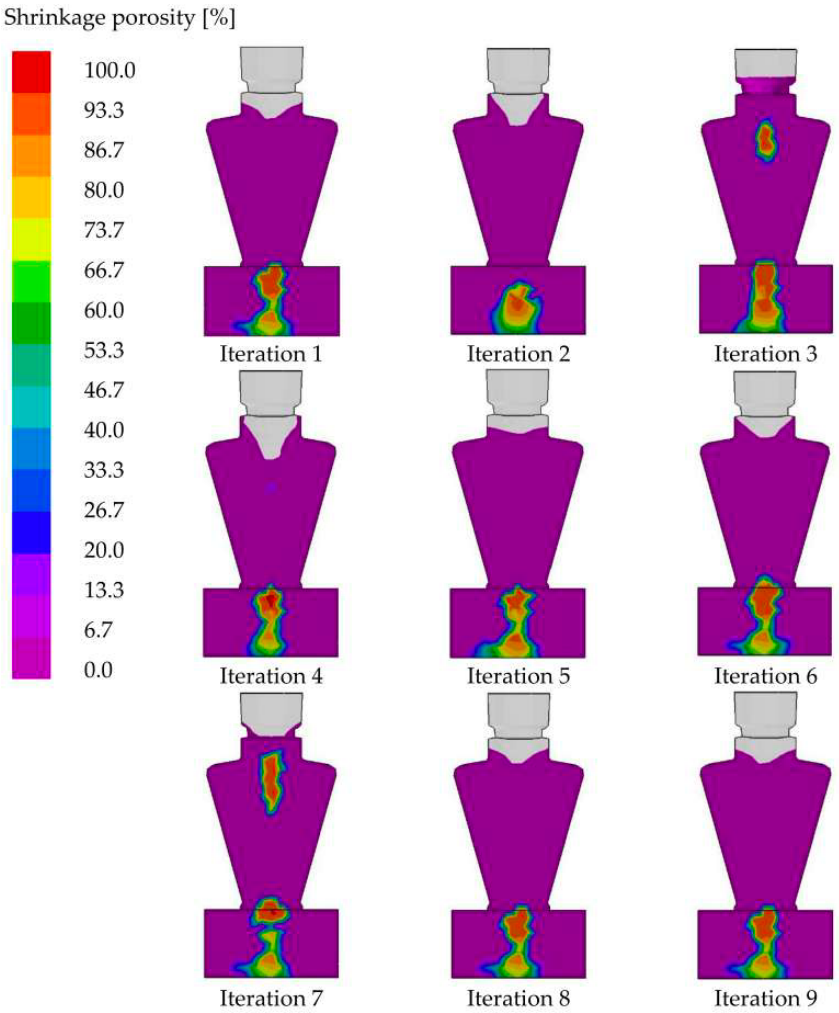


Figura 69. Previsão de porosidade de retração para o sistema de bloqueio e parte para a iteração 1 a 9.

Com base nos resultados discutidos anteriormente, todas as curvas foram comparadas com os resultados experimentais para avaliar se alguma delas representava o comportamento do material. Como é mostrado na Figura 70, a evolução da temperatura na simulação numérica (iteração 3) e ensaio experimental demonstram que evolução é semelhante as tendências de temperatura são semelhantes, revelando uma boa correlação entre o modelo numérico e o ensaio experimental.

Inicialmente, a temperatura lida nos termopares aumenta, pois corresponde ao momento em que são aplicados nas posições previamente especificadas, estando em contato com superfícies quentes. A queda de temperatura entre 75 e 370 s corresponde ao tempo necessário para fazer vácuo no forno de indução e fusão. É importante

mencionar que o calor indutivo afeta apenas a carga da liga. Após a fusão, o metal é vazado para dentro da carapaça cerâmica (moldação) por efeito da gravidade, aumentando a temperatura de leitura dos termopares. Por fim, as temperaturas diminuem, o que corresponde ao arrefecimento da liga e da carapaça cerâmica (moldação).

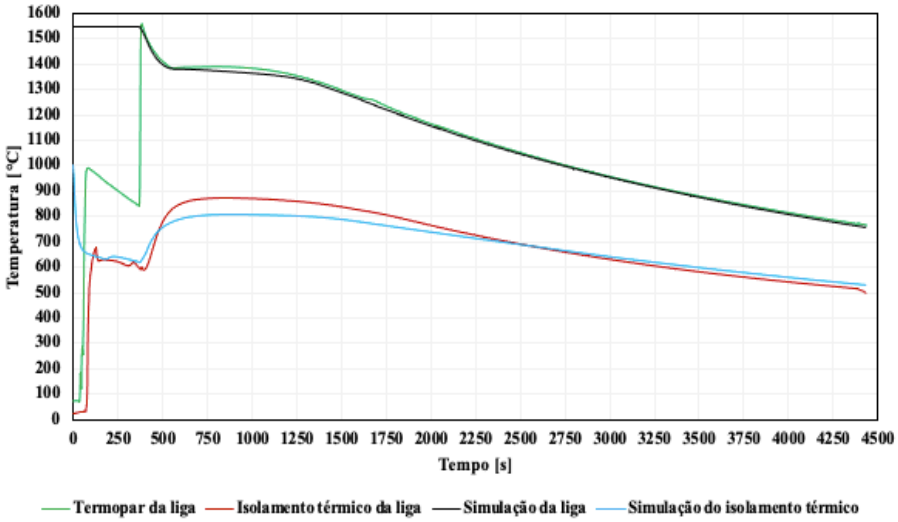


Figura 70. Evolução da temperatura na parte fundida e na camada de isolamento, obtido de ensaios experimentais e simulação.

Para explicar por que a formação de rechupes é observada no centro do sistema de bloqueio e da peça, foi analisado o processo de solidificação. É visto na Figura 71 (a) que após 125 s (cerca de 2 min) do início do enchimento, tanto a peça quanto o sistema de alimentação ainda estão líquidos. A Figura 71 (b, c) mostra que o processo de solidificação começa das superfícies externas para o centro da moldação após 360 s (6 min); na Figura 71 (c) pode observar-se que o centro da peça está líquido enquanto o sistema de bloqueio já solidificou na Figura 71 (d). A Figura 71 (e, f) confirma que o sistema é o primeiro a solidificar.

Este caminho de solidificação mostra que a possibilidade de formação de rechupes no centro do sistema de bloqueio é altamente provável, como visto na iteração 3 da Figura 69.

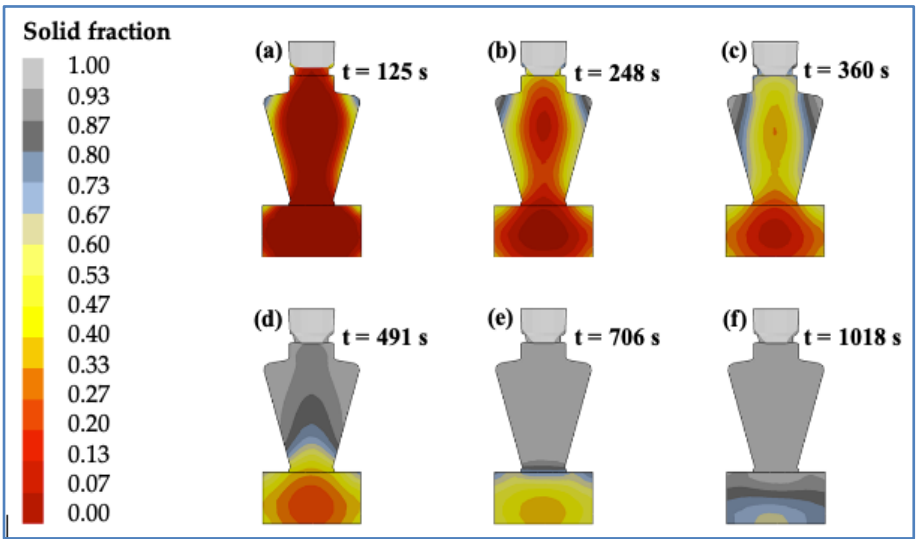


Figura 71. Processo de solidificação da peça fundida (vista da secção transversal). (a) 125 s; (b) 248 s; (c) 360 s; (d) 491 s; (e) 706 s; (f) 1018 s.

3.4 VALIDAÇÃO DO MODELO NUMÉRICO

Após as análises do processo de fusão do material e das iterações com o uso da simulação numérica, foi possível combinar informações numéricas com resultados experimentais, controlando as propriedades térmicas da liga Co-Cr-Mo, a interface entre os volumes, bem como os parâmetros do modelo numérico.

Para validar este modelo numérico, foi necessário analisar e comparar os resultados da formação de rechupes da iteração 3 (Figura 69) com os resultados experimentais. A seção transversal do sistema de bloqueio e peça fundida para os quatro ensaios experimentais realizados, Figuras 72 e 73, confirmam os resultados da simulação. É importante referir que a simulação numérica prevê a probabilidade (%) de ocorrência de rechupes, o que significa que é possível obter resultados ligeiramente diferentes quanto à localização e tamanho desses defeitos.

Neste caso os resultados da simulação mostram que a última zona a solidificar da moldação é a parte que fica no centro e na base, e, portanto, são zonas onde a probabilidade de ocorrer porosidades é elevada, pois são as últimas zonas a solidificar. Tal como podemos ver nas Figuras 72 e 73 (corte das peças vazadas) os resultados experimentais confirmam os resultados da simulação numérica, mostrando uma grande quantidade de porosidades na zona da base da moldação. Os provetes para os ensaios de tração foram retirados nesta zona da peça, e consequente com amostras contendo rechupes e porosidades.

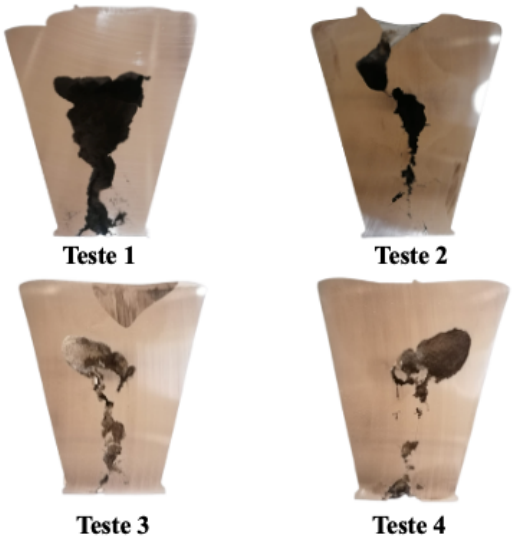


Figura 72. Inspeção visual do sistema de bloqueio, testes 1 a 4 (corte transversal).

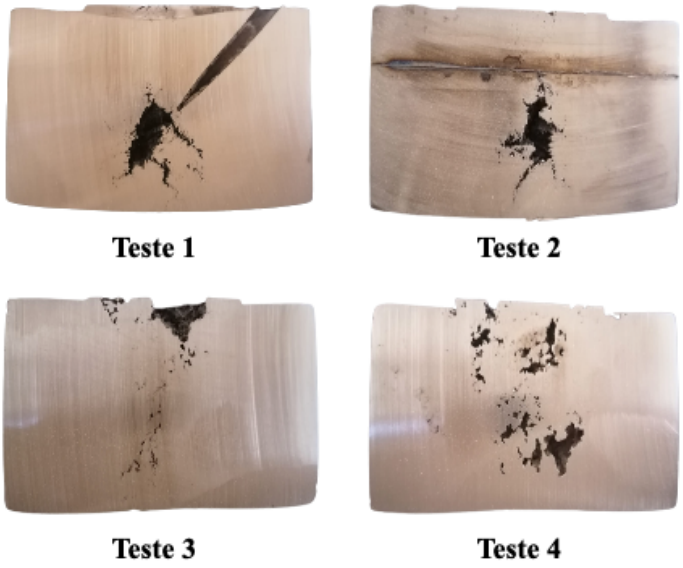


Figura 73. Inspeção visual da peça, prova 1 a 4 (corte transversal).

Aplicando as condições otimizadas (iteração 3) ao modelo numérico das próteses de quadril, foi possível obter os resultados da Figura 74, que mostram o processo de solidificação das próteses de quadril fundidas. É observado na Figura 74 (a) que após 8 s do processo de enchimento, ambas as partes e o sistema de bloqueio ainda estão líquidos. A Figura 74 (b, c) ilustra que o caminho de solidificação começa de baixo para cima da parte da prótese, em direção ao sistema de bloqueio e que após 341 s (Figura 74 (d) o centro do sistema de bloqueio ainda é líquido, pelo que as próteses de quadril já são sólidas. A Figura 74 (e, f) contém um desenho esquemático da parte inferior do sistema de bloqueio é a última zona a solidificar. A Figura 75 mostra que a probabilidade da ocorrência de porosidade, oriunda da contração do metal durante a solidificação, é

elevada no centro do sistema de bloqueio, conforme previsto pelo caminho de solidificação da Figura 74.

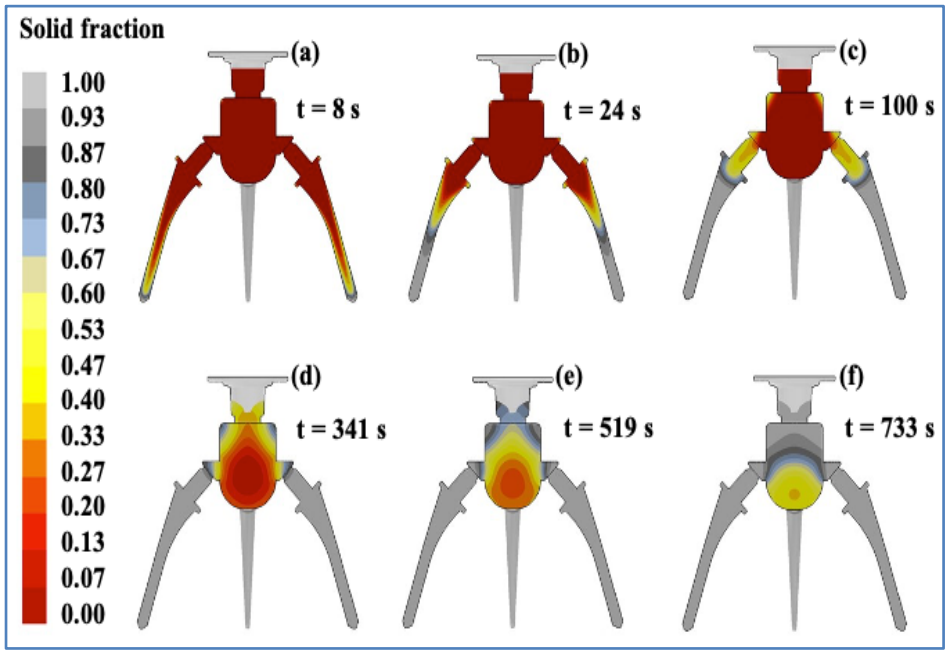


Figura 74. Processo de solidificação do modelo de prótese de quadril (corte transversal). (a) 8 s; (b) 24 s; (c) 100 s; (d) 341 s; (e) 519 s; (f) 733 s.

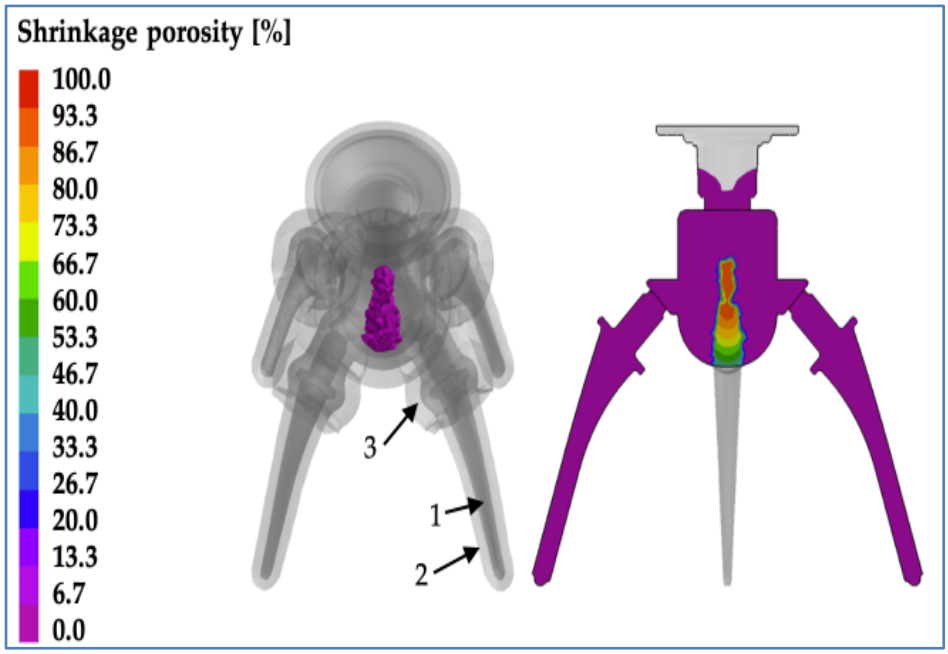


Figura 75. Previsão de porosidade por contração em próteses de quadril com uso do software ProCAST®. (a) Vista isométrica e (b) Vista da seção transversal no plano XY. (1) Prótese do quadril, (2) carapaça cerâmica e (3) manata de lã.

Neste caso específico, para comparar os resultados experimentais com os da simulação numérica, foram realizados dois ensaios de enchimento da moldação, obtendo-se resultados semelhantes em ambos os ensaios. Em seguida, as próteses de quadril foram separadas do sistema bloqueio, e ambas foram seccionadas e polidas conforme mostra a Figura 76. Não foi possível analisar um corte inteiro da prótese de quadril devido à alta tenacidade e limitações do equipamento de corte (pequeno tamanho da amostra), o que torna o corte de precisão uma tarefa difícil. No entanto, a zona crítica (última zona a solidificar) foi analisada conforme observado na Figura 76 (a-b). Foi observado um rechupe de dimensões significativas no centro do sistema de bloqueio, Figura 76 (a), conforme previsto pelo modelo numérico ProCAST®. Contudo, não há porosidade de contração nas próteses de quadril, Figura 76 (b).

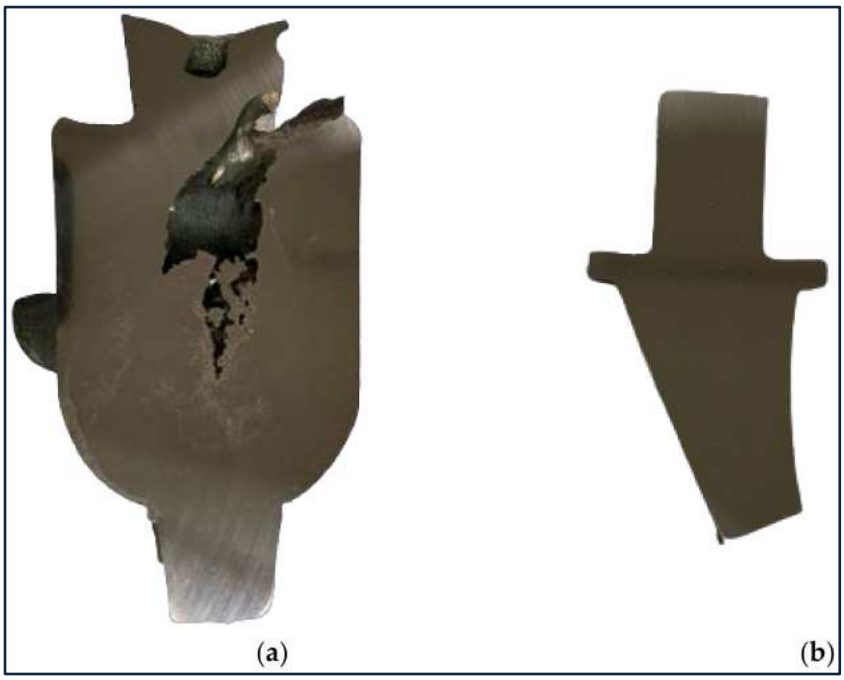


Figura 76. Porosidade por contração no modelo de prótese de quadril. (a) sistema de bloqueio e (b) vista transversal da prótese de quadril.

Foram utilizadas duas moldações e realizadas simulações e testes experimentais em ambas. Contudo, a primeira moldação não obteve bons resultados em relação aos defeitos encontrados e localização dos mesmos. Diferentemente da segunda moldação, conforme descrito acima. Importante observar que a segunda moldação tem uma geometria simples, onde a concentração dos defeitos são no centro do cacho, impedindo a formação de defeitos nas outras partes da moldação. Neste estudo não foram feitas análises nas próteses, somente até a área de formação dos defeitos na área central da moldação.

No decorrer da simulação, foram realizadas análises de enchimento da moldação e a solidificação para a liga Co-Cr-Mo, usando o software de simulação ProCAST®. Ensaios experimentais foram realizados para comparar resultados numéricos e experimentais para validação do estudo o que foi concluído.

Neste sentido, foi possível combinar informações numéricas com resultados experimentais controlando as propriedades térmicas da liga Co-Cr-Mo, a interface entre os volumes, bem como condições de calor do modelo numérico.

Adicionalmente, como demonstrado, a curva de entalpia desempenha um papel muito importante na previsão da porosidade por contração, microrrechupes, inclusões, turbulência e o comportamento da temperatura [158]. Com um valor de entalpia menor, para a mesma quantidade de massa e energia perdida, e a queda da temperatura é maior. Os coeficientes de transferência de calor entre a liga e o revestimento cerâmico afetam apenas o metal no comportamento de resfriamento, abaixo da temperatura solidus. Portanto, com um aumento na condutividade, o nível de resfriamento da liga e da manta de lã é maior, provando que a condutividade térmica influência os resultados da simulação numérica. Normalmente, os dados mais significativos relativos à simulação de fundição incluem as propriedades do material e parâmetros de fundição [113]. Softwares de simulação são comumente usados como ferramenta auxiliar para o projeto e melhoria do processo de fundição, com provável mudança da estrutura, reduzindo custos e tempo de colocação no mercado [159, 160].

Logo, é possível desenvolver um modelo que possa prever defeitos de porosidade de retração em peças fundidas com geometrias diferentes. Além disso, melhorar as propriedades térmicas da liga.

4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA (ENSAIOS DE TRAÇÃO, MICRODUREZA E NANOINDENTAÇÃO)

Neste capítulo serão discutidos dos resultados da caracterização microestrutural e mecânica da liga de Co-Cr-Mo fundida por investment casting com agitação eletromagnética. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas a microscopia ótica (M.O.), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), tendo acoplados sistemas de espectrometria por dispersão de energias de raios X (EDS) e de difração de eletrões retrodifundidos (EBSD). Os resultados da caracterização das propriedades mecânicas por meio dos ensaios de tração e de dureza são também apresentados neste capítulo e relacionados com os resultados da caracterização microestrutural.

Os resultados demostram que o uso da agitação eletromagnética durante a solidificação conduz ao refinamento dos grãos, ao aumento da resistência mecânica e da dureza da liga.

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Existem diferenças entre as a composição química, microestrutura e propriedades das ligas com matriz de cobalto (Stellite, Triballoy, Haynes, Arcam, entre outras) uma destas propriedades é a resistência ao desgaste que está diretamente ligada ao teor de carbono da liga e, consequentemente, à fração volúmica de carbonetos. Uma liga Stellite 3 P/M, com um teor em carbono de 2,4%, contém cerca de 30 % em peso de carbonetos do tipo M_7C_3 e M_6C. Já uma liga Stellite 6, com 1% de carbono, tem cerca de 13 % em volume de carbonetos [120]. O tipo e quantidade de carbonetos, assim como o seu tamanho e morfologia têm um elevado impacto na resistência ao desgaste [30]. Os carbonetos mais comuns são do tipo M_7C_3, porém, quando diminuímos o teor de carbono, a liga irá apresentar maior abundância dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ [30]. De forma análoga, verificamos que na liga estudada nesta investigação, com um o teor em carbono de aproximadamente 0,2 %, os carbonetos mais frequentes são do tipo $M_{23}C_6$. O crómio é o elemento de liga em maior concentração nesta liga, aproximadamente 29,9 %, e tem uma elevada afinidade para o carbono, assim, a maioria dos carbonetos desta liga são ricos em crómio. Resultados similares são reportados na bibliografia por pesquisadores como Davis [30], Patel [161] e Zhang [162], que afirmam que os carbonetos mais

abundantes em ligas de matriz de cobalto com baixos teores de carbono são do tipo $Cr_{23}C_6$.

A microestrutura da liga é definida no decorrer do processo e solidificação e arrefecimento [49, 163, 164]. Neste processo ocorre a precipitação de fases secundárias em consequência da diminuição da solubilidade dos elementos de liga, nomeadamente carbonetos [164, 165]. A microestrutura da liga Co-Cr-Mo produzida por fundição de precisão, com e sem agitação eletromagnética, foi caracterizada por microscopia óptica (M.O.) e por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) associada à espectroscopia de dispersão de energia de raios X (EDS). Conforme a literatura, as ligas de Co-Cr-Mo normalmente apresentam microestruturas dendríticas, e estas dendrites são ricas em cobalto, além dos carbonetos do tipo M_7C_3, M_6C e $M_{23}C_6$, que precipitam nas regiões interdendríticas e nas fronteiras de grão. A Figura 77, contém duas imagens de microscopia ótica da microestrutura da amostra vazada sem EMS, onde é possível observar: Figura 77 (a) uma estrutura muito fina constituída de dendrites da fase rica em cobalto-CFC e fases secundárias nas zonas interdendríticas e fronteiras de grão; Na Figura 77 (b) observam-se partículas com contornos arredondados sugerindo a presença de carbonetos. O crescimento da estrutura dendrítica ocorre ao longo da interface sólido / líquido, perpendicularmente, na direção de extração do calor durante a solidificação. No decorrer deste processo, os elementos de liga, crómio, molibdénio e carbono são segregados para as regiões interdendríticas. Os carbonetos, precipitaram ao longo das fronteiras de grãos e nos espaçamentos interdendríticos. Porém não foi possível medir o espaçamento entre os braços secundários das dendrites, pois estes não estão bem definidos nas imagens de microscopia ótica. Estas amostras foram analisadas após o ataque químico, conforme descrito na Tabela 6.

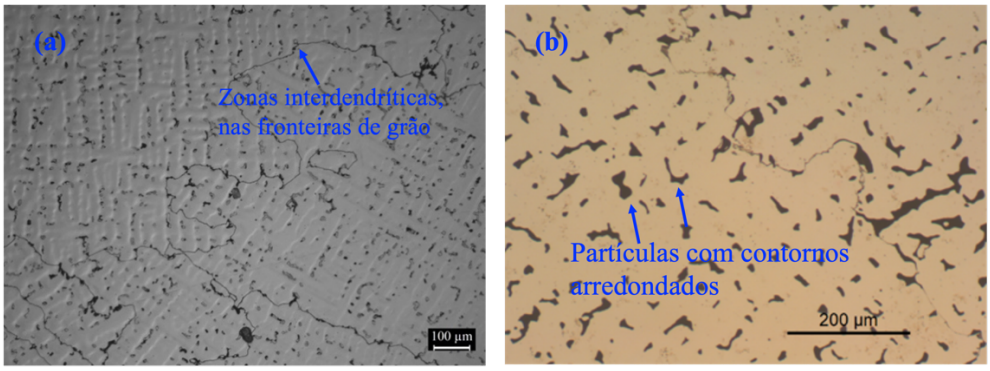


Figura 77. Micrografias obtidas neste estudo. (a) e (b) M.O. das microestruturas da liga Co-Cr-Mo

Na Figura 79 podemos observar a macroestruturas de amostras vazadas com e sem utilização de agitação eletromagnética durante a solidificação. Todas as amostras foram atacadas com a solução química de ataque duplo – [(1ª) Etapa: ataque eletrolítico – 2% ácido crómico (VI) + 98% H_2O com 3V; (2ª) Etapa: por imersão em uma solução contendo uma parte de (20% $KMnO_4$ + 80% H_2O) e uma parte e (8% NaOH + 92% H_2O) para revelar os grãos. O tamanho de grão foi determinado com o auxílio de lupa e a contagem manual dos grãos utilizando o software ImageJ®. A medição do tamanho de grão foi determinada com o auxílio de uma lupa e a contagem manual dos grãos foi efetuada utilizando o software ImageJ®. As fronteiras de grão foram delineadas com auxílio do software, como se mostra na Figura 78 a amarelo, de seguida foi medida a área de cada grão e o respetivo tamanho de grão. O fraco contraste das imagens não permitiu observar e delinear todas as fronteiras de grão e, por essa razão, o número de grãos contabilizado foi limitado. Foram contados 8 grãos na amostra sem EMS, 73 grãos na amostra de 15 HZ, 85 na amostra com 75 Hz e 88 na amostra de 150 Hz. O reduzido número de grãos não permitiu utilizar uma norma para a determinação do tamanho de grão e foi, em parte, responsável pelo elevado desvio padrão.

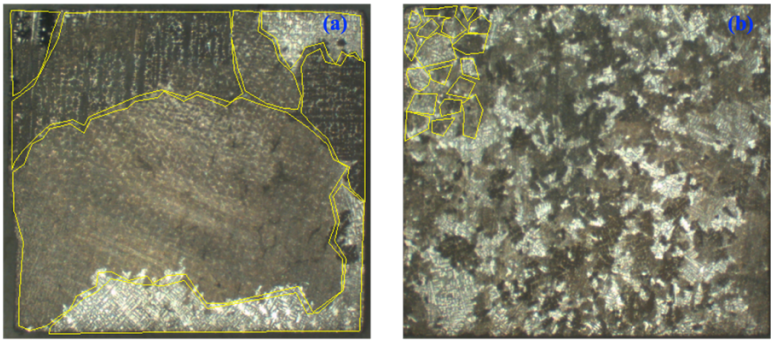


Figura 78. Amostras obtidas com lupa: (a) amostra sem EMS e (b) amostra com 75 Hz.

A análise destas imagens evidencia, de forma clara, a redução do tamanho de grão obtida nas amostras que solidificam utilizando agitação eletromagnética. Como se pode constatar consultando a Tabela 12 e observando o gráfico da Figura 80, as amostras vazadas com EMS apresentam uma redução considerável do tamanho de grão médio, comparativamente com a amostra vazada sem EMS, de 5,51 mm para tamanhos inferiores a 1 mm.

A redução do tamanho de grãos nas peças produzidas por fundição, sem processos de refinação adicionais (inoculantes), torna-se um desafio constante para as indústrias, assim como, para os pesquisadores. No caso da liga Co-Cr-Mo ASTM F75-18, o tamanho

de grão das peças fundidas é grosseiro. Nesta investigação, em particular as peças vazadas sem o uso da EMS, apresentaram grãos com tamanhos de 5,51 ± 1,91 mm. A utilização da agitação eletromagnética permitiu obter uma redução considerável do tamanho de grão: Apresentando os valores de 0,93 ± 0,67 (15 Hz), 0,79 ± 0,54 (75 Hz) e 0,84 ± 0,57 (150 Hz).

Foram capturadas 600 fotomicrografias com microscópio óptico, correspondendo a 50 imagens de 12 amostras distintas, para a determinação da fração volúmica de partículas de segunda fase, via software Leica. O módulo Leica *Application Suite* X (LAS X) permite a análise e fases de componentes de microestruturas. Foi assim possível determinar a fração volúmica dos carbonetos, das partículas escuras arredondadas na microestrutura. Esses resultados são apresentados na Tabela 12, em conjunto com os valores do tamanho de médio grão.

Nas imagens de M.O. a Figura 81 (a), mostra a microestrutura da amostra vazada sem ação da agitação eletromagnética, apresentando uma estrutura lamelar na região interdendrítica ao redor dos carbonetos. A Figura 81 (b) mostra a microestrutura da amostra vazada com EMS na frequência de 15 Hz, nesta imagem pode ser observado o mesmo constituinte lamelar e as demais fases. A Figura 81 (c) mostra a microestrutura da amostra vazada com SEM na frequência de 150 Hz, esta amostra é a que apresenta a fração volúmica de carbonetos mais elevada, 8,38 %. Ainda nesta imagem podemos ver carbonetos dentro dos limites de grão.

Autores como Davis [166], Patel at al. [167, 168] e Zhang at al. [168] afirmam que os carbonetos mais prevalentes em ligas de cobalto crómio com baixo teor em carbono de cobalto são do tipo $Cr_{23}C_6$, e que este elemento, quando em grandes quantidades, participa ativamente na sua formação.

Tabela 12. Frequência EMS, fração volúmica dos carbonetos e tamanho médio de grão.

Frequência do EMS	Fração volúmica (%) ± (D.P.)	Tamanho médio grão (mm) ±(D.P.)
Sem frequência	6,86±0,51	5,51 ± 1,91
15 Hz	6,53±0,82	0,93 ± 0,67
75 Hz	5,50±0,50	0,79 ± 0,54
150 Hz	8,38±0,56	0,84 ± 0,57

O mecanismo que leva à alteração da fração volúmica dos precipitados nesta liga é a concentração de crómio. Podendo aumentar a resistência à corrosão e à oxidação, além de agir como formador de carbonetos (a maioria dos carbonetos é rica em cromo) [166].

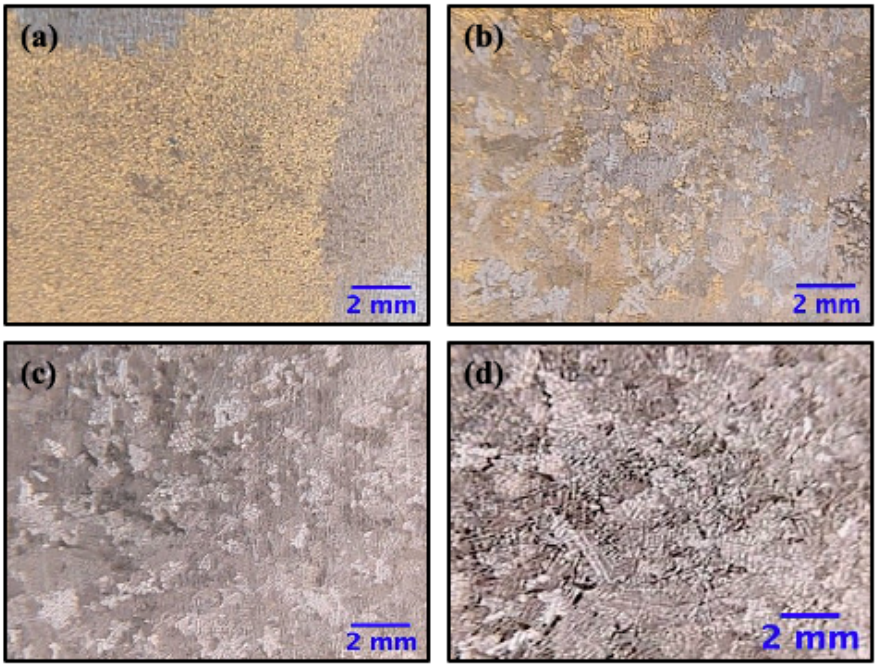


Figura 79. Macroestrutura da liga Co-Cr-Mo com diferentes frequências, obtidas por lupa (a) 0 Hz, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz.

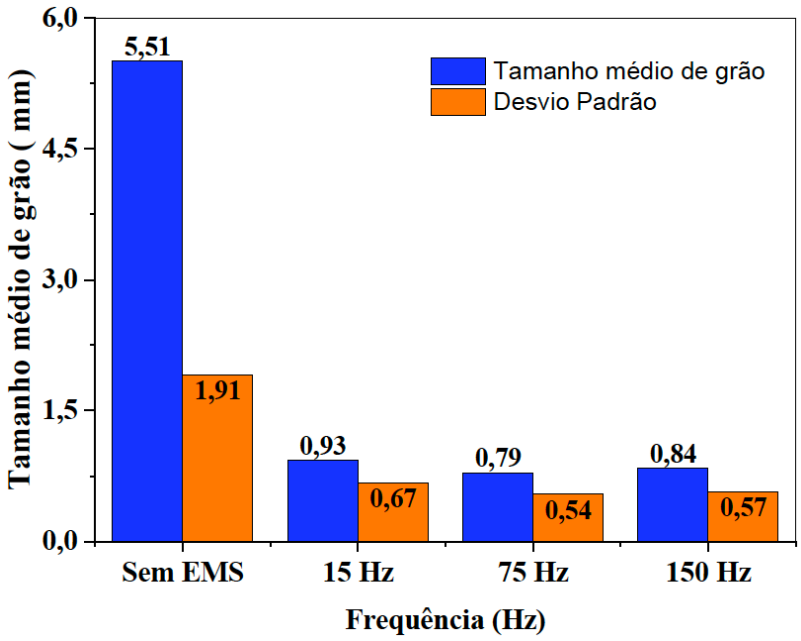


Figura 80. Tamanhos de grãos médios vs. frequência

A precipitação dos carbonetos pode ter um efeito negativo na tenacidade e resistência a fadiga da liga [14, 169], isto irá depender do seu tamanho e fração volúmica.

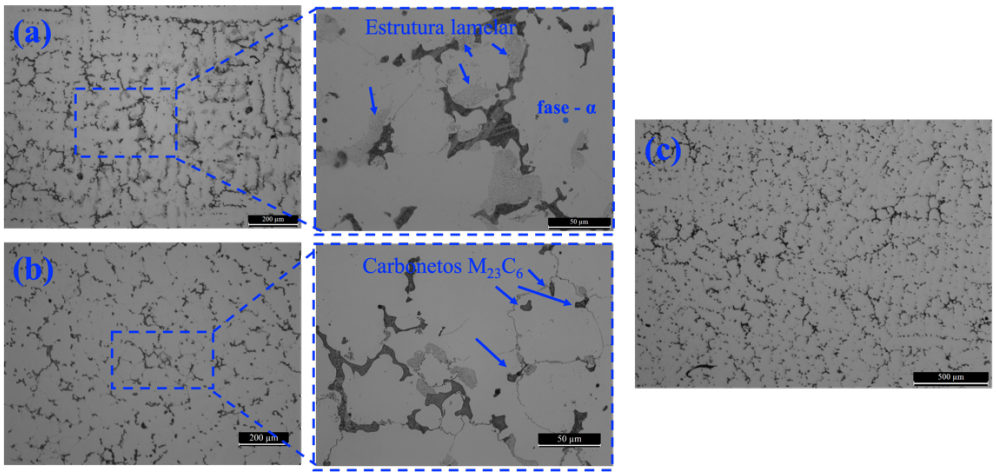


Figura 81. Amostras após ataque químico (M.O.). (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 150 Hz

Os carbonetos que precipitam ao longo das fronteiras de grão e as estruturas lamelares, formadas durante o arrefecimento do fundido, ou seja, a temperaturas abaixo de 990 ºC, afetam de forma negativa as propriedades das ligas. A dissolução destas fases aumenta a resistência à fadiga [7, 170, 171].

Neste estudo, a composição química das diferentes fases da microestrutura da liga Co-Cr-Mo, foi avaliada por EDS e as fases identificadas por Difração de Eletrões Retrodifundidos. Na Tabela 13 são indicadas as composições químicas de diferentes regiões da microestrutura das amostras estudadas, estas regiões estão identificadas nas imagens da Figura 82, 84, 86 e 88.

Tabela 13. Resultados da análise semi-quantitativa obtida por EDS das amostras

EMS	Região	Elementos (% ponderal)						
		C	Co	Cr	Mo	Si	N	S
O Hz	Spc1	4,47	43,85	30,92	18,28	1,50	-	0,98
	Spc2	5,81	24,11	47,96	18,06	1,46	1,76	0,83
	Spc3	5,43	24,49	49,58	26,43	2,13	-	0,94
15 Hz	Spc1	15,38	52,53	25,95	5,46	0,77	-	-
	Spc2	6,27	58,18	29,26	5,61	0,68	-	-
	Spc3	6,40	58,15	28,25	6,24	0,97	-	-
75 Hz	Spc1	13,67	51,84	27,64	5,65	0,86	-	0,34
	Spc2	6,02	50,30	33,61	9,03	1,04	-	-
	Spc3	2,11	51,63	38,47	7,16	0,62	-	-
150 Hz	Spc1	6,69	54,32	30,03	7,65	1,01	-	0,30
	Spc2	3,03	35,70	45,01	15,38	0,88	-	-
	Spc3	9,20	35,49	34,76	18,32	1,54	-	0,68

Sims, CT [41] e Klarstrom DL [42, 43], afirma que o carbono estabiliza a fase CFC e promove o endurecimento por precipitação através da formação dos carbonetos MC, M_7C_3, $M_{23}C_6$ e M_6C. Além disso, de acordo com esta composição de carbono (46,31 % na amostra de 15 Hz e 42,96 % na amostra de 75 Hz) estes podem ser o carbonetos MC,

tendo em consideração que estas análises são semi-quantitativas e não foi identificado estes carbonetos por outras técnicas, conforme Tabela 14.

Tabela 14. Resultados da análise semi-quantitativa obtida por EDS das amostras

EMS	Região	Elementos (% atómico)						
		C	Co	Cr	Mo	Si	N	S
15 Hz	Spc1	46,31	32,44	18,17	2,07	1,0	-	-
	Spc2	24,23	45,81	26,12	2,27	1,12	-	-
	Spc3	24,65	45,63	25,12	3,01	1,59	-	-
75 Hz	Spc1	42,96	33,20	20,07	2,22	1,15	-	0,40
	Spc2	23,52	40,02	30,31	4,42	1,74	-	-
	Spc3	9,32	46,38	39,18	3,95	1,17	-	-
150 Hz	Spc1	25,53	42,26	26,48	3,65	1,65	-	0,43
	Spc2	13,16	31,63	45,20	8,37	1,64	-	-
	Spc3	33,25	26,14	29,02	8,29	2,37	-	0,93

As imagens de SEM da Figura 82 (a-b) mostram a microestrutura de uma amostra que solidificou sem agitação eletromagnética. As Figuras 83 (c-e) contêm Espectros de dispersão de energia de Raio X da amostra sem agitação eletromagnética (EMS). Na Figura 83 (c) está representado o espetro da região spc1, localizada na dendrite rica em cobalto, não se detetando uma variação significativa do teor em Co e Cr, relativamente à composição da liga, porém o valor de Mo apresenta uma concentração superior. Além disso, foi detetada uma pequena quantidade de enxofre. Nos espectros de EDS da Figura 83 (d-e), regiões spec2 e spec3, apresentam picos do crómio mais elevados que os detetados na região spc1, em relação aos valores de cobalto. Os valores de molibdénio são mais elevados na região spc3. Observamos a presença de pequenas quantidades de cálcio que é, provavelmente, oriundo do processo de preparação metalográfico.

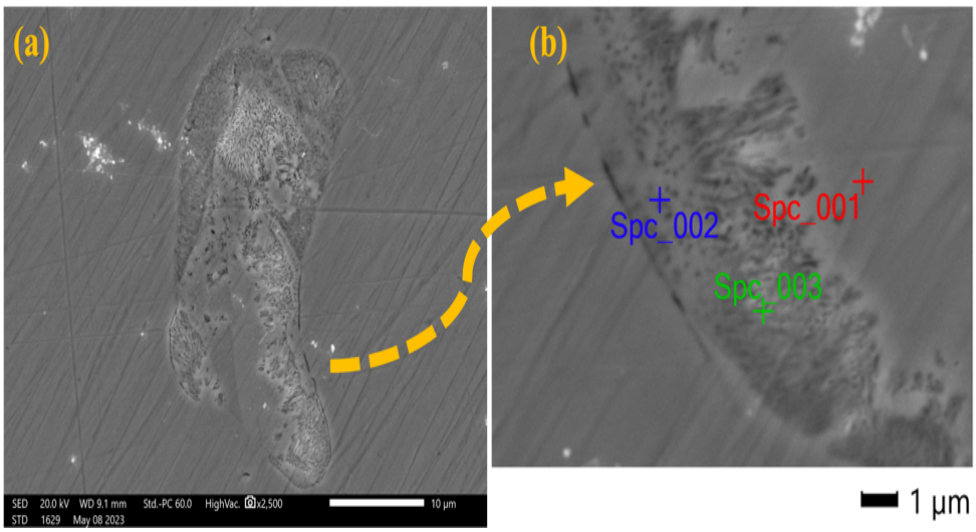


Figura 82. Imagens de SEM da amostra vazada sem EMS com a localização das regiões analisadas por EDS (S 1, Spc2 e Spc3).

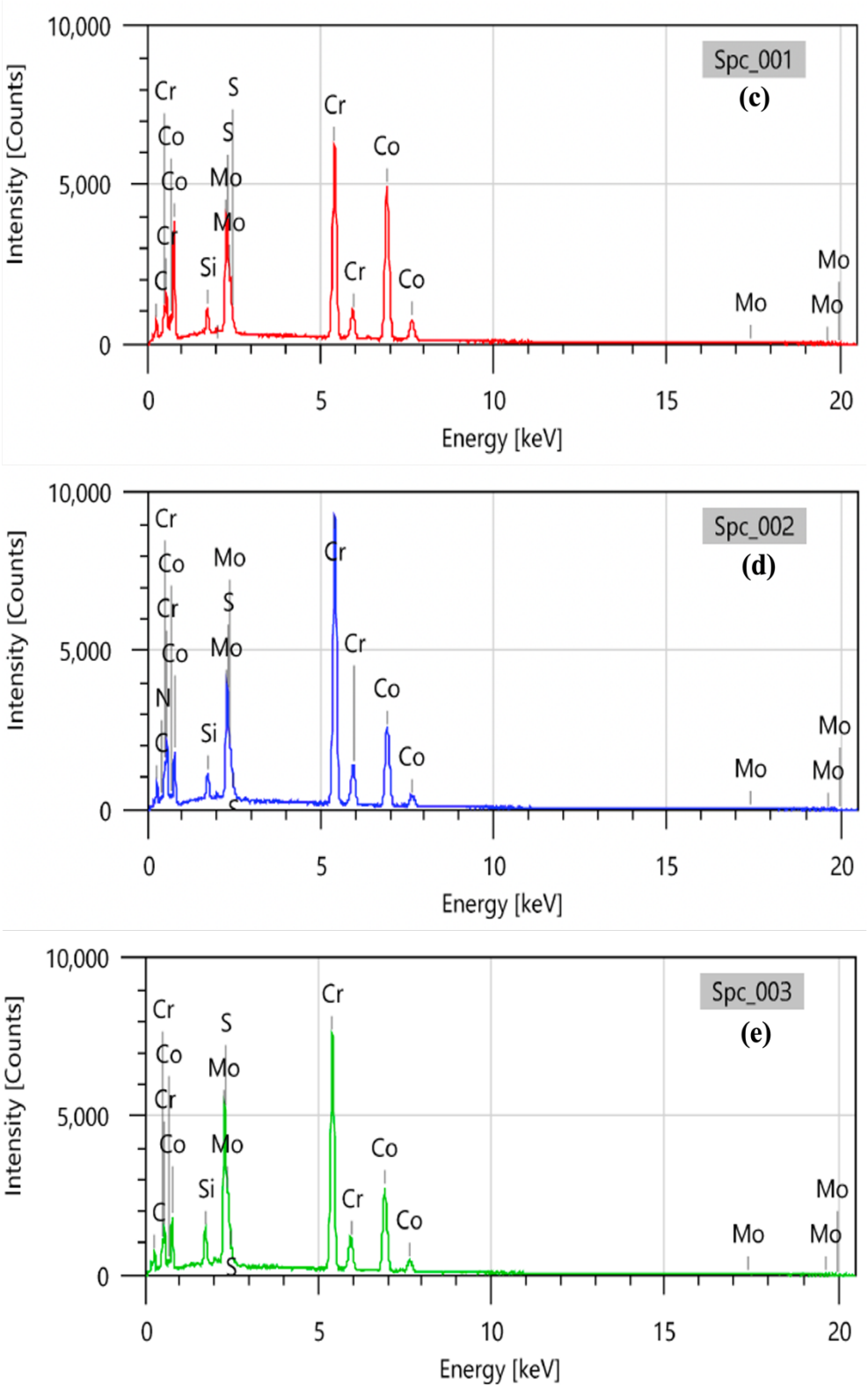


Figura 83. Espectros de dispersão de energia de Raio X da amostra sem agitação eletromagnética (EMS): (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3.

As imagens de SEM das Figura 84 (a-b) apresentam a microestrutura de uma amostra que solidificou sob o efeito de agitação eletromagnética com uma frequência de 15 Hz.

A análise das áreas cinza-escuro por meio de EDS, cujos resultados são apresentados na Figura 85 (c) e na Tabela 13, mostra, especificamente na região spc1, uma ligeira diminuição da concentração de crómio (25,95 wt. %) relativamente às regiões spc 2 e 3. Os teores em cobalto são semelhantes nas três regiões analisadas. Contudo, o carbono (15,38 wt. %) aparece com uma maior concentração nesta região sugerindo presença de carbonetos nesta área. Nos spc2 e spc3 assinalados na Figura 85 (d-e), área escura e clara respetivamente, não são detetadas grandes variações de composição. Nestes dois últimos espectros os valores de Co, Cr e Mo estão muito próximos.

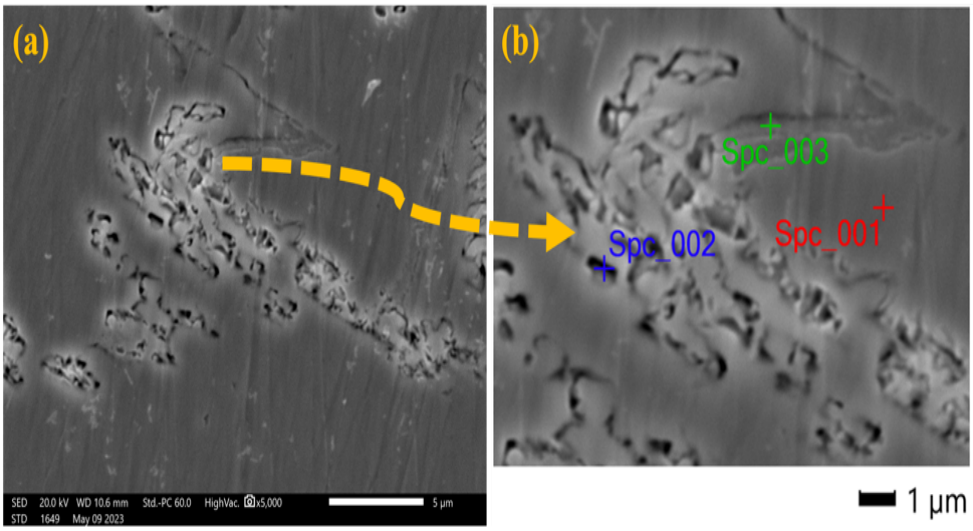


Figura 84. Imagens de SEM da amostra vazada com campo eletromagnético de 15 Hz com a localização das regiões analisadas por EDS (Spc 1, Spc2 e Spc3).

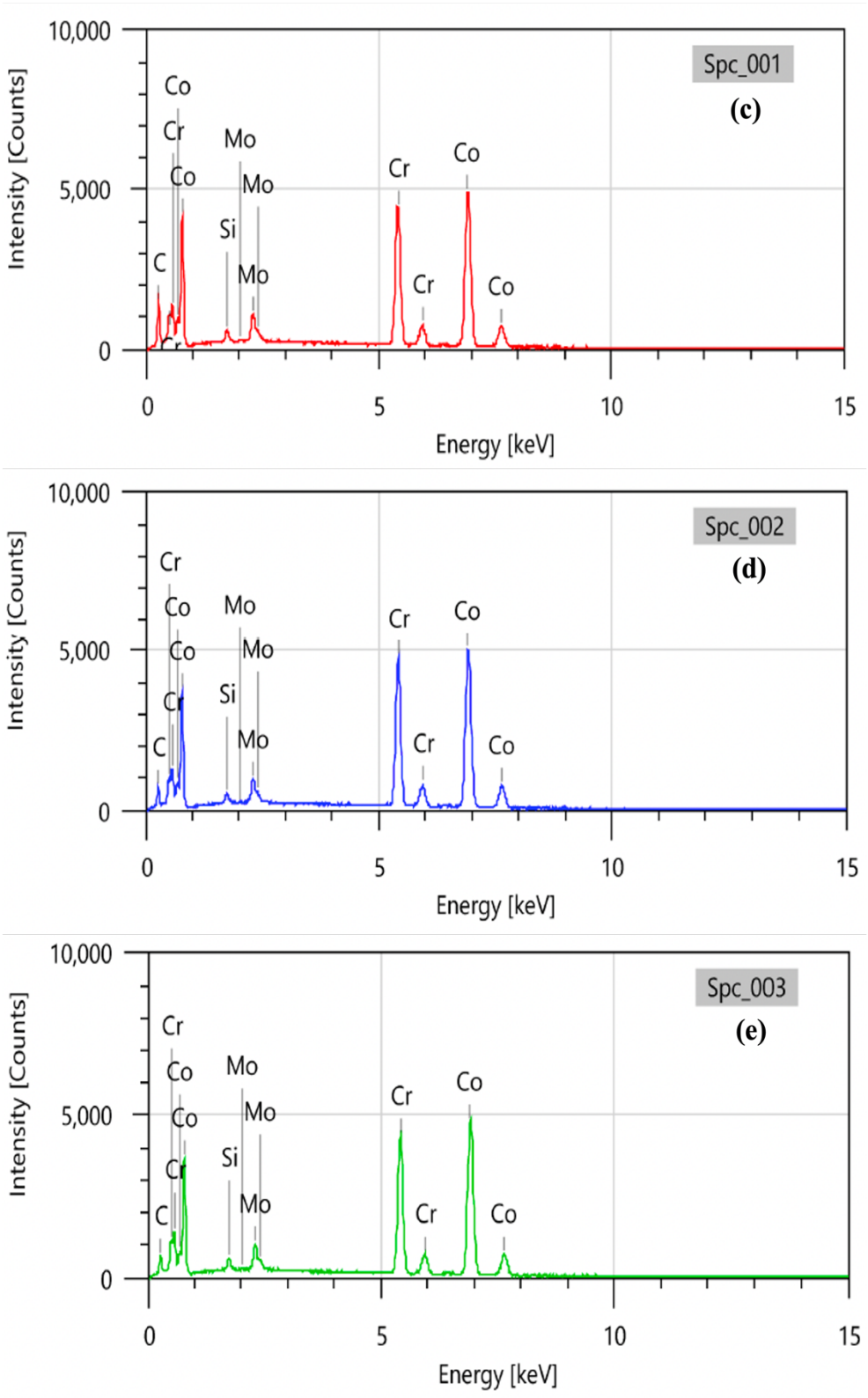


Figura 85. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético com frequência de 15 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3.

Nas Figuras 86 (a-b) pode observar-se a microestrutura de uma amostra que solidificou sob o efeito de agitação eletromagnética com uma frequência de 75 Hz. O

espectro da Figura 87 (c), adquirido na região spc1 apresenta os valores de Co, Cr e Mo próximos dos determinados na mesma região da amostra vazada com EMS de 15 Hz. Nesta região, e tal como no caso da amostra anterior, observa-se um aumento significativo da concentração de carbono (13,67 wt. %), o pode sugerir que as fases secundárias presentes são carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. No espetro 2 da Figura 87 (d), área escura da Figura 86, deteta-se um aumento significativo da concentração de molibdénio (9,03 wt. %) e ligeira diminuição da concentração de cobalto (50,30 wt. %), o teor em carbono também diminui para 6,02 %. Na Figura 87 (e), a região spc3 (área clara da Figura 86 (b) localizada na fronteira do grão, é rica em crómio e molibdénio, mas o teor em carbono desce para 2,11 %. A fase secundária finamente dispersa presente na microestrutura dendrítica possui alto teor de carbono comparativamente à matriz.

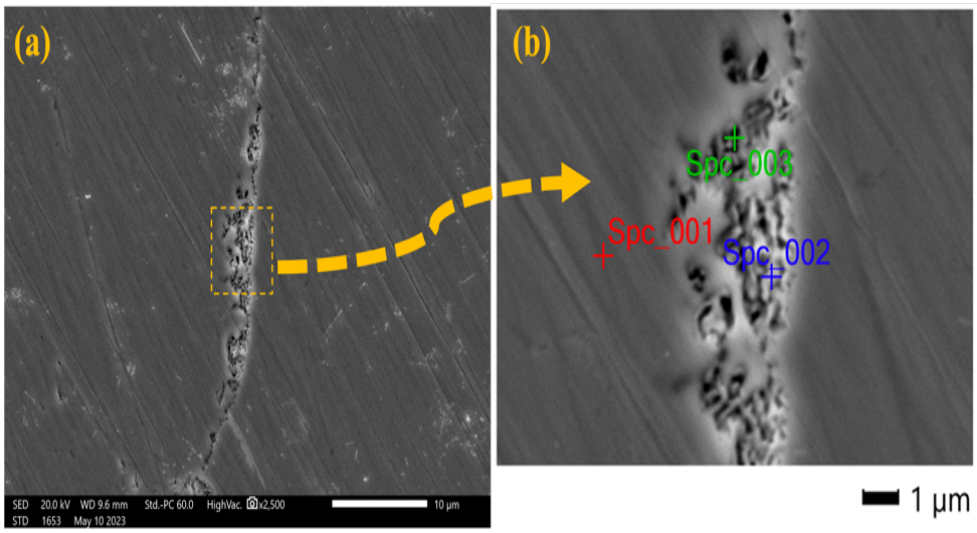


Figura 86. Imagens de SEM da microestrutura de uma amostra vazada com campo eletromagnético de 75 Hz, com regiões analisadas por EDS. (Spc 1, Spc2 e Spc3).

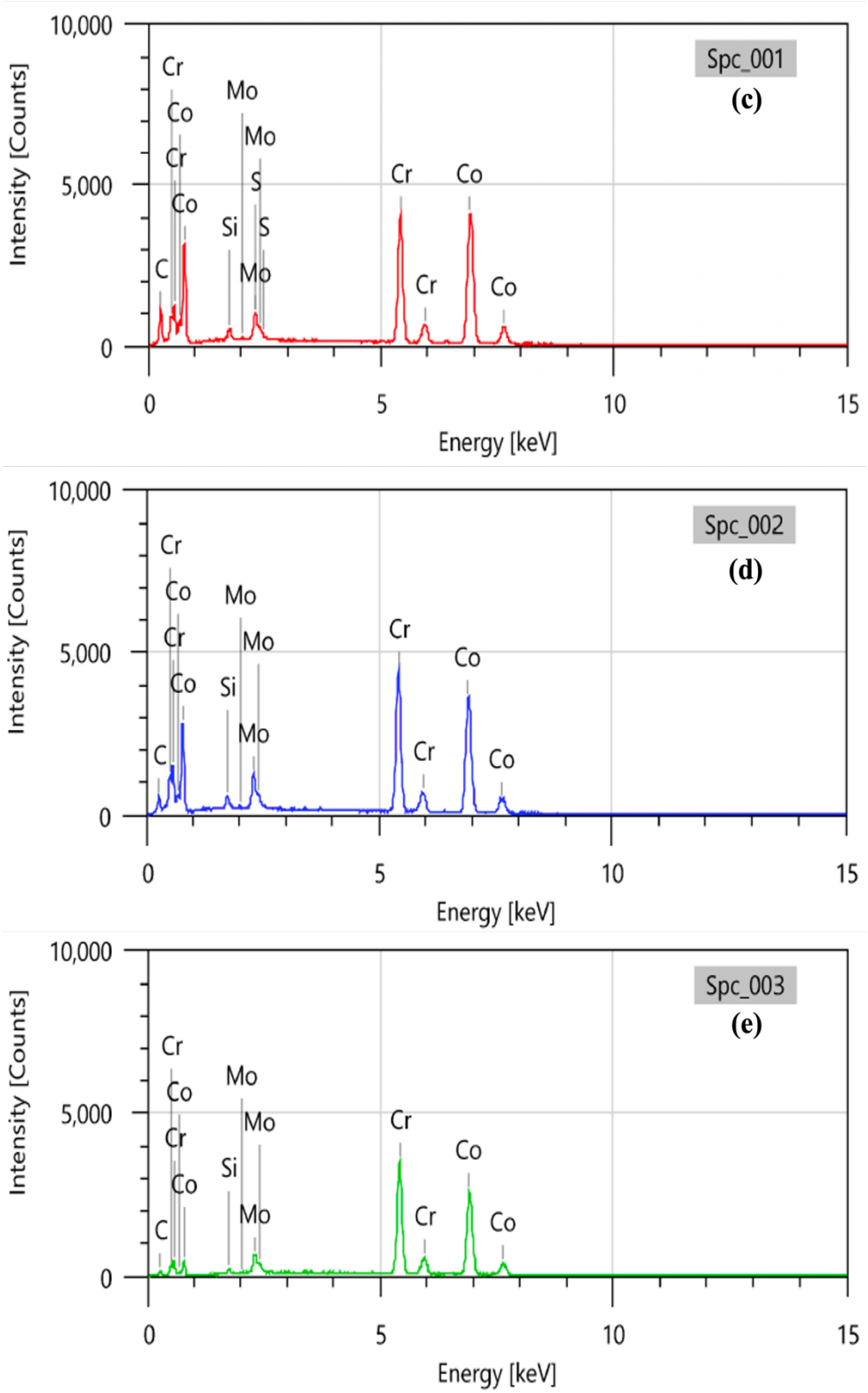


Figura 87. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético 75 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3.

- Nas Figuras 88 (a-b), pode observar-se a microestrutura de uma amostra que solidificou sob a ação de um campo eletromagnético de 150 Hz. Nestas

imagens observam-se três zonas bem distintas. Na região da matriz (área cinza), correspondente ao spc1 Figura 89 (c), os teores de cobalto (54,32 wt. %) e crómio (30,03 wt. %) são similares aos da liga e o molibdénio (7,65 wt. %) um pouco mais elevado. A região spc 2 (área escura), e como se pode ver na Figura 89 (d), apresenta uma concentração de cobalto (35,70 wt. %) muito baixa, enquanto o crómio (45,01 wt. %) e molibdénio (15,38 wt. %) tem concentrações bem superiores, sugerindo a formação de carbonetos de crómio e molibdénio, note-se que o teor em carbono é baixo. Na região spec3, Figura 89 (e), observa-se um aumento significativo da concentração de carbono (9,20 wt. %), mantendo a baixa concentração de cobalto (35,49 wt. %) e alta concentração de crómio (34,762 wt. %) e molibdénio (18,32 wt. %) da região spc3, o que sugere a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Em quase todas as micrografias há presença de poros oriundos do processo de fundição.

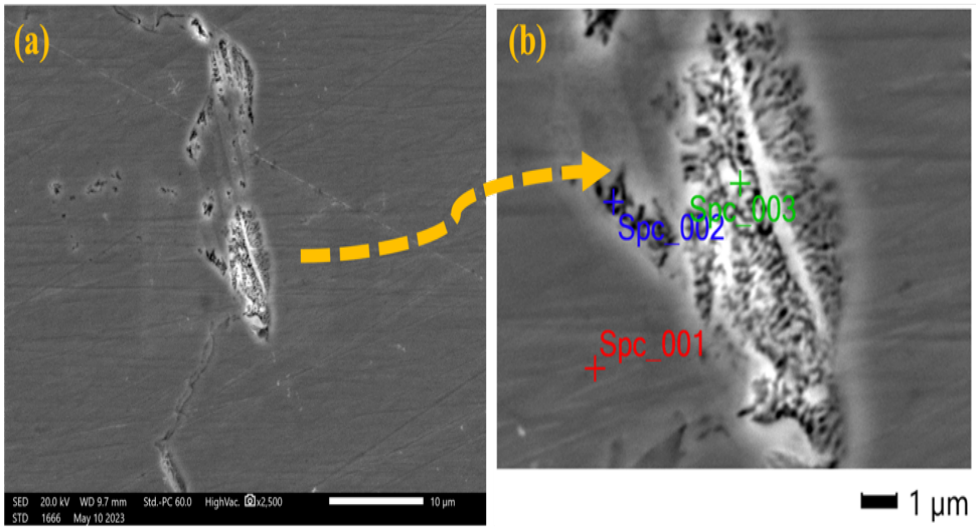


Figura 88. Imagens de SEM da amostra vazada com campo eletromagnético de 150 Hz, com os pontos adquiridos por EDS assinalados (Spc 1, Spc2 e Spc3).

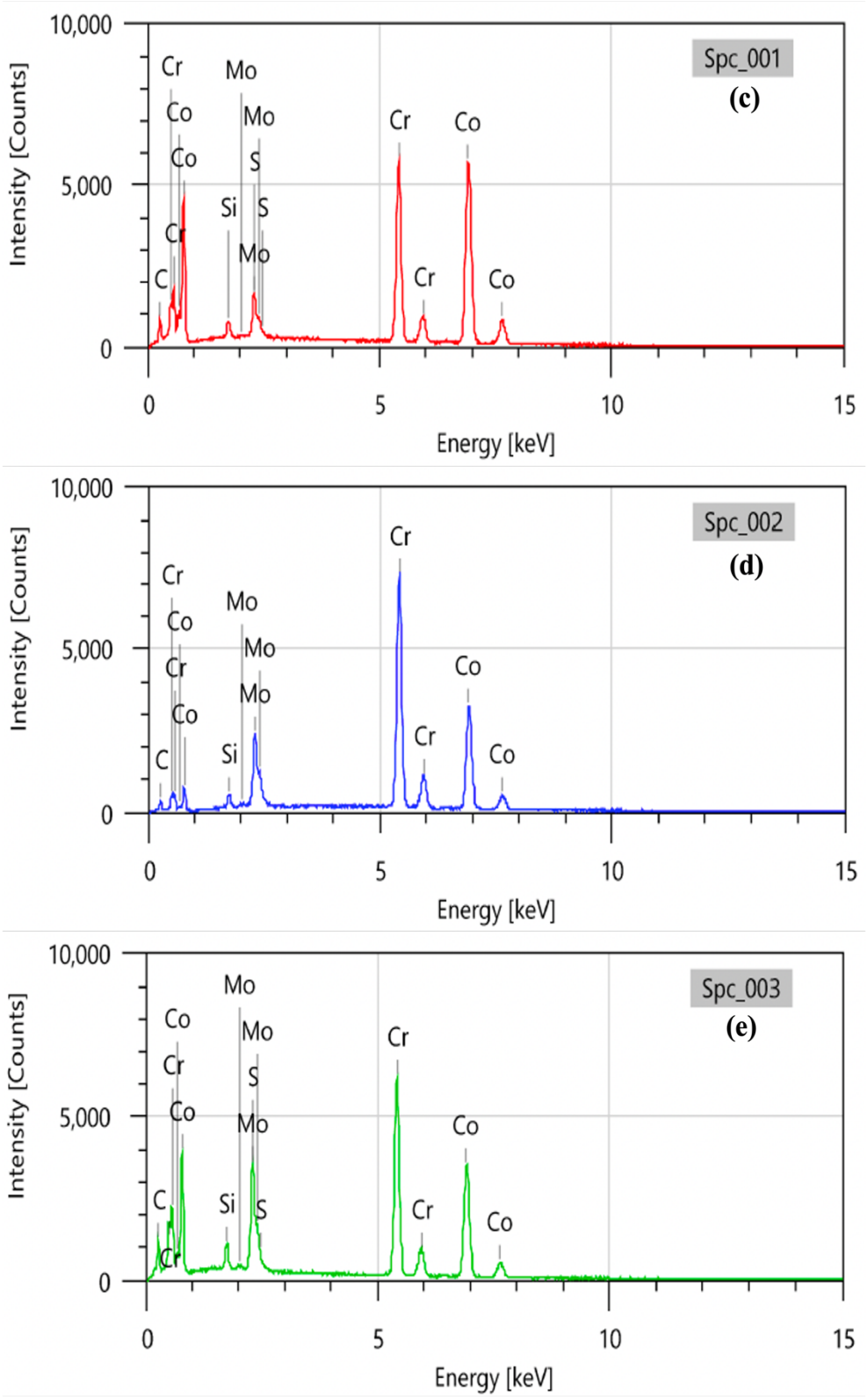


Figura 89. Espetros de dispersão de energia de Raio X da amostra vazada com campo eletromagnético de 150 Hz: (c) Espetro 1, (d) Espetro 2 e (e) Espetro 3.

Para identificar as fases presentes na microestrutura da liga foram realizadas análises através da técnica de EBSD, difração de eletrões retrodifundidos, que permite obter informações sobre as estruturas cristalina em zonas muito finas devido a seu baixo

volume de interação. Esta técnica foi fundamental para confirmar a presença dos tipos de carbonetos $M_{23}C_6$ existentes em abundância na liga.

Durante a solidificação, as dendrites da fase α crescem a partir do líquido, enquanto os principais elementos de liga (crómio, molibdénio e carbono) segregam para a fase líquida. Os carbonetos nucleiam nessas regiões, formando uma camada mais ou menos contínua na zona interdendrítica e ao longo das fronteiras de grão.

Quando o feixe de eletrões de um microscópio eletrónico de varrimento atinge a superfície de uma amostra cristalina, da interação entre os eletrões e a amostra resulta a emissão de eletrões retrodifundidos. A difração destes eletrões pela estrutura cristalina da amostra dá origem a linhas características conhecidas como linhas de Kikuchi (ou padrões Kikuchi) [172]. Cada uma dessas linhas corresponde à difração de eletrões por certos planos cristalográficos. A Figura 90 (a) mostra uma imagem de microscopia eletrónica de varrimento com oito pontos marcados. A Figura 90 (b) mostra as linhas Kikuchi e a Figura 90 (c) a indexação do padrão. Os pontos 4, 5, 6 e 7 (pontos escuros e finos) foram identificadas como carboneto $M_{23}C_6$. Os pontos 1, 2, 3 e 8 foram identificados como uma fase gama do cobalto com uma estrutura cúbica de faces centradas. A imagem de microscopia óptica apresentada na Figura 90 (d) mostra partículas com contornos arredondados (escuras) no espaço interdendríticos ao longo dos limites dos grãos (indicadas pelo número 1), estas partículas foram identificadas como carboneto $M_{23}C_6$ por EBSD. A Figura 90 (e), também uma imagem de microscopia ótica, mostra o constituinte lamelar (indicado pelo número 2) dentro dos limites do grão.

Pesquisadores reportaram que os carbonetos mais prevalentes em ligas de cobalto-crómio com baixo teor em carbono de cobalto são do tipo $Cr_{23}C_6$, e que este elemento, quando em grandes quantidades, participa ativamente na sua formação [30, 161, 162]. O efeito dos carbonetos no comportamento ao desgaste é complexo e depende de sua natureza, coesão com a matriz, reatividade, tamanho e distribuição [59]. A influência da microestrutura na resistência ao desgaste por deslizamento é determinada por muitas propriedades metalúrgicas, incluindo dureza, ductilidade e módulo de elasticidade, entre outros [13, 173].

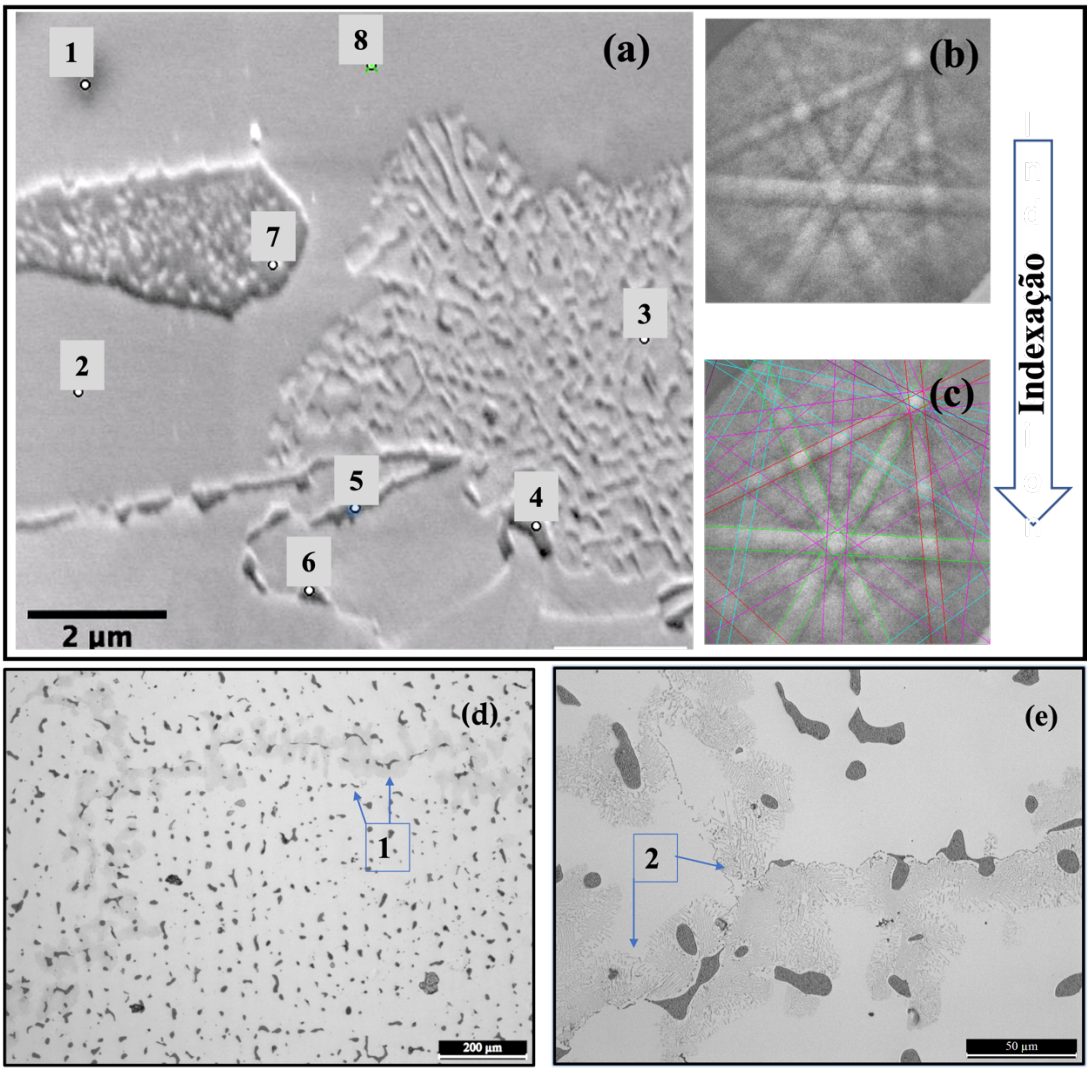


Figura 90. Amostra com campo de 150 Hz(a) Imagem de SEM mostrando os 8 pontos analisados com EBSD da amostra de 150 Hz; (b) Linhas de Kikuchi e o padrão de indexado; (c) Marcação de linhas superiores de indexação; (d) partículas com contornos arredondados nos limites de grão identificadas como carbonetos $M_{23}C_6$; (e) constituinte lamelar da liga.

As propriedades mecânicas do material para uma aplicação estrutural, principalmente na substituição de tecidos humanos, devem garantir que os materiais são capazes de suportar as cargas inerentes a sua aplicação, como por exemplo a articulação do quadril. Portanto, esta investigação tem o intuito de verificar se a liga em estudo, produzida por fundição com aplicação de campos eletromagnéticos (15 Hz, 75 Hz e 150 Hz) satisfazia as especificações da norma ASTM, além de avaliar a sua resistência ao desgaste e à tribocorrosão. A utilização da agitação eletromagnética durante a solidificação das ligas alterou de forma considerável a sua microestrutura, conduzindo a uma redução significativa do tamanho médio de grão; tendo as frequências mais elevadas sido mais eficientes (75 e 150 Hz).

A amostra vazada sem utilização de EMS apresenta uma microestrutura dendrítica com uma estrutura lamelar e carbonetos nas regiões interdendríticas e fronteiras de grãos, com um tamanho médio de grão de 5,51±1,91 mm e uma fração volúmica de carbonetos de 6,86±0,51 %. Além disso, nas análises com SEM observa-se variações expressivas do teor de molibdénio, e menores nos teores de cobalto e crómio. Outros elementos da liga foram detetados em pequenas quantidades como foi o caso do cálcio, sem efeito prejudicial para a liga. A amostra vazada com aplicação de campo magnético de 15 Hz, apresenta uma microestrutura semelhante, com redução do tamanho médio de grão para 0,93 ± 0,67 mm e uma fração volúmica de carbonetos de 6,53±0,82 % e. Em algumas regiões, as análises por SEM/EDS evidenciaram teores de cobalto e crómio muito próximos, porém o teor de carbono de 15,38 w.%, sugeriu a formação de carbonetos. A amostra vazada com EMS de 75 Hz é a que apresenta menor tamanho médio de grão, 0,79 ± 0,54 mm, e a menor fração volúmica de carbonetos, 5,50±0,50 %, entre todas as amostras analisadas. Na avaliação da composição química por EDS, esta amostra revelou uma alta concentração de carbono (13,67 wt. %) nas regiões interdendríticas e baixa concentração de crómio (27,64 wt. %), sugerindo a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. A segunda fase finamente dispersa presente na microestrutura dendrítica possui alto teor de carbono em comparação com a matriz de cobalto.

A amostra vazada com aplicação da agitação eletromagnética de 150 Hz, apresentou regiões com uma redução da concentração de cobalto (35,49 wt. %), e aumento das concentrações em crómio (34,76 wt. %) e molibdénio (15,38 wt. %), sugerindo a formação de carbonetos de crómio e molibdénio. A presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ foram confirmados por EBSD.

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E DUREZA (MICRO E NANODUREZA)

4.2.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO

No decorrer desta investigação foram realizados ensaios de tração a provetes vazados, com e sem aplicação da agitação eletromagnética (com frequências de 15, 75 e 150 Hz). Os resultados desses ensaios são apresentados na Tabela 15.

Os provetes fraturaram precocemente durante os ensaios devido à existência de poros no seu interior. Em consequência, os valores da extensão após rotura foram muito reduzidos e não foram incluídos na tabela. Conforme observado no subitem 3.4 desta tese, foram observados poros e rechupes na zona da peça vazada de onde forma retirados

os provetes. Em razão deste facto, o número e as dimensões dos provetes foram reduzidos, limitando a avaliação das propriedades deste material.

Na Tabela 15 são também apresentados os valores mínimos ou intervalo de valores das propriedades em tração especificados para estas ligas na norma ASTM F75-18, *Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants* [21]. Comparando os valores pode-se verificar que, no que se refere à tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2 % os valores são superiores aos indicados na norma, no entanto, os valores da resistência à tração são inferiores.

Na Tabela 15 são também apresentados os valores mínimos ou intervalo de valores das propriedades em tração especificados para estas ligas na norma ASTM F75-18, *Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants* [21]. Comparando os valores pode-se verificar que, no que se refere à tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2 % os valores são superiores aos indicados na norma, no entanto, os valores da resistência à tração são inferiores.

Na Tabela 15 são também apresentados os valores mínimos ou intervalo de valores das propriedades em tração especificados para estas ligas na norma ASTM F75-18, *Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants* [21]. Comparando os valores pode-se verificar que, no que se refere à tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2 % os valores são superiores aos indicados na norma, no entanto, os valores da resistência à tração são inferiores.

Tabela 15. Propriedades determinadas em ensaios de tração vs. especificações ASTM F75-18

Amostra / Frequência	Tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (MPa)	Tensão de rotura (MPa)	Extensão após rotura (%)
Sem EMS	466 525	476 563	-
15 Hz	- 510	- 514	-
75 Hz	- 565	- 566	-
150 Hz	- 511	- 534	-
ASTM F75-18	450	607-752	8

Os provetes vazados com aplicação dos campos magnéticos para provocar a agitação eletromagnética, apresentam valores de $Rp_{0,2}$ que são consideravelmente superiores aos dos provetes vazados sem EMS e aos valores especificados na norma. A amostra vazada com uma frequência 75 Hz apresentou o valor mais elevado para o $R_{P0,2}$, assim como para a resistência à tração. Os valores de resistência à tração dos provetes vazados com EMS, entre 514 e 566 MPa, são superiores aos dos provetes vazados sem agitação eletromagnética, mas, são todos inferiores ao especificados na norma (607-752 MPa). Dada a reduzida quantidade de material vazado não foi possível realizar novos ensaios. Em face dos resultados obtidos nos testes de tração, estes materiais não satisfazem os critérios para serem utilizados na produção de implantes cirúrgicos.

A comparação qualitativa ainda é relevante, pois as segregações são determinadas pelo que acontece na zona mista (sólido/líquido). As amostras produzidas utilizando agitação eletromagnética durante a solidificação têm tamanhos de grãos menores que o da amostra produzida sem EMS.

As amostras apresentaram resultados satisfatório de tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2%, bastante superior ao especificado na ASTM F75-18. Embora a resistência a tração tenha deixado a desejar. Porém, a liga apresentou ótimos resultados nos ensaios de resistência ao desgaste (*reciprocating motion*) e ensaios de risca (*scratching*), além do ensaio de tribocorrosão. Este comportamento deve-se também ao reduzido tamanho de grão que apresentado na amostra com frequência de agitação eletromagnética de 75 Hz e menor tamanho de grão (0,79±0,54). Além disso, nas análises da microestrura formada na amostra de 75 Hz, apresentou aumento da concentração de carbono (13,67 wt. %) sugerindo aumento da formação de carbonetos $M_{23}C_6$ nas fronteiras de grãos, melhorando a resistência ao desgaste da amostra.

4.2.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE MICRODUREZA

Os resultados apresentados têm valores superiores aos preconizados nas especificações da ASTM F75-18, que estabelece uma dureza de 25 a 35 HRC ou 266 a 345 HV 0.05para estas ligas fundidas. A Tabela 16 apresenta os valores de dureza Vickers das diferentes fases e constituintes da liga. Os valores de dureza mais elevados foram determinados: nas amostras vazadas com frequência de agitação eletromagnética de 75 Hz.

Tabela 16. Resultados dos ensaios de microdureza Vickers.

	Frequências e Dureza (HV 0.05)			
	Sem EMS	**15 Hz**	**75 Hz**	**150 Hz**
Matriz	298±4,00	286±1,29	327±3,45	327±9,24
Partículas redondas (carbonetos)	310±7,50	298±4,00	345±9,30	290±11,46
Estrutura lamelar	310±3,45	302±2,92	311±4,28	286±3,00

Os valores de macrodureza normalmente apresentam uma boa correlação com a resistência à tração [174, 175]. Embora a dureza apresentada tenha sido medida em ensaios de microdureza, a dureza mais elevada foi determinada nas amostras que também apresentaram a mais elevada resistência mecânica ($R_{P0,2}$), amostras vazadas com frequência de agitação eletromagnética de 75 Hz. Além disso, a concentração de carbono é significativamente aumentada (13,67% em peso) e a concentração de crómio é menor (27,64% em peso), o que pode indicar, por análise química EDS, que a segunda fase presente é o carboneto do tipo $M_{23}C_6$, tornando a amostra menos suscetível ao desgastes e corrosão. Adicionalmente, a amostra de fundida com frequência de 75 Hz exibiu o menor tamanho de grão com resultados satisfatórios em ensaios de desgaste (*reciprocating motion*), risca (*scratching*) e tribocorrosão. À medida que a fração volúmica aumenta, a resistência ao desgaste aumenta devido à maior dureza dos carbonetos em relação à matriz. Devido ao reduzido tamanho dos carbonetos, a dimensão da indentação abrange não somente os carbonetos, mais também a matriz que o rodeia, e por isso é que tem uma dureza que inclui os dois constituintes (fase α da matriz e o carboneto). Por esta razão somente possível determinar um ligeiro aumento da dureza nestas zonas. Os valores das microdurezas tenham ficado próximos aos preconizados nas especificações da liga (norma ASTM F75-18).

4.2.3 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE NANOINDENTAÇÃO

O teste de nanoindentação foi realizado após o teste de risca porque a finalidade da indentação é analisar as propriedades mecânicas de cada componente individual ou de todo o sistema, incluindo o comportamento constitutivo e as propriedades de falha do material [176].

A Tabela 17 exibe os valores das propriedades mecânicas das amostras sem EMS e amostras com aplicação da agitação eletromagnética de 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, calculadas com base nos dados da nanoindentação. A profundidade máxima (hmax) foi obtida considerando a carga normal de 10 mN. As amostras sem EMS e 15 Hz tiveram

menores valores de dureza e módulo de elasticidade reduzido mostrado na Tabela 17. A baixa dureza das amostras sem EMS e 15 Hz, pode estar relacionada a microestrutura (vide subitem 4.1) e ao tamanho de grão maiores, com um baixo valor de dureza 6,50 ± 0,8 GPa e 7,09 ± 0,5 GPa, respetivamente.

Por outro lado, e em comparação com as outras amostras, a maior dureza 7,35±0,9 GPa, foi encontrado na amostra de 150 Hz, índice de plasticidade (0,03), além do módulo de elasticidade reduzido de 210±7,4 GPa. Estes valores estão diretamente relacionados com o processo de fabrico da liga por meio da fusão por *investment casting* com aplicação de campos eletromagnéticos durante a solidificação, tamanho de grão reduzido e a microestrutura mais resistente ao desgaste e corrosão. Qin et al. [177] relataram valores de dureza de 7,9 GPa, de módulo de elasticidade reduzido de 178,5 GPa e de índice de plasticidade (H/Er) de 0,04 para liga Co-Cr-Mo, que são semelhantes aos valores obtidos nesta investigação. Qin et al. [177] também encontraram fortes evidências de que o módulo de elasticidade tem uma influência importante no comportamento em desgaste.

A Figura 91 mostra a dureza (H), o módulo de Young reduzido (Er) e H/Er obtidos para as amostras, que podem ser comparadas com os dados relatados na literatura. A deformação plástica é reduzida em materiais com alta dureza (H) e baixo módulo de elástico reduzido (Er). Geralmente, é desejável um valor baixo de Er, pois permite que a carga aplicada seja distribuída por uma área maior [178]. Leyland e Matthews [129] relataram que o índice de plasticidade, comummente, é um bom indicador de resistência ao desgaste. Estes foram muito semelhantes ao valor de 9,4 ± 2,0 GPa relatados para a liga Co-Cr-Mo por Moharrami et al. [179].

Por outro lado, Martinez-Nogues et al. [180] encontraram valores de dureza mais baixos: 5,87 ± 0,5 GPa para uma amostra forjada, 4,80 ± 0,5 GPa para uma amostra fundida, 4,41 ± 0,3 GPa para uma amostra fundido com tratamento térmico único e 4,31 ± 0,2 GPa para uma amostra fundida com tratamento térmico duplo. Diferentemente, no trabalho de Balagna et al. [181], são reportados valores de 9 ±1 GPa (liga de baixo carbono forjada e liga de baixo carbono fundida) e 12 ±1 GPa (liga de alto carbono fundida).

Vale ressaltar que o aumento da dureza superficial implica em uma melhoria na resistência à deformação plástica, mas a tenacidade à fratura pode ser reduzida. Valores mais altos de dureza foram obtidos para a liga produzida com agitação eletromagnética, correspondendo o valor mais elevado, 7,35 GPa, ao da amostra vazada com a frequência de 150 Hz.

Tabela 17. Dureza (H), módulo elástico reduzido (Er), índice de plasticidade (H/E), profundidade máxima (hmax) das ligas Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz

Amostra	Dureza (H, GPa)	Módulo de elasticidade reduzido (E_r, GPa)	Profundidade máxima (hmax, nm)	Índice de plasticidade (H/E)
0 Hz	6,50 ± 0,8	212±6,6	227±13,6	0,03
15 Hz	7,09 ± 0,5	214±4,1	237±7,7	0,03
75 Hz	7,18 ± 0,5	218±8,2	235±8,2	0,03
150 Hz	7,35 ± 0,9	210±7,4	234±13,0	0,03

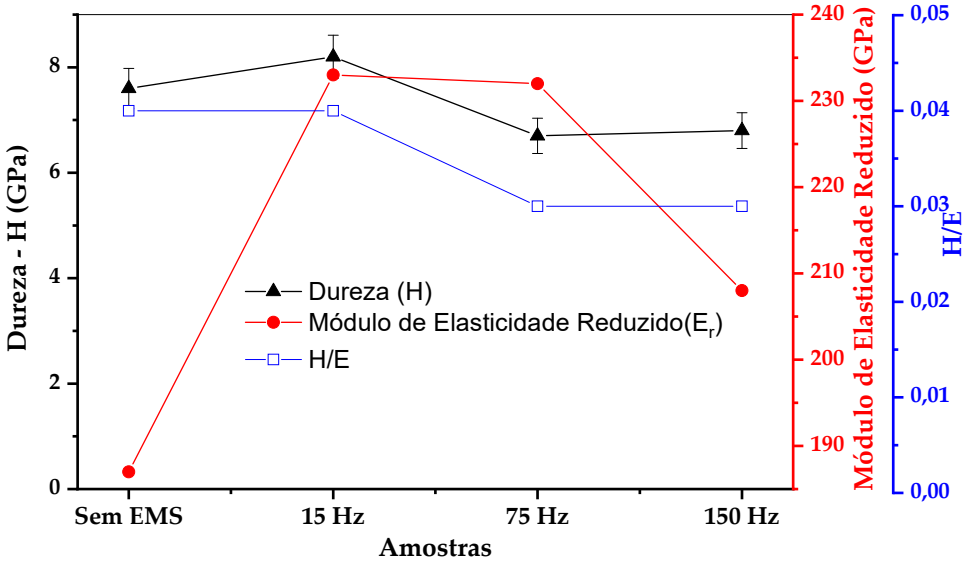


Figura 91. Resultados obtidos usando a técnica de indentação de Berkovich medidos com carga máxima de 10 mN, para cada amostra.

O material fundido sem EMS continha uma microestrutura parcialmente grosseira, com estruturas lamelares, inclusive com elementos segregados possibilitando à formação de precipitados grossos de carboneto em algumas partes da microestrutura. Estas formações diminuem as propriedades mecânicas e prejudicam a liga quando em serviço [182]. Ademais, as segregações dos elementos da liga diminuem a resistência e o alongamento total da liga, além do espaçamento lamelar [15].

A estrutura lamelar é formada durante o arrefecimento a temperaturas inferiores a 990 ºC [170], apresenta-se como uma característica mais prejudicial da microestrutura, pois uma vez que quando precipitado de limite de grão é dissolvido a resistência à fadiga aumenta. Podemos observar na Figura 90 (e) que o constituinte lamelar que se forma ao

longo da fronteira de grão envolvendo o constituinte com contornos arredondados. A precipitação de carboneto é o principal mecanismo de endurecimento na liga ASTM F-75 e é responsável pela diminuição do alongamento. Pode-se dizer que os carbonetos intragranulares e podem melhorar a resistência mecânica (tração e desgaste) se estiverem finamente dispersos e precipitados na matriz, promovendo o seu endurecimento por constituir um obstáculo ao movimento das deslocações [7, 183–185]. Os autores anteriormente citados, identificaram as constituintes lamelares eutécticos e eutectóides que são formadas 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, similar ao encontrados nesta investigação na Figura 79 (c). Comumente, o carboneto $M_{23}C_6$ somado a Co-α surgem ao longo das fronteiras de grão (transformação no estado sólido). Logo, a presença de carbonetos nas fronteiras de grão, pode justificar roturas mais baixas. Visto que os carbonetos são partes duras da microestrutura, ou seja, menos dúcteis, possibilitando a rotura pelas fronteiras de grão.

No sentido de comprovar os valores de dureza, encontrados da liga foi realizado a medição da fração volúmica de cada amostra (Tabela 12). Identificou-se, que a amostra 150 Hz tem a maior fração 8,38±0,56 %, por ser o constituinte mais duro e que influencia na dureza da amostra.

O mecanismo de quebra das dentritas é explicado pelo movimento provocado pela agitação eletromagnética que influência a temperatura e o campo de soluto na frente da pele em solidificação formando estruturas equiaxiais, já que uma zona pastosa sólido-líquida é formada entre a pele solidificada e a liga ainda em estado líquido. A transição de uma estrutura colunar para uma estrutura equiaxial pode ser explicada por meio de dois mecanismos físicos: (i) primeiro, as pontas das dendrites colunares são quebradas pelo movimento de arraste ou por refundição. Essas pontas são cristais que servirão mais tarde como núcleos de grãos equiaxiais. O metal/liga no estado líquido pode se tornar levemente arrefecido devido às pontas de dendrites com temperaturas menores. Nessas condições, estes cristais livres originam novos grãos. (ii) segundo, o sobreaquecimento é rapidamente eliminado devido à alta transferência de calor por convecção entre a frente solidificada e os núcleos de grão equiaxiais. Esse processo é aplicado na fabricação de metais ferrosos e não ferrosos [186, 187]. Então, com a aplicação da EMS resultou em uma estrutura mais fina, com melhores propriedades mecânicas (resistência ao desgaste e dureza), devido a quebra das pontas das dendrites durante a solidificação. Além disso, foi bastante efetivo na diminuição da segregação e

redistribuição do soluto na liga. Para tanto, observa-se na caracterização da liga com EMS a dissolução dos carbonetos existentes e a homogeneização da microestrutura. As amostras vazadas com aplicação de EMS, apresentam como principais razões para o aumento da dureza à dissolução dos carbonetos, e o refinamento dos grãos. Por outro lado, a com diminuição do tamanho dos grãos teve impacto na resistência ao desgaste, porém pouco efeito na microdureza.

Vale salientar que nos ensaios de nanoindentação, as amostras com menores tamanhos de grãos (amostras 75 Hz e 150 Hz), obtiveram os melhores resultados.

5. ENSAIOS DE DESGASTE

Este capítulo é destinado à avaliação da resistência ao desgaste e ao riscamento da liga Co-Cr-Mo vazada. Quando há substituição total dos tecidos ósseos por próteses de metal-metal, os constantes deslocamentos e a fricção entre as superfícies metálicas pode conduzir ao desgaste das próteses. No decorrer deste capítulo será apresentada e discutida a influência da microestrutura, modificada pela aplicação de agitação eletromagnética durante a solidificação, na performance da liga. Este trabalho resultou na publicação de um artigo na revista científica Materials [188].

5.1 MECANISMOS DE DESGASTE DA LIGA Co-Cr-Mo

Os materiais utilizados em implantes, como as próteses de substituição da anca e do joelho, estão simultaneamente sujeitos a desgaste, devido aos movimentos relativos de deslizamento das superfícies dos componentes articulares, e à corrosão [189], devido à exposição a fluidos corporais agressivos [190]. As ligas Co-Cr-Mo são consideradas resistentes à corrosão, devido ao filme de óxido formado na superfície metálica (1-4 nm de espessura), contendo principalmente Cr_2O_3, juntamente com pequenas contribuições de óxidos de Co e Mo [173]. Além disso, o comportamento em situações de desgaste abrasivo é afetado pelas propriedades da superfície dos materiais em contato [139]. Assim, um exame mais aprofundado do comportamento do material sob abrasão pode contribuir para a compreensão do desgaste abrasivo [191]. O descolamento de partículas de desgaste é um dos principais problemas associados aos implantes de substituição ortopédica [140]. A longevidade destes implantes ortopédicos é afetada pela libertação de detritos de desgaste, que tem sido associada a problemas como inflamação tecidual, perda óssea e afrouxamento do implante [192]. Logo, o desgaste reduz a vida útil dos componentes da prótese, aumentando os custos de reposição [46]. Os mecanismos de desgaste são tipicamente classificados em abrasivos, adesivos, fadiga, fricção, erosivos e corrosivos [134, 193]. Os mecanismos de abrasão e adesão são os mais comuns no contacto metal-metal, onde a abrasão ocorre quando uma superfície mais dura desliza contra uma superfície mais macia, resultando na remoção do material mais macio. O desgaste por adesão ocorre quando duas superfícies são pressionadas juntas sob carga, e há transferência de material de uma superfície para a outra [194]. Contudo, a superfície metálica do implante também reage com o meio envolvente, formando uma camada passiva que atua como barreira à ação corrosiva [195]. Bijukumar et al. [196] e Vieira et al. [132] observaram que, quando a liga Co-Cr entra em contato com os fluidos corporais,

esta camada (Cr_2O_3) pode ser removida por corrosão ou tribocorrosão, ocasionando a libertação de partículas do metal no corpo humano.

5.2 ENSAIO DE DESGASTE

Os ensaios de desgaste por deslizamento foram realizados em tribómetro UMT (CETR/Bruker, UK), com movimento linear recíproco do contracorpo (esfera) nas superfícies das amostras 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, com força normal (Fn) de 5 N (pressão de contato Hertziana de 4,2 GPa) e velocidade de 20 mm s^{-1}. Todas as amostras ficaram submersas em solução de Ringer com lactato durante os testes, sendo trocadas as esferas e o líquido a cada teste por novos.

As Figuras 92 e 93 mostram dois gráficos representando a variação dos coeficientes de fricção, COF, entre amostras da liga Co-Cr-Mo (vazadas com agitação eletromagnética de 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz) e os dois tipos de esferas de contracorpo, aço 316L e Ti- 6Al-4V. A duração do teste foi de 1800 s em todos os casos.

O resultado de todos os testes de fricção para os pares liga Co-Cr-Mo/316L e liga Co-Cr-Mo/Ti-6Al-4V são apresentados na Tabela 18. Pode ser visto nesta tabela que os valores de COF para as amostras 0 Hz, 75 Hz e 150 Hz foram muito semelhantes, enquanto valores maiores foram obtidos para a amostra 15 Hz, notadamente utilizando a esfera 316L, indicando menor resistência ao desgaste.

Quando utilizada a esfera 316L, os coeficientes de fricção foram consistentes e sem flutuações significativas durante os testes, com exceção da amostra 15 Hz, que apresentou maior COF (0,81 ± 0,65), em relação às demais amostras. Não foi determinada a razão para este valor. Os valores de COF obtidos com o contracorpo Ti-6Al-4V não apresentaram variação significativa. Para ambas as esferas, o melhor COF correspondeu à amostra 75 Hz (0,37 e 0,45 para as esferas Ti-6Al-4V e 316L, respetivamente), no entanto, os valores são todos muito próximos exceto para a amostra de 15 HZ. A amostra 15 Hz apresentou um comportamento divergente, com o valor de COF de 0,42 usando a esfera Ti-6Al-4V e de 0,81 usando a esfera 316L.

Tabela 18. Os valores médios de COF obtidos nos testes de deslizamento alternativos para as amostras de liga Co-Cr-Mo. Também são mostrados os tamanhos de grão das amostras.

Coeficiente de fricção (COF)			
Amostra Liga de Co-Cr-Mo	Esfera de modo alternativo (ϕ = 4.0 mm) Carga normal 5 N, Trilho de desgaste 10 mm, Frequência 1.0 Hz		Tamanho do grão
Par tribológico	**Esfera**	**Esfera**	
	Aço 316L	Ti-6Al-4V	(mm)
Sem EMS / 316L e Ti-6Al-4V	0,50 ± 0,09	0,38 ± 0,05	5,51 ± 1,91
15 Hz / 316L e Ti-6Al-4V	0,81 ± 0,65	0,42 ± 0,06	0,93 ± 0,67
75 Hz / 316L e Ti-6Al-4V	0,45 ± 0,08	0,37 ± 0,05	0,79 ± 0,54
150 Hz / 316L e Ti-6Al-4V	0,53 ± 0,09	0,38 ± 0,05	0,84 ± 0,57

Varano et al. [182] estudaram a influência da microestrutura no desgaste metal-metal da liga de cobalto em implantes de quadril, sob regime de lubrificação, onde foi verificado que o a resistência ao desgaste era independente do tamanho do grão. Chiba et al. [197] obtiveram valores de COF mais elevados que os determinados neste trabalho para as ligas Co-Cr-Mo vazada e forjada (0,50-0,59 e 0,54-0,63, respetivamente), no contacto entre materiais similares. Não obstante, no presente estudo, foram determinados menores valores de COF que o determinado por Chiba et al. e, tal como no trabalho de Varano et al. Os resultados foram independentes do tamanho grão.

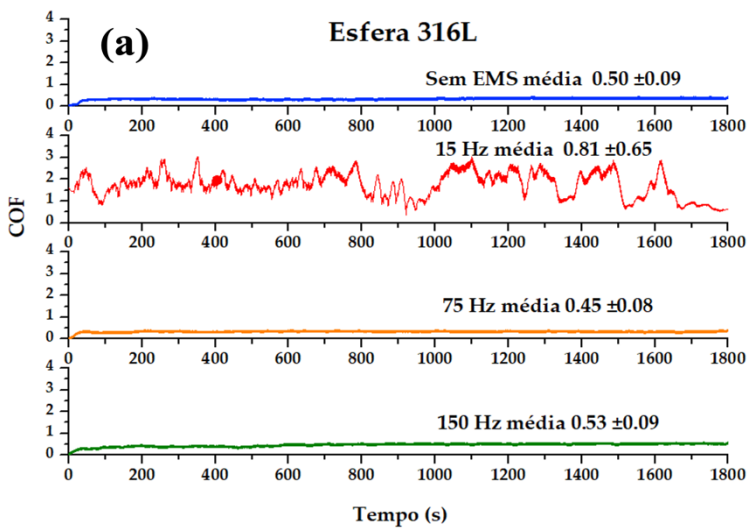


Figura 92. Variação do coeficiente de fricção da amostra da liga Co-Cr-Mo, utilizando (a) uma esfera de aço 316L

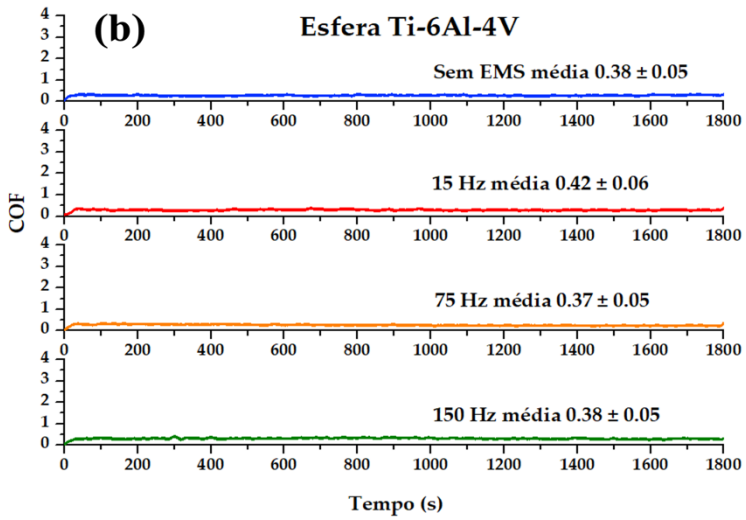


Figura 93. Variação do coeficiente de fricção da amostra da liga Co-Cr-Mo, utilizando (b) uma esfera de Ti-6Al-4V

Na Figura 94 (a-d), mostram as superfícies desgastadas das amostras fundidas com e sem aplicação de EMS de Co-Cr-Mo, após os ensaios de desgaste com uso das esferas de aço 316L. Apresentando marcas de desgaste mais profundas. As marcas em forma linhas apareceram em todas as amostras ao longo do trilho de desgaste. Isso provavelmente está relacionado ao mecanismo de desgaste abrasivo, usando uma esfera como contracorpo. Os trilhos com menor desgaste foi a amostra 92 (d) provavelmente por conter os menores grãos. Na Figura 95 (a-d) apresentam as superfícies com marcas de desgaste pela esfera Ti-6Al-4V, é possível observar que linhas deixadas pela ação das esferas como contracorpo, contudo com menor intensidade que as esferas de aço 316L.

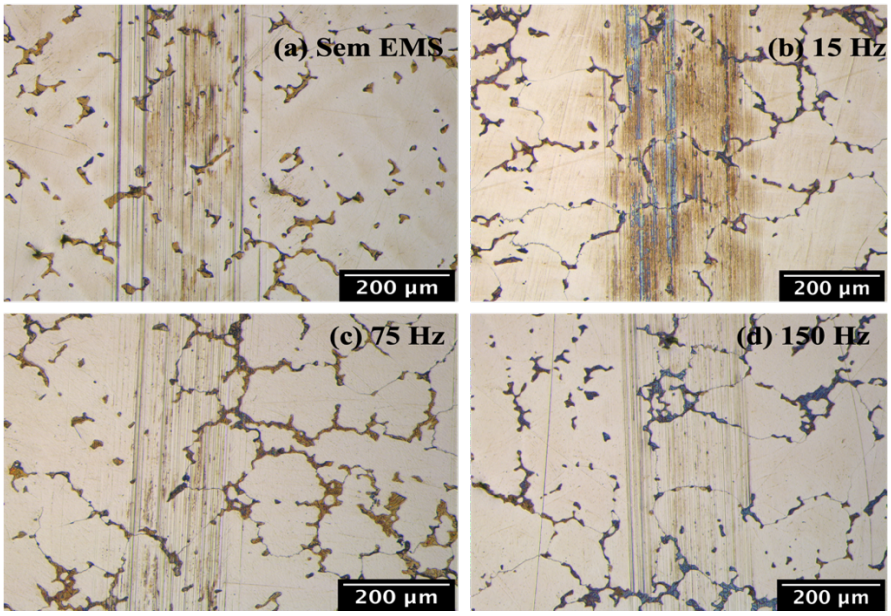


Figura 94. Imagens das superfícies desgastadas da liga após os ensaios de desgaste (esfera 316L)

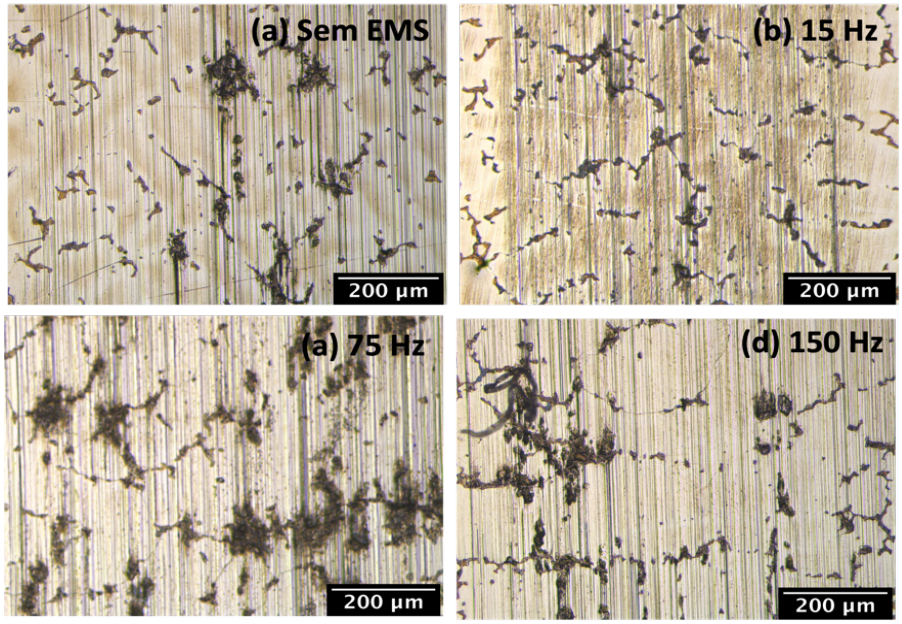


Figura 95. Imagens das superfícies desgastadas da liga após os ensaios de desgaste (esfera Ti-6Al-4V)

Conforme mostrado na Figura 96, os trilhos de desgaste nas amostras 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, obtido com a esfera Ti-6Al-4V, evidenciam um aumento das linhas de deformação o trilho de desgaste, em função da fricção entre a esfera e a amostra, indicativo de desgaste abrasivo. Quando a esfera 316L foi usada, as deformações nas amostras (nos trilhos) apresentaram maior profundidade nas amostras sem EMS, 15 Hz e 75 Hz, quando comparadas na amostra 150 Hz, onde os trilhos de desgaste se apresentam mais rasas, indicativo de maior resistência ao desgaste, Figura 94 (d). Como descrito por Bayer [198] e Nass et al. [199], e conforme descrito no procedimento ASTM [200], a modificação geométrica da amostra é causada pelo desgaste e pela carga normal, especificamente na região de contato, devido a três possíveis condições de desgaste: apenas desgaste da esfera; apenas desgaste da placa; e desgaste da esfera e da superfície da placa.

A Figura 96 contém oito imagens (em M.O.) em corte das marcas de desgaste produzidas pelo aço 316L e esferas de Ti-6Al-4V nas diferentes amostras, obtidas por meio de um perfilômetro 3D, juntamente com os correspondentes perfis de profundidade obtidos pela técnica de interferometria. A comparação dos trilhos produzidos pela esfera Ti-6Al-4V (Figura 96 (a, c, e, g)) e pela esfera de aço 316L (Figura 96 (b, d, f, h)) mostrou que o Ti-6Al-4V causou menos desgaste. A esfera de aço 316L produziu marcas mais profundas em todas as amostras da liga Co-Cr-Mo, com exceção da amostra de 150 Hz.

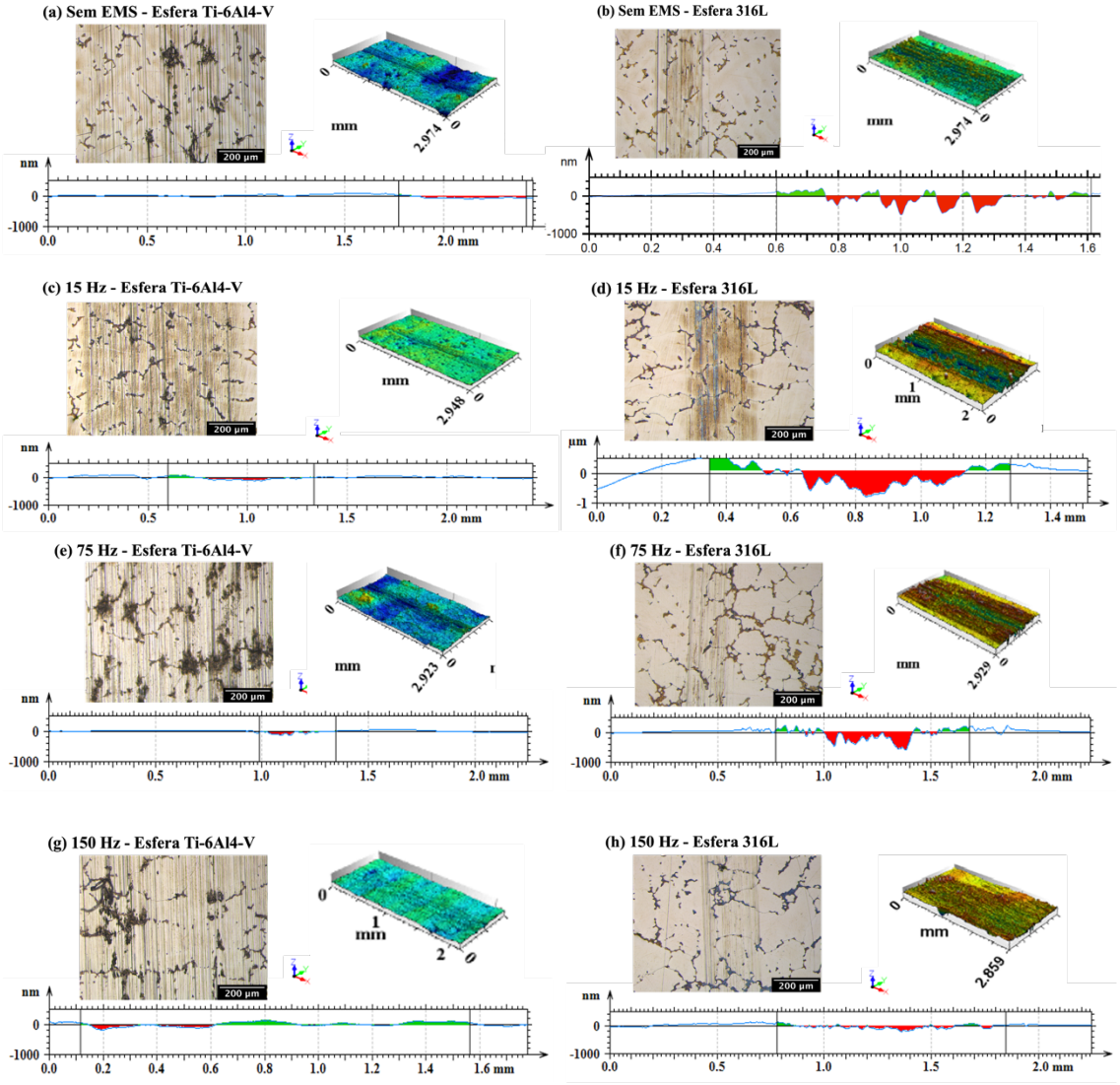


Figura 96. Imagens obtidas da análise do perfilômetro 3D de oito trilhos de desgaste da seção transversal das amostras de Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz, juntamente com os perfis de profundidade correspondentes obtidos usando a técnica de interferometria (CCI).

A Tabela 19 apresenta os valores uma comparação dos tamanhos de grão médio das amostras da liga de Co-Cr-Mo, do COF médio, da taxa de desgaste específico e do volume de desgaste desgastado plano (mm^3) medidos durante os testes de desgaste usando as esferas 316L e Ti-6Al-4V contra as amostras da liga Co-Cr-Mo, numa solução de lactato de Ringer.

A amostra de 150 Hz apresentou menores valores para a taxa de desgaste e para o volume desgastado 3,31(±0,9) x 10^{-9} mm^3/Nm e 5,95(±0,85) x 10^{-7} mm^3, respetivamente, bem como um baixo COF de 0,38. Balagna et al. [194] relataram um coeficiente de fricção de 0,35 ± 0,02 em experiências de desgaste usando um pino no disco de liga Co-Cr-Mo, que foi próximo do valor determinado neste trabalho usando a esfera Ti-6Al-4V.

Na mesma investigação [194], os autores determinaram uma taxa de desgaste específica de 2(±1) x 10^{-7} mm^3/N.m para o mesmo par de ligas Co-Cr-Mo. Neste trabalho foram encontrados valores semelhantes para a amostra 75 Hz, com uma taxa de desgaste específica de 1,17(±1) x 10^{-7} mm^3/Nm, utilizando a esfera Ti-6Al-4V como contracorpo, enquanto o coeficiente de fricção foi de 0,37 ± 0,05.

Apesar dos valores do tamanho de grão das amostras que solidificaram sob a ação de um campo eletromagnético serem muito semelhantes, entre 0,79 e 0,93 mm, foi uma das amostras com menor tamanho de grão que apresentou o menor volume desgastado. O volume desgastado de 5,95(±0,85) x 10^{-7} mm^3 foi obtido pela amostra 150 Hz, amostra com tamanho de grão de 0,84 ± 0,57 mm, conforme se pode observar no gráfico da Figura 97. Esse resultado, confirmou a hipótese de que um tamanho de grão menor poderia minimizar o volume de desgaste. Sob condições ligeiramente próximas Jiang e Stack [201] estudaram o desgaste por deslizamento da liga Stellite 12 (Co-Cr) contra o aço inoxidável 316L, em ambiente aquoso. Estes autores verificaram que o volume desgastado nas amostras de aço aumentou drasticamente em condições húmidas, devido à remoção das partículas que formavam uma camada protetora. O procedimento empregue foi muito semelhante ao utilizado neste estudo (movimento alternativo com curso total de 10 mm, carga normal de 5 N em solução de fluído corporal). Duran et al. [202] estudaram as propriedades tribológicas de ligas Co-Cr-Mo fundidas e processadas por fusão seletiva a laser (SLM), sob condições húmidas (solução de saliva artificial), usando uma esfera de alumina como contracorpo. Foi relatada uma taxa de desgaste de 2,27 x 10^{-6} mm^3/Nm para a liga fundida, superior aos valores obtidos neste estudo. Conforme observado pelos pesquisadores Narayan et. al [34] e Rosentahal et al. [35], as amostras com menores tamanhos de grão apresentam resultados de COF, taxa de desgaste e volume desgastado satisfatórios, vide Figuras 97-99 e a Tabela 20.

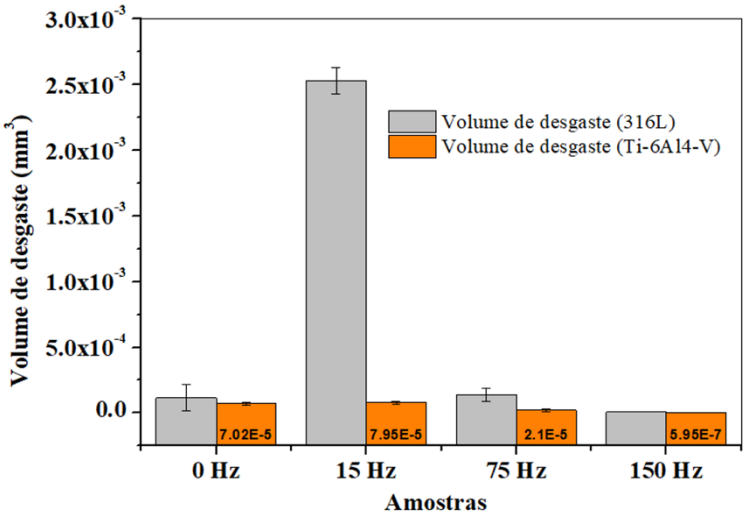


Figura 97. Volume desgastado para os pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução de lactato de Ringer lactato à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição com frequências de EMS entre 0 Hz e 150 Hz.

Na Figura 98 está representado o valor do COF para os pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V. A Tabela 16 também apresenta os resultados do COF de todas os pares tribológicos ensaiados. As amostras foram imersas em solução de lactato de Ringer durante os testes. Os menores valores de COF foram obtidos com o par da placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo de Ti-6Al-4V, entre 0,37 ±0,05 e 0,45±0,08. Na Figura 99 está representada a taxa de desgaste das diferentes amostras., O melhor resultado, i.e., a taxa de desgaste mais baixa,3,31(±0,9) x 10^{-9} mm^3/Nm, é a da amostra 150 Hz usando como contracorpo a esfera de Ti-6Al-4V. De notar que as taxas de desgaste mais baixas foram determinadas em ensaios que utilizam a esfera de Ti-6Al-4V como contracorpo. Tal como para os resultados de COF e do volume desgastado, não se consegue estabelecer uma tendência de variação dos resultados de desgaste com o tamanho de grão. O que está de acordo com o observado por Varano et al. [182], que determinaram que o desgaste era fortemente afetado pelo teor de carbono em solução sólida e essencialmente independente do tamanho do grão ou das características dos carbonetos.

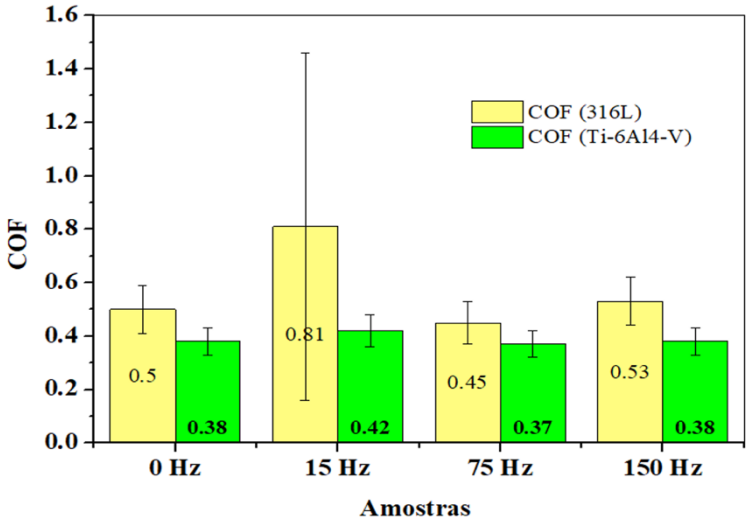


Figura 98. Coeficiente de fricção para os pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução de lactato de Ringer à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição com frequências de EMS entre 0 Hz e 150 Hz.

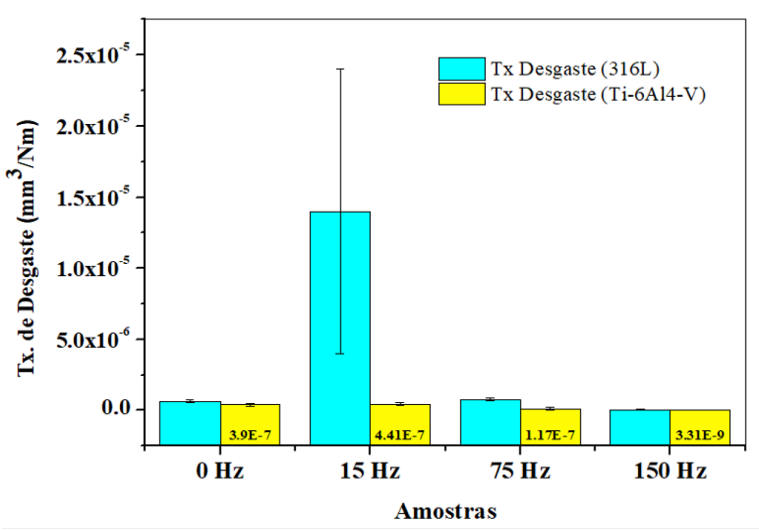


Figura 99. Taxa de desgaste dos pares tribológicos placa de Co-Cr-Mo versus contracorpo – esfera 316L e Ti-6Al-4V (imersos numa solução lactato de Ringer à temperatura corporal). As placas foram obtidas por fundição nas frequências de EMS de 0 Hz a 150 Hz.

Tabela 19. COF, taxa de desgaste específico e volume desgastado medidos durante testes de desgaste usando esferas 316L e Ti-6Al-4V contra as amostras de liga Co-Cr-Mo, imersas numa solução de lactato de Ringer à temperatura corporal.

Amostra e esfera	COF ± DP	Taxa de desgaste (k) (mm^3/Nm)	Volume de desgaste (mm^3)	Tamanho de grão (mm)
Sem EMS_316L	0,50 ± 0,09	(6,44±1) x 10^{-7}	(1,16±1) x 10^{-4}	5,51 ± 1,91
Sem EMS _Ti-6Al-4V	0,38 ± 0,05	(3,90±1) x 10^{-7}	(7,02±1) x 10^{-5}	
15 Hz_316L	0,81 ± 0,65	(1,40±0,91) x 10^{-5}	(2,53±0,7) x 10^{-3}	0,93 ± 0,67
15 Hz _Ti-6Al-4V	0,42 ± 0,06	(4,41±1) x 10^{-7}	(7,95±1) x 10^{-5}	
75 Hz_316L	0,45 ± 0,08	(7,83±0,9) x 10^{-7}	(1,41±0,5)) x 10^{-4}	0,79 ± 0,54
75 Hz _Ti-6Al-4V	0,37 ± 0,05	(1,17±1) x 10^{-7}	(2,10±1) x 10^{-5}	
150 Hz_316L	0,53 ± 0,09	(4,95±1) x 10^{-8}	(8,90±1) x 10^{-6}	0,84 ± 0,57
150 Hz _Ti-6Al-4V	0,38 ± 0,05	(3,31±0,9) x 10^{-9}	(5,95±0,85) x 10^{-7}	

O desgaste é descrito como perda progressiva de material da superfície de um corpo em movimento relativo entre peças ou componentes em contato [203]. O desgaste normalmente é dividido em dois tipos principais: desgaste adesivo e desgaste abrasivo [204].

Em materiais multicomponentes, por exemplo ligas metálicas, a resistência ao desgaste depende das fases individuais presentes em microestrutura da liga em relação à fração volúmica, tamanho e morfologia das fases [182]. Com o aumento da fração volúmica, há consequentemente um aumento na resistência ao desgaste abrasivo devido a maior dureza dos carbonetos, quando comparado a matriz. Shetty et al. [205] e Parreiras et al. [206] reportam que os carbonetos melhoram o comportamento ao desgaste dos materiais não apenas devido às suas propriedades de alta dureza, mas também atuam como uma barreira protetora contra a delaminação da matriz.

Logo, a suposição de que um melhor desempenho em termos de desgaste pode ser alcançado aumentando a fração volúmica de carboneto pode nem sempre ser verdadeira [207, 208]. Por outro lado, a função protetora dos carbonetos dependerá da natureza das superfícies de contato (isto é, superfícies semelhantes ou diferentes), a fração, a forma e morfologia dos carbonetos [182].

A resistência ao desgaste foi melhorada, influenciada pela microestrutura e o número de fases secundárias (carbonetos). A amostra de 75 Hz, com o menor tamanho de grão (0,79 mm) e apresentou o menor coeficiente de fricção (0,37±0,05).

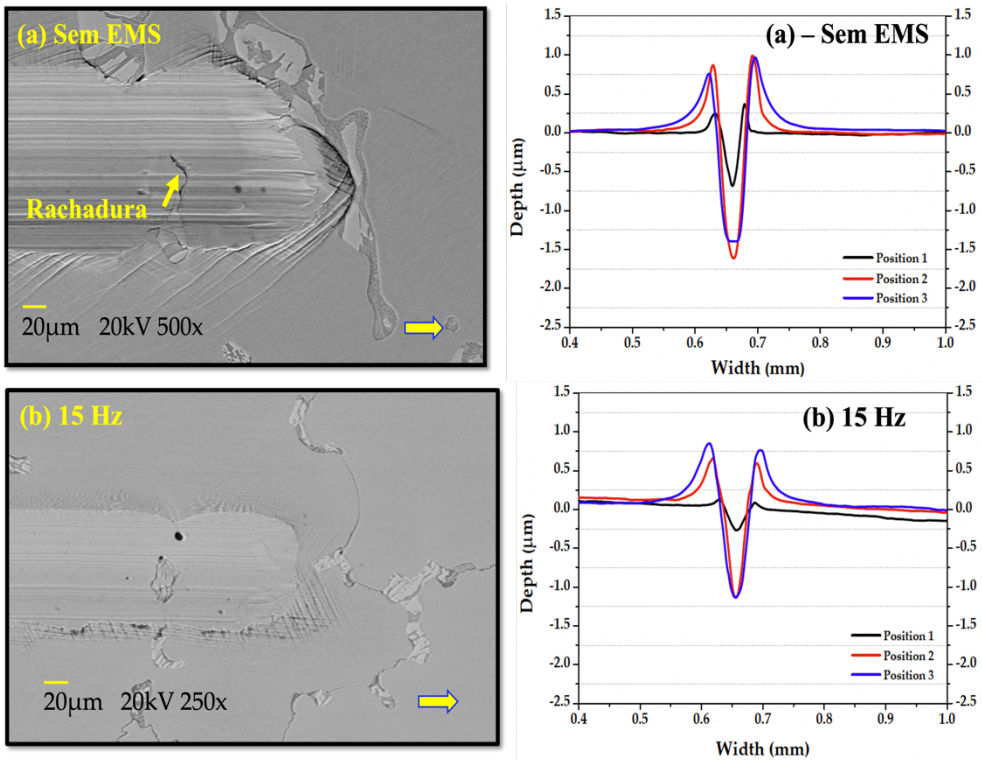
Os resultados sugerem que o módulo de elasticidade reduzido e o índice de plasticidade influenciaram o baixo coeficiente de fricção para a amostra 75 Hz. Um

terceiro corpo formado durante os testes de fricção pode ter contribuído para a redução do coeficiente de fricção. Além disso, a menor taxa de desgaste (3,31±0,9) $x10^{-9}$ mm^3/Nm) foi observado na amostra 150 Hz, e também apresentou um menor volume desgastado (5,95±0,85) x 10^{-7} mm^3) (Tabela 19). Teste de desempenho tribológico das quatro ligas mostrou que a taxa de desgaste da amostra 150 Hz foi mais de 10 vezes menor em comparação com as outras três amostras da liga (sem EMS, 15 Hz e 75 Hz).

5.3 ENSAIO DE RISCA

Os ensaios de risca foram realizados com um indentador cônico de diamante, do tipo Rockwell C, conforme a norma ASTM C1624-05 (já citada anteriormente), aplicando uma carga progressiva (de 0,5 N até 10 N). As amostras apresentaram diferentes tipos de deformação, incluindo micro-abrasão. Vistas em corte transversal foram usadas para avaliar os mecanismos de desgaste e a profundidade dos riscos. As imagens de SEM e os perfis dos riscos produzidos em quatro amostras da liga Co-Cr-Mo (produzidas com agitação eletromagnética de 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz) são apresentadas na Figura 100. A imagem topográfica do risco mostra apenas as superfícies superiores com ranhuras, fissuras e outros defeitos. No entanto, o perfil do trilho de desgaste pode indicar a quantidade de material removido, considerando a área de subsuperfície e o perfil de desgaste. Os perfis dos trilhos de desgaste destas amostras foram obtidos em três posições (início, meio e fim) ao longo do trilho. A Figura 100 (a) mostra que o risco da amostra sem EMS levou a um empilhamento maciço de material (*pile-up*) nas bordas do risco. O material riscado foi empurrado à frente do indentador e então arrastado para os lados do trilho. A Figura 100 (b) mostra riscos com baixa profundidade na amostra de 15 Hz, juntamente com deslocamento de material pela ação da ponta de diamante. A Figura 100 (c) mostra o risco na amostra de 75 Hz e o material arrastado para os lados do risco. Um grande volume de material riscado foi empurrado na frente do penetrador formando uma proa (*wedge formation*), associada ao empilhamento nos lados do risco, formando ombros (*pile-up*). Portanto, os mecanismos de abrasão foram o mecanismo de sulcamento (*microploughing*) e microcorte (*microcutting*) com formação de resíduos de desgaste (*debris*). A Figura 100 (d) mostra o risco da amostra de 150 Hz, também com uma profundidade significativa, mas com um empilhamento mais reduzido nos lados do risco, enquanto uma pequena quantidade de material foi empurrada para a frente do indentador. A profundidade do risco e os mecanismos de deformação da liga foram indicativos de

mecanismos de micro-abrasão. Pode-se observar que um volume considerável do material riscado foi empurrado na frente do indentador e foi depositado nos lados do risco. Assim, os mecanismos de abrasão ativos foram mecanismo de sulcamento (*microploughing*) e microcorte (*microcutting*). Uma profundidade menor do risco sugere maior resistência à abrasão, com menor perda de material. Os valores médios de f_{ab} para as amostras também são mostrados na Tabela 19.



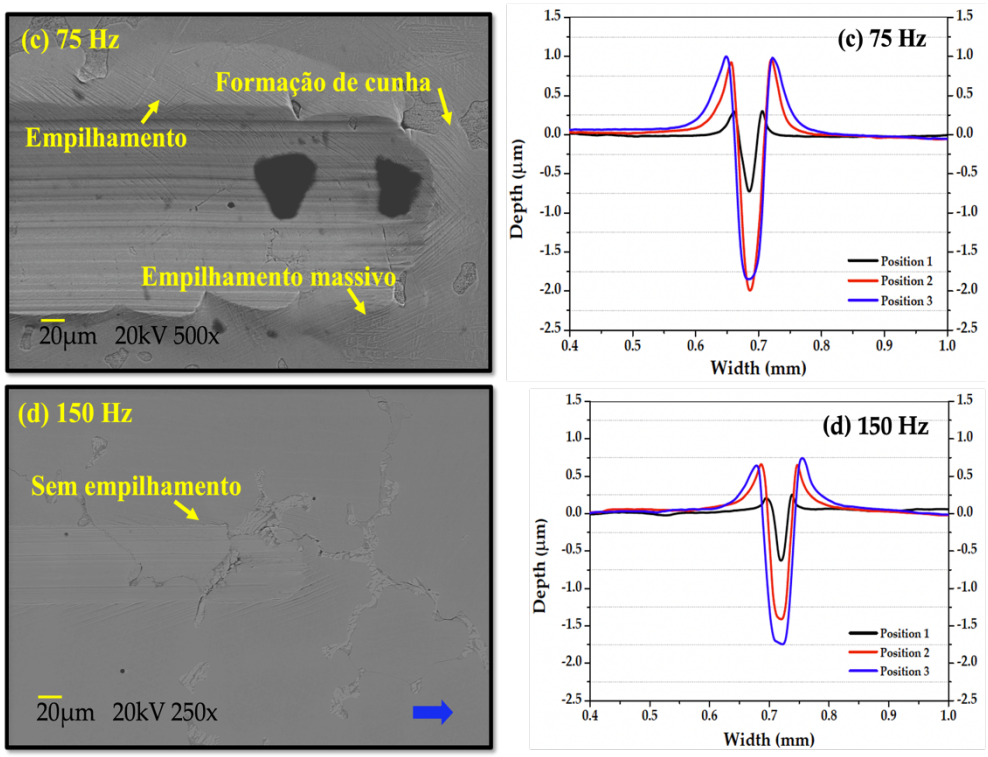


Figura 100. Imagens de SEM das sulcos e perfis de riscos em diferentes posições dos trilhos de arranhões para amostras (a) Sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz

A Figura 101 contém quatro imagens via microscopia ótica dos trilhos obtidos em testes de risca e quatro gráficos de força normal e do coeficiente de fricção (COF) medidos ao longo do ensaio. Estes ensaios foram realizados com um indentador de diamante Berkovich sob uma força normal crescente. Pode ser visto, nas imagens de microscopia ótica, um aumento progressivo da profundidade ao longo do trilho de desgaste. A variação do coeficiente de fricção ao longo do trilho refletiu a remoção de material durante o ensaio.

A forma do indentador influencia o tamanho e a largura do empilhamento, com formas mais angulares produzindo ressaltos estreitos com maior altura de pico, enquanto formas mais arredondadas produzem ressaltos mais planos [209]. Nas ligas policristalinas, os grãos apresentam diferentes orientações cristalográficas em relação ao plano da superfície, o que influencia significativamente o comportamento durante a deformação. Em outras palavras, a deformação pode ser avaliada pela profundidade dos riscos. O empilhamento e a formação de detritos de desgaste podem diferir significativamente de grão para grão, devido à variação da orientação cristalográfica ao longo das fronteiras de grão. Os resultados para as amostras 0 Hz-150 Hz com diferentes tamanhos de grão mostraram que um tamanho de grão maior (5,51 ± 1,91 mm) teve maior tendência ao empilhamento, o que corrobora a necessidade de menores grãos para aumentar a resistência mecânica, conforme citado previamente por Narayan e colaboradores [34] e Rosentahal e colaboradores [35]. Embora a liga Co-Cr-Mo possua

algumas estruturas lamelares, ela possui uma microestrutura com alta quantidade de carbonetos, causando maior dureza superficial. No entanto, estas fases estão essencialmente distribuídas ao longo das fronteiras de grão, a matriz de cobalto é mais macia e propensa a um sulcamento substancial, com intensa deformação. A amostra sem EMS (Figura 101 (a)), com um COF foi de 0,23 ± 0,01, foi a que apresentou menor resistência a riscos. Na amostra 15 Hz (Figura 101 (b)), o COF foi ligeiramente menor (0,22 ± 0,02) e observou-se aumento na remoção de material ao longo do risco, com formação de empilhamento e detritos. A amostra 75 Hz (Figura 101 (c)), apesar do COF de 0,21 ± 0,01, apresentou considerável remoção de material, envolvendo microcorte e sulcamento do início ao fim do risco, com presença de material estilhaçado. Por fim, a amostra 150 Hz (Figura 101 (d) apresentou o menor COF (0,18 ± 0,01), com baixa remoção de material, em comparação com as demais amostras, como pode ser visto pela comparação dos gráficos e das imagens dos riscos (acima do gráfico), com apenas dois pontos onde pequenas quantidades de material foram removidas por sulcamento. Para todas as amostras, os valores de COF apresentaram uma variação bastante baixa.

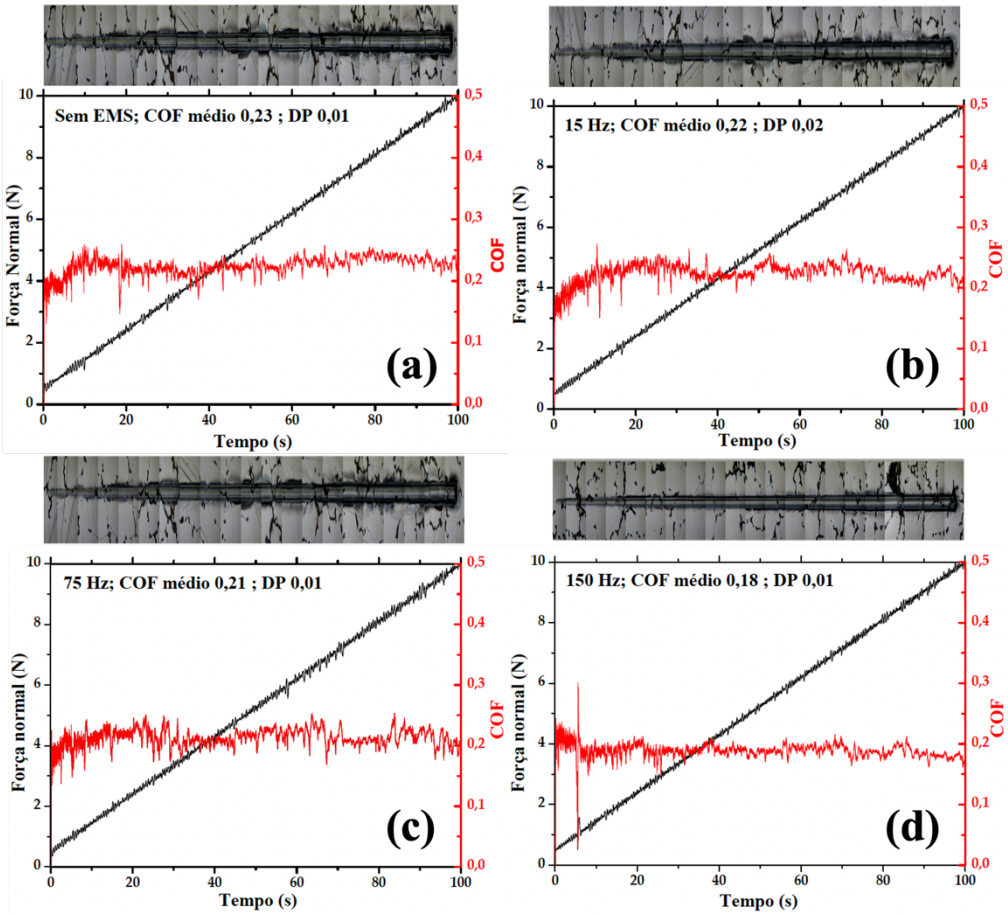


Figura 101. Resultados experimentais para o teste de risco com carga em rampa das amostras de liga Co-Cr-Mo (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz, usando um penetrador de diamante Berkovich, mostrando a força normal (profundidade) e COF, juntamente com imagens dos trilhos de riscos

A Figura 102 (a) mostra um gráfico de perfis de riscos, enquanto a Figura 102 (b) mostra imagens de microscopia ótica dos trilhos completos dos riscos, produzidos com o indentador de diamante Berkovich. O trilho da amostra de 75 Hz apresentou maior profundidade, volume e área, em comparação com as outras amostras. Os trilhos das amostras 0 Hz e 15 Hz apresentaram grandes volumes e áreas desgastadas, enquanto o trilho da amostra 150 Hz apresentou baixo volume e área desgastada (Tabela 20), refletindo a maior resistência desta amostra durante o ensaio de risca.

Considerando a formação de empilhamentos, a área do ombro foi significativamente maior na posição #3, ou seja, no final (com carga em torno de 10 N). A área de empilhamento não está associada à remoção de massa, pois ocorre nos lados dos sulcos. A área de empilhamento deve ser descontada da área total removida, a fim de calcular o desgaste durante os ensaios de risca [210]. Durante os testes de risca, o material é empurrado na frente da ponta cônica e deslocado para as bordas dos trilhos. Com uma carga maior, a profundidade do risco aumenta e o volume de material que é deslocado horizontalmente também aumenta, Como descrito anteriormente por Bellemare et al. [211].

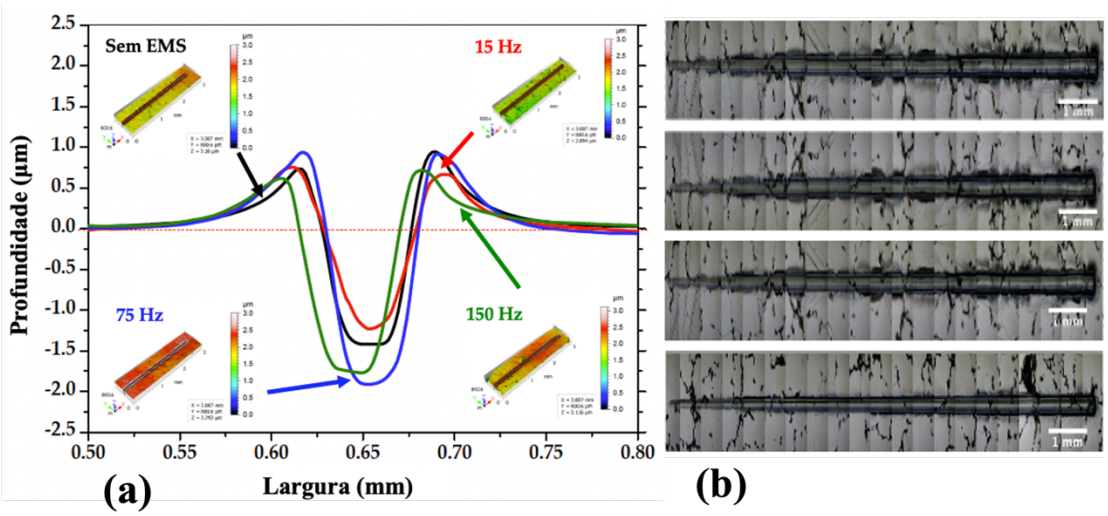


Figura 102. (a) Seção transversal do perfil, em função da profundidade, obtidas por perfilometria ótica 3D. (b) Imagens dos resultados experimentais para o teste de arranhões de carga em rampa das amostras 0 Hz-150 Hz da liga Co-Cr-Mo.

Mischler e Muñoz [140] consideraram um valor de E (módulo de elasticidade) de 248 GPa para a liga Co-Cr-Mo. Mais recentemente, O'Toole et al. [212] relataram que o módulo de Young de 210 GPa era muito maior do que para a perna humana ou osso cortical do braço, para o qual o módulo de Young é inferior a 20.000 MPa [213]. Comparando os valores encontrados neste estudo com outros estudos anteriores, o módulo de Young desta liga pode ser considerado seguro para aplicações em implantes. Os resultados obtidos para f_{ab}, dureza, módulo de elasticidade reduzido, módulo de

elasticidade, índice de plasticidade, profundidade do trilho, área do trilho e volume do trilho desgastado são exibidos na Tabela 20 para as diferentes amostras de liga Co-Cr-Mo.

Tabela 20. Resultados obtidos para amostras de ligas Co-Cr-Mo 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz submetidas a teste de risca (*scrathing*).

Amostra	Fator de remoção de material (f_{ab})	Dureza (H, GPa)	Módulo elástico reduzido (E_r, GPa)	Módulo elástico (E, GPa)	Índice de plastic i-dade (H/E)	Profundi-dade média dos riscos (μm)	Área média do trilho desgastada (μm^2)	Volume de trilho desgastada (μm^3)
0 Hz	0,26	6,50 ± 0,8	212±6,6	210	0,03	1,43±0,5	19,40±4,61	$7,3 \times 10^{-2}$
15 Hz	0,51	7,09 ± 0,5	214±4,1	245	0,03	1,23±0,2	13,75±3,34	$1,2 \times 10^{-2}$
75 Hz	0,21	7,18 ± 0,5	218±8,2	273	0,03	1,93±0,5	25,34±3,61	$1,5 \times 10^{-2}$
150 Hz	0,32	7,35 ± 0,9	210±7,4	238	0,03	1,75±0,1	6,20±0,31	$2,1 \times 10^{-2}$

Hutchings and Shipway [214] orientam que nos testes de risco onde o penetrador Rockwell C é arrastado pela superfície da amostra sob uma carga aumentada linearmente, provoca danos que podem ser avaliados em termos de fissuras e delaminação e a avaliação é feita por comparação dos danos causados. As amostras testadas neste estudo foram fundidas por investment casting com aplicação da agitação eletromagnética durante a solidificação da liga de Co-Cr-Mo, melhorando a resistência ao desgaste. Todas as amostras foram submetidas ao teste de risca com carregamento constante e progressivo e um penetrador tipo Rockwell C para avaliar o comportamento tribológico da liga.

No teste de risco, as amostras da liga Co-Cr-Mo sem EMS, 15 Hz e 75 Hz apresentaram maior deformação de empilhamento em ambos os lados da pista. A liga Co-Cr-Mo com granulometria reduzida, principalmente a amostra de 150 Hz, apresentou resistência significativa nos testes de risco. Além disso, esta amostra apresenta o menor COF médio (0,18±0,01).

Os resultados obtidos no teste de risco indicam que o método de fundição por investment casting com aplicação de agitação eletromagnética afetou positivamente nas amostras, mostrando melhor resistência ao risco aplicado em rampa crescente (0-10 N). Com o menor tamanho médio de grão (0,79±0,54) a amostra de 75 Hz apresentou menor fator de remoção (0,21) e módulo elástico reduzido (218±8,2 GPa) e área, em comparação com as demais amostras. A amostra de 150 Hz com segundo menor tamanho médio de grão teve melhor desempenho quando comparamos com as demais amostras testadas (sem EMS, 15 Hz e 75 Hz).

Os resultados obtidos nos testes de riscos mostram que o método de fundição por cera perdida (investment casting) aplicando agitação eletromagnética (EMS) tem um efeito positivo nas amostras, apresentando melhor resistência a riscos com carga aumentada linearmente durante os testes (0-10 N). Mesmo com o menor tamanho médio de grão (0,79±0,54), a amostra de 75 Hz apresenta maior profundidade, volume e área em comparação com outras amostras. Porém, a amostra de 150 Hz com o segundo menor tamanho médio de grão (0,84 ± 0,57) teve melhor desempenho em comparação com as outras amostras testadas (sem EMS, 15 Hz e 75 Hz).

6. ENSAIOS DE TRIBOCORROSÃO

O capítulo é dedicado aos testes de tribocorrosão da liga de Co-Cr-Mo. Estes ensaios têm como objetivo avaliar o efeito das alterações microestruturais causadas pela utilização de agitação eletromagnética na resistência ao desgaste e a corrosão. Então, as amostras foram submetidas ao processo de tribocorrosão imersas num fluido simulando os líquidos corpóreos (solução de lactato de Ringer). Foi investigado o comportamento da liga quando sujeita a ação dos modos estáticos (potencial de circuito aberto - OCP) e dinâmicos (com atrito mecânico) usados nos testes de tribocorrosão. As análises dos resultados destes ensaios deram origem a uma apresentação no 4th International Brazilian Conference on Tribology, além de uma submissão de artigo na revista científica Journal of Materials (Basel)

6.1 COMPORTAMENTO DE TRIBOCORROSÃO

O mesmo potencial catódico foi usado para todos os materiais de teste. Na Figura 102, é possível observar a resistência à tribocorrosão da liga Co-Cr-Mo produzida por fundição por precisão usando EMS. A liga Co-Cr-Mo apresenta um comportamento passivo, formando espontaneamente uma camada protetora de óxido [215]. O potencial catódico e a queda de corrente começam após o início do deslizamento (*reciprocating motion*) em diferentes ligas, e isso pode ser devido ao aumento da rugosidade do material danificado mecanicamente. Conforme também relatado por Diomidis et al. [216], quando o deslizamento começa, há uma queda repentina nos valores de OCP devido ao contato mecânico entre a esfera de alumina e a superfície da amostra. A realização do experimento foi em triplicada.

Também na Figura 103 é possível observar que, no modo estático, o OCP da amostra sem EMS tem valor bem menor que as demais amostras, indicando a formação e consumo da camada passiva (o potencial de recuperação corresponde à passivação do filme). Quando o deslizamento (fricção) se inicia, há uma diminuição do OCP em todas as amostras, essa queda abrupta pode significar a quebra ou a deterioração do filme protetor passivo, com maior destaque na amostra sem EMS. A amostra sem EMS (A1) apresenta uma redução significativa do OCP quando a fricção começa, de -0,16 a -0,45 V, retornando para -0,16 V na parte final do ensaio. Esse resultado mostra uma tendência para a remoção da camada passiva. A amostra 15 Hz (A2) apresenta um comportamento semelhante, durante o período dinâmico tem uma redução do OCP (-0,19 a -0,42 V), retornando a -0,14V no final do ensaio. A amostra 15 Hz (A2) é a segunda mais propícia

a corrosão, com um valor médio do OCP de -0,36 V durante o período dinâmico, com fricção, recuperando gradualmente até atingir um valor de -0,14 V. A amostra 150 Hz (A4) tem valores próximos da amostra 75 Hz (A3). Quando o fricção começa há uma diminuição do valor do OCP (de -0,14 para -0,39 V) que volta a -0,17 V no fim do ensaio. Contudo, a amostra 75 Hz (A3) apresenta a menor tendência a corrosão, conforme se pode verificar comparando os valores do OCP durante o período dinâmico, relativamente às amostras 15 Hz e 150 Hz e, principalmente, à amostra sem EMS. Estes resultados podem ser associados à redução do tamanho de grão obtida nas amostras fundidas com EMS.

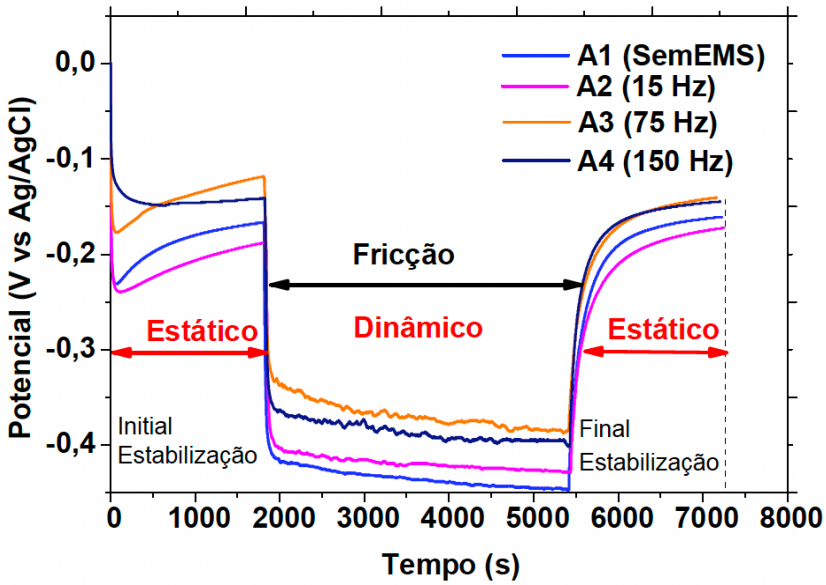


Figura 103. Evolução dos valores de potencial de circuito aberto (OCP vs. Ag/AgCl) antes, durante e após testes de tribocorrosão, usando uma esfera de alumina contra as amostras sem EMS, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz

Após o ensaio de tribocorrosão por desgaste abrasivo (mecânico) e corrosão (eletroquímico), os trilhos de desgaste das amostras foram analisados, vide Figura 104. O trilho com marcas de linhas de deformação extrudadas ajuda a entender a constituição física das interações amostra-eletrólito-esfera no processo de desgaste/corrosão. Nas imagens as setas indicam a direção do deslizamento.

A Figura 104 mostra a morfologia dos trilhos de desgaste de todas as amostras. Nas imagens, as setas indicam a direção do deslizamento. Esta liga apresenta uma microestrutura com dendrites de uma solução sólida de cobalto, fase mais escura das imagens de SEM da Figura 104, com carbonetos, zonas mais claras das mesmas imagens, dispersos na região interdendrítica, ao longo das fronteiras de grão, juntamente com estruturas lamelares [4]. A Figura 104 (a) mostra as marcas de desgaste, além de muitos

sulcos na superfície da amostra sem EMS. A Figura 104 (b) mostra a superfície da amostra de 15 Hz, com linhas de deformação aumentadas no trilho de desgaste. A Figura 104 (c) apresenta uma imagem da superfície da amostra de 75 Hz, mostrando o aparecimento de marcas de abrasão e algumas inclusões. Todas os trilhos de desgaste apresentam ranhuras deslizantes que podem ser atribuídas ao desgaste abrasivo. A Figura 104 (d) mostra a superfície da amostra 150 Hz, com picadas agrupadas e sulcos alinhados.

Conforme relatado na literatura [140, 217, 218] no sistema desgaste-corrosão, existem dois processos: (a) delaminação mecânica da camada passiva na trilho de desgaste e (b) passivação eletroquímica progressiva dessa área de trilho de desgaste ativo. Observamos ambos os processos (mecânico e eletroquímico) nas amostras. Nos seus trabalhos, Shetty et al. [219] afirmaram que os carbonetos têm um forte impacto na resistência ao desgaste do material, não apenas pela sua elevada dureza, mas também porque funcionam como uma barreira protetora contra a delaminação da matriz. Além disso, Rituerto et al. and Neville et al. [220, 221] confirmam que a camada de óxido formada nas ligas Co-Cr é composta principalmente de óxido de crómio (Cr_2O_3).

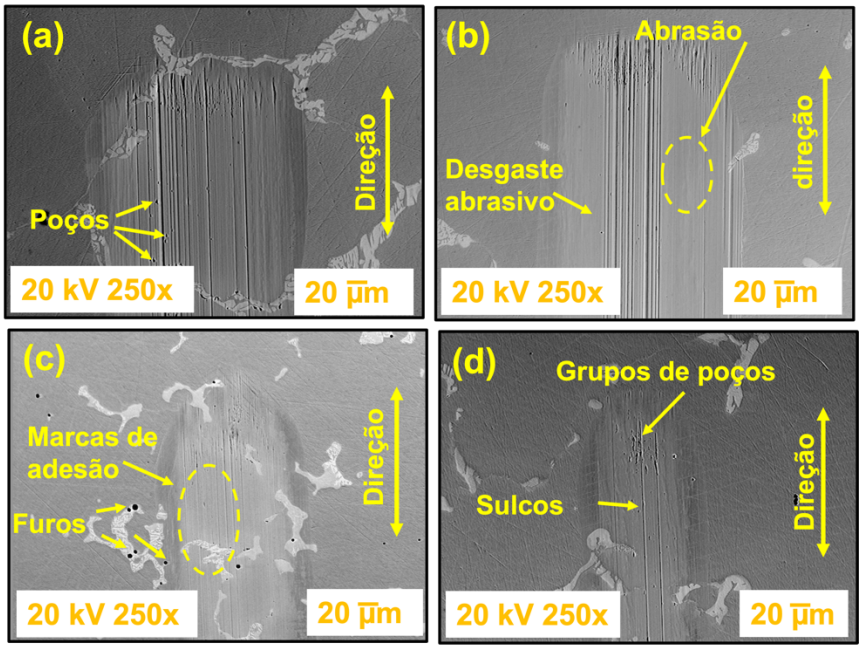


Figura 104. (a–d). Imagens de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) de superfícies corroídas e desgastadas na presença de solução de lactato de Ringer: (a) Sem EMS; (b) 15 Hz; (c) 75 Hz e (d) 150 Hz.

6.2 VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE FRICÇÃO SOB OCP

A Figura 105 contém os resultados do coeficiente de fricção e a evolução do potencial de circuito aberto (OCP vs. Ag/AgCl) obtidos durante os testes de tribocorrosão usando uma esfera de alumina contra a liga Co-Cr-Mo numa solução de lactato de Ringer. A variação do coeficiente de fricção durante os ensaios de tribocorrosão, de 2700 s a 5400 s, é apresentada nos gráficos da Figura 105, podendo também observar-se a estabilização do OCP antes e após o ensaio de desgaste (períodos estáticos). Pode observar-se um aumento abrupto do coeficiente de fricção no início do deslizamento, esse aumento do COF deve-se à não padronização e à necessidade de ajuste das superfícies em contato (*ball-on-plate*). As oscilações mais acentuadas na curva COF, podem ser atribuídas à presença de partículas, terceiro corpo, que ficara presas entre o par deslizante. Em outras palavras, a aplicação de um potencial anódico externo acelera a dissolução da superfície metálica e há um excesso de corrosão induzido pela fricção [141]. O filme é uma superfície passiva fina, que é removido com desgaste mecânico devido ao contacto tribológico. Na Figura 105 (a), observar-se a curva da amostra sem EMS, que possui um tamanho de grão maior, e apresenta um COF relativamente elevado (0,36 ± 0,09), relativamente às outras amostras. O coeficiente de fricção é aquele que apresenta maior irregularidade, possivelmente devido às partículas originadas pelo processo de desgaste, que são introduzidas no trilho de desgaste, sugerindo que estas estão em maior quantidade. Ao fim de 3500 s, observa-se um rápido aumento do coeficiente de fricção, atingindo o valor médio de 0,36 ± 0,08. Figura 105 (b) mostra os resultados dos ensaios da amostra de 15 Hz, para esta amostra o COF forma uma rampa crescente e suave até se estabilizar para um valor de 0,34±0,15, mesmo com uma diminuição do OCP na amostra. A Figura 105 (c) mostra os resultados da amostra de 75 Hz, esta amostra apresenta um coeficiente crescente até 3200 s, estabilizando posteriormente em 0,35 ± 0,06. A Figura 105 (d) mostra os resultados da amostra de 150 Hz, com um coeficiente crescente até próximo dos 3000 s, após o que tende a se estabilizar, apresentando a média de estável em 0,35 ± 0,08. Estes resultados são apresentados na Tabela 21.

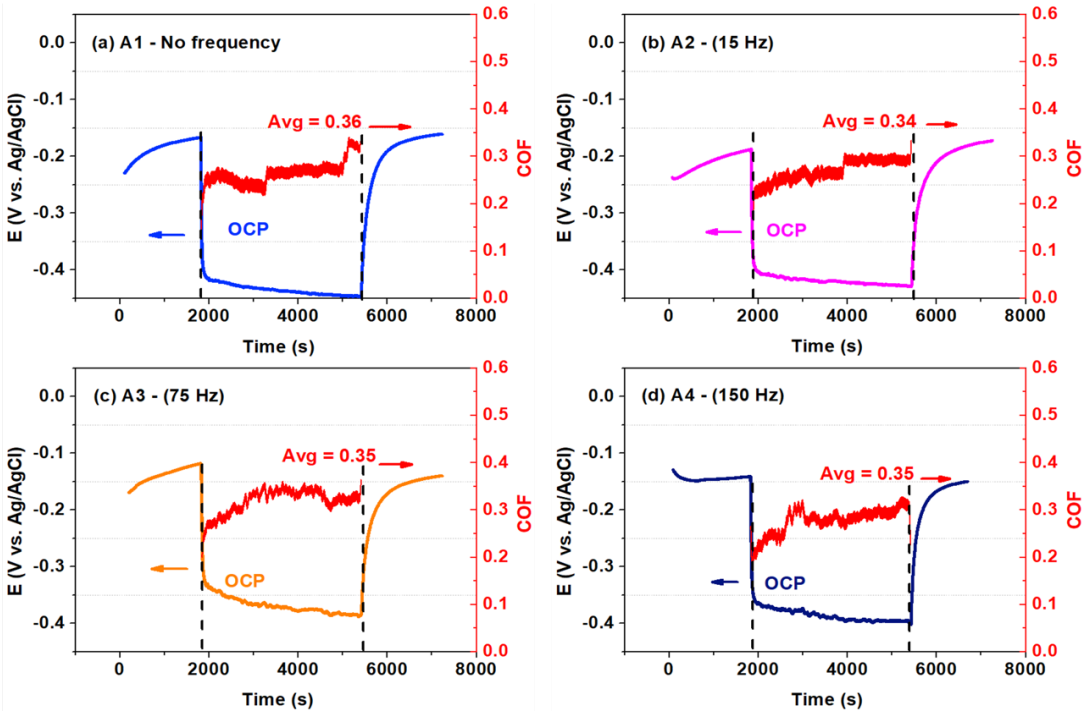


Figura 105. Resultados dinâmicos do coeficiente de fricção, COF, obtidos durante o teste de tribocorrosão usando uma esfera de alumina contra a liga Co-Cr-Mo em ringer lactato. Amostras: (a) sem EMS, (b) 15 Hz, (c) 75 Hz e (d) 150 Hz.

Yan et al. [218] estudaram os mecanismos de dano por desgaste/tribologia intensificados por corrosão em ligas de Co-Cr-Mo forjadas com alto teor de carbono e Co-Cr-Mo com baixo teor de carbono. Eles usaram três soluções biológicas: 50% de soro bovino, DMEM- *Dulbecco's Modified Eagle's Medium* e solução de NaCl a 37 °C. No decorrer das suas experiências, encontraram, usando solução de NaCl um COF de 0,79 para a liga de alto carbono Co-Cr-Mo. Doni et al. [222] avaliaram o comportamento em deslizamento a seco e tribocorrosão da liga biomédica Co-Cr-Mo prensada a quente em comparação com as ligas Co-Cr-Mo e Ti-6Al-4V fundidas; o valor do COF mais significativo foi de 0,40, usando o eletrólito NaCl. Por sua vez, Buciumeanu et al. [223] investigaram o comportamento em tribocorrosão de ligas Co-Cr-Mo prensadas a quente em saliva artificial. Eles usaram amostras quadradas de Co-Cr-Mo produzidas por um processo convencional de prensagem a quente numa matriz de grafite a três temperaturas selecionadas (900, 1000 e 1100 °C). Eles encontraram valores de COF entre 0,36 e 0,37 (prensado a quente a 900 °C = 0,37; 1000 °C = 0,36 e 1100 °C = 0,37). Duran et al. [202] efetuaram uma caracterização tribológica da liga Co-Cr-Mo, fundida e processada por SLM, em soluções de saliva seca e húmida. Eles descobriram, para a liga fundida, um valor de COF de 0,48 e uma taxa de desgaste de $2{,}27 \times 10^{-6}$ mm^3/Nm em solução de saliva. Cassar et al.[224] estudaram o desgaste por corrosão de uma liga de Co-Cr-Mo não

tratada e endurecida superficialmente por cementação, deslizando contra uma superfície de alumina na solução de Ringer. O estudo mostra que, embora a liga cementada tenha uma perda de desgaste ligeiramente maior no potencial catódico, ela foi capaz de reduzir significativamente a perda de material quando testada em condições de circuito aberto e potencial anódico. Ambas as amostras apresentaram valores de COF na faixa de 0,40 ~ 0,55.

Comparando esta investigação, nomeadamente aos testes de tribocorrosão, a amostra de 150 Hz (A4) com tamanho de grão reduzido (0,84 ± 0,57 mm) apresenta valores de COF (0,35 ± 0,08) e taxa de desgaste (1,90 $x10^{-6}$ mm^3 / Nm) melhores do que os apresentados na literatura.

6.3 VOLUME DE MATERIALS DESGASTADO

A aplicabilidade dos métodos utilizados para reduzir a degradação dos materiais (desgaste ou corrosão) pode ser avaliada através da determinação da perda de material. O perfil de desgaste pode indicar a quantidade de material desgastado, medindo a área sob a superfície no perfil de desgaste [161]. Os perfis de desgaste da liga medidos por perfilometria bidimensional das amostras desgastadas e o volume correspondente do trilho de desgaste são mostrados na Figura 106. Os perfis dos trilhos mostram uma profundidade de: sem EMS (~0,33 μm), 15 Hz (~0,41 μm), 75 Hz (~0,29 μm) e 150 Hz (~0,44 μm). Os trilhos apresentam uma maior área desgastada na região do pico, que pode ser identificada pela escala de cores na Figura 106. É possível correlacionar os perfis das amostras (profundidade x largura) mostradas na Figura 106 com imagens de interferometria 2D de trilhos desgastados por tribocorrosão em amostras da liga Co-Cr-Mo. Na Figura 106 (a), o trilho contém maior área de desgaste na região do pico, que pode ser identificada pela escala de cores. A Figura 106 (b) mostra um comportamento diferente com um pico mais aguçado. A Figura 106 (c) mostra o pico mais proeminente, mas com a menor largura. A Figura 106 (d) mostra uma profundidade menor comparativamente com as outras amostras, mostrando pico mais proeminente. A comparação destes resultados indica que a amostra de 150 Hz apresentou menor área de trilho e volume desgastado que as restantes amostras.

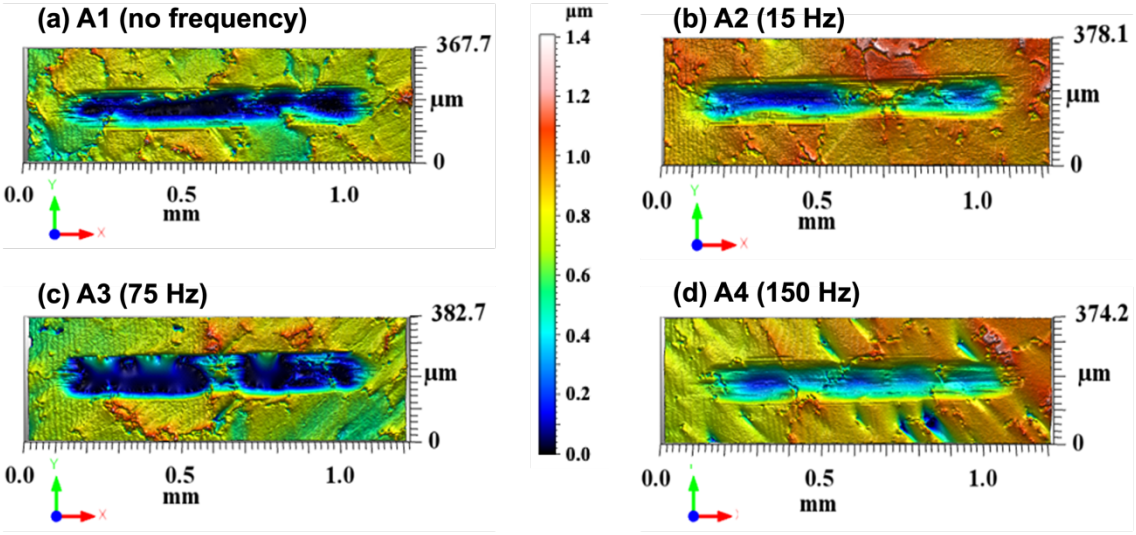


Figura 106. Análise de perfilometria de trilhos desgastados por tribocorrosão nas amostras da liga Co-Cr-Mo (Sem EMS, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz)

Os resultados obtidos para COF, área, taxa de desgaste e volume de desgaste dos trilhos são resumidos na Tabela 21 para as superfícies 0 Hz, 15 Hz, 75 Hz e 150 Hz da liga Co-Cr-Mo. Conforme se pode constatar através destes resultados, a amostra 150 Hz apresenta um menor perfil de desgaste em todos os parâmetros devido à maior resistência ao desgaste por ação da esfera de alumina (Al_2O_3) e à tribocorrosão. Apresenta o segundo menor valor de tamanho de grão médio, atrás somente da amostra de 75 Hz. Além disso, apresenta menor volume desgastado (1,70x10-5 mm3) e menor taxa de desgaste específico (1,90 x10-6 mm3/N-1.m-1). Indicando que é um material com melhor resistência à tribocorrosão. Por outro lado, os valores de perda volumétrica determinados no decorrer desta investigação foram inferiores aos valores determinados noutros trabalhos [225, 226].

A Figura 107 mostra os resultados do tamanho de grãos, taxa de desgaste e COF das amostras da liga estudada. Ao compararmos os resultados da amostra de 150 Hz com a sem EMS verificamos que esta tem um tamanho de grão 6 vezes menor que a amostra sem EMS. A redução do tamanho de grão tem como consequência uma diminuição da distância entre partículas dos carbonetos, uma vez que estes se encontram nas regiões interdendríticas e nas fronteiras de grão. Esta amostra é também a que apresenta maior fração volúmica de carbonetos, 8,38 %. Em relação à dureza, as amostras fundidas com agitação eletromagnética apresentam todas durezas semelhantes, 15 Hz (7,09±0,51 GPa), 75 Hz (7,18±0,52 GPa) e 150 Hz (7,35±0,88 GPa), porém maiores que a amostra produzida sem agitação eletromagnética (6,54±0,80 GPa).

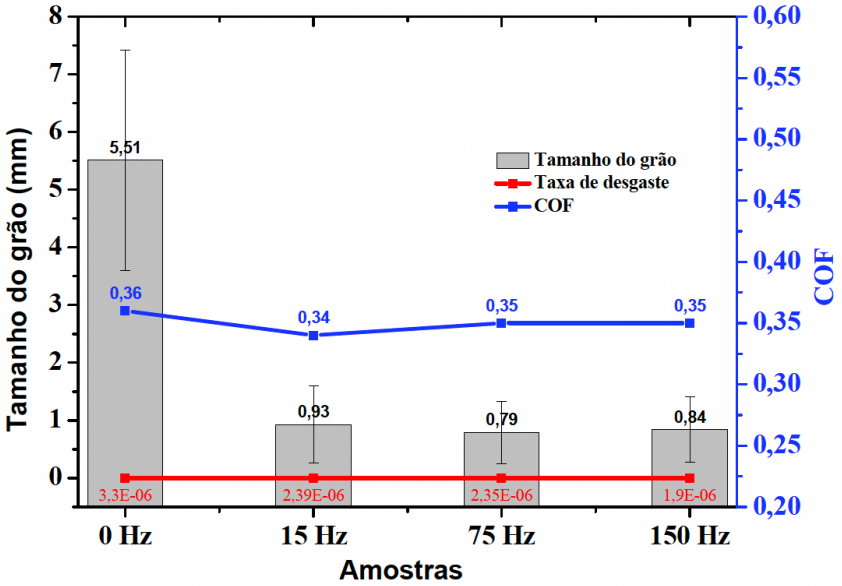


Figura 107. Comparativo entre tamanho de médio de grãos, taxa de desgaste e COF.

A superior resistência ao desgaste e melhor comportamento em tribocorrosão da amostra vazada com uma frequência de agitação eletromagnética de 150 Hz, relativamente às outras amostras ensaiadas, pode ser consequência da sua microestrutura, menor tamanho de grão, maior fração volúmica de carbonetos duros e dureza mais elevada.

Tabela 21. Tamanho do grão, dureza, COF, taxa de desgaste específica, volume desgastado, durante os testes de tribocorrosão (esfera de alumina contra Co-Cr-Mo)

Amostra / Frequência	Tamanho de grão (mm), DP	Coeficiente de fricção médio, DP	Área do trilho de desgaste (mm^2)	Taxa de desgaste específica (k) [mm^3 / N m]	Volume da área de desgaste [mm^3]
Sem EMS	5,51 ± 1,91	0,36 ± 0,09	(4.07±1 x 10^{-5})	3,30 x10^{-6}	2,97 x 10^{-5}
15 Hz	0,93 ± 0,67	0,34 ± 0,15	(3.83±1 x 10^{-5})	2,39 x10^{-6}	2,15 x 10^{-5}
75 Hz	0,79 ± 0,54	0,35 ± 0,06	(4.08±1 x 10^{-5})	2,35 x10^{-6}	2,11 x 10^{-5}
150 Hz	0,84 ± 0,57	0,35 ± 0,08	(3.53±1 x 10^{-5})	1,90 x10^{-6}	1,70 x 10^{-5}

As amostras também passaram por testes de resistência ao risco, quando um penetrador Rockwell C é arrastado contra a superfície da amostra com uma aumentada linearmente de 0 a 10 N. A amostra de 150 Hz (tamanho de grão 0,84±0,57 mm), apresentou resistência significativa nestes testes. Além disso, a amostras de 150 Hz apresenta o menor COF médio (0,18±0,01).

Por último, as amostras foram expostas aos testes de tribocorrosão para avaliação da resistência ao desgaste mecânico e eletroquímico. A tribocorrosão é o

termo geral que abrange todos os processos mecânicos (desgaste) e interações químicas (corrosão) que levam à degradação de materiais em movimento relativo [227]. Apesar de sua ocorrência generalizada e relevância industrial, ainda é pouco compreendida. O comportamento da tribocorrosão depende das propriedades dos materiais, tipo de contato e das propriedades químicas do meio [228]. Neste estudo não foi considerado a perda de material por corrosão, somente a tendência da amostra à corrosão, quando em potencial aberto (OCP).

Os resultados do COF, volume da área desgastada e taxa de desgaste das amostras nos testes de tribocorrosão demonstram que a amostra de 150 Hz (A4) apresenta um COF (0,35±0,08) menor que a amostra sem EMS, a menor taxa de desgaste específica (1,90 $x10^{-6}$ mm^3 / Nm) entre todas as amostras. Resumidamente, as amostras que tiveram suas microestruturas alteradas por EMS e com menor tamanho de grão (75 Hz e 150 Hz), apresentaram a melhor performance diante dos testes.

CONCLUSÕES

O objetivo principal desta tese foi a investigação do efeito da agitação eletromagnética (*EMS - Electromagnetic Stirring)* na fundição de precisão da liga Co-Cr-Mo de grau biomédico (ASTM F-75), nomeadamente, na afinação no tamanho do grão, redistribuição do soluto com diminuição da segregação e melhoria da qualidade e propriedades das peças fundidas**.** As conclusões deste trabalho serão apresentadas na seguinte ordem: fundição de precisão com uso de agitação eletromagnética para afinação do grão e melhoria da microestrutura, ensaios de resistência ao desgaste e ao riscamento e ensaios de tribocorrosão.

O processo consistiu na produção da liga Co-Cr-Mo por fundição de precisão com aplicação de campos magnéticos durante a solidificação. A frequência dos campos magnéticos testados variou entre 0 e 150 Hz. O tamanho de grão da amostra vazada sem EMS foi de 5,51 mm e com aplicação de EMS foi de 0,93 mm, 0,79 mm, e 0,84 mm para as frequências de 15, 75 e 150 Hz, respetivamente. A melhor frequência utilizada foi 150 Hz. Obtendo uma redução do tamanho médio de grão, aproximadamente de 84 % em relação da amostra sem EMS.

O processo consistiu na produção da liga Co-Cr-Mo por fundição de precisão com aplicação de campos eletromagnéticos durante a solidificação. A frequência dos campos eletromagnéticos testados variou entre 0 e 150 Hz. A agitação eletromagnética permitiu reduzir o tamanho de grão de 5,51 mm, na amostra vazada sem EMS, para 0,93 mm, 0,79 mm, e 0,84 mm para as amostras vazadas com EMS para as frequências de 15, 75 e 150 Hz, respetivamente. Com a frequência de 150 Hz foi obtida uma redução do tamanho médio de grão de, aproximadamente, 84 % em relação da amostra sem EMS. A utilização de agitação eletromagnética permitiu também aumentar a fração volúmica de carbonetos em 22%, em relação a amostra sem EMS.

Os provetes vazados com aplicação agitação eletromagnética apresentam valores de tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% superiores aos dos provetes vazados sem EMS e aos valores especificados na norma ASTM F75-18. Dentre todas as amostras vazadas, a amostra com vazada com EMS com frequência de 75 Hz apresentou os valores mais elevados para o $R_{P0,2,}$ e para a tensão de rotura à tração. Os valores da tensão de rotura à tração da amostra fundida com EMS variaram entre 514 e 566 MPa, valores superiores ao da amostra fundida sem EMS, contudo, inferiores ao valor

especificado pela norma (607-752 MPa). Estes resultados refletem a influência das porosidades detetadas nas amostras vazadas.

Os ensaios de resistência ao desgaste mostraram que a amostra vazada com EMS com frequência de 75 Hz, com o menor tamanho de grão, apresentou o menor coeficiente de fricção, 0,37, e uma taxa de desgaste específica de 1,17 x 10^{-7} mm^3/Nm. Os resultados dos ensaios de nanoindentação sugerem que o módulo de elasticidade e o índice de plasticidade reduzidos influenciaram o baixo coeficiente de fricção para a amostra de vazada com EMS com frequência de 75 Hz. Além disso, foi observado que a amostra de 150 Hz (com tamanho de grão de 0,84 mm), também apresentou baixo coeficiente de fricção, 0,38, e uma taxa de desgaste específica de 3,31 × 10^{-9} mm^3/Nm). Estes resultados demonstram que a alteração da microestrutura obtida com a utilização da agitação eletromagnética, nomeadamente, a redução de tamanho de grão e aumento da fração volúmica de carbonetos, foi responsável pelo aumento da resistência ao desgaste. Um terceiro corpo formado durante os ensaios de desgaste pode ter contribuído para a redução do coeficiente de fricção. Os ensaios de desgaste permitiram determinar resistência ao desgaste semelhantes para as amostras com menores tamanhos de grãos (frequências de EMS de 75 e 150 Hz). Porém, a amostra vazada com frequência de EMS de 150 Hz apresentou menor taxa de desgaste.

Nos ensaios de tribocorrosão para avaliação da resistência ao desgaste mecânico e eletroquímico, os resultados do coeficiente de fricção, volume da área desgastada e taxa de desgaste demonstram que a amostra vazada com frequência de EMS de 150 Hz apresenta um coeficiente de fricção, 0,35±0,08, menor que o da amostra vazada sem EMS, e a menor taxa de desgaste específica (1,90 x10^{-6} mm^3 / N m) de todas as amostras. Através dos testes de tribocorrosão foi possível concluir que os melhores resultados são da amostra vazada com frequência de EMS de 150 Hz, comparados com a amostra sem EMS e a literatura.

Os resultados da pesquisa desta tese mostram que a tecnologia de agitação eletromagnética é adequada para fundição de precisão de liga Co-Cr-Mo e possui alto potencial de industrialização.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta secção são apresentadas sugestões para estudos futuros relacionados com a fundição de precisão (*investment casting*) com aplicação da agitação eletromagnética (EMS – *Electromagnetic Stirring*), com o objetivo de contribuir para o aumento do conhecimento sobre a afinação do tamanho de grão da liga Co-Cr-Mo. De forma sucinta, alguns trabalhos são:

◊ Avaliar a aplicação de metodologia diferenciada de arrefecimento da moldação associada ao EMS na melhoria da estrutura, além da otimização do *set up*, para utilização a uma escala industrial.

◊ Avaliar o efeito da agitação eletromagnética na resistência à fadigas destas ligas. Seria também importante avaliar o comportamento à fadiga em meio líquido (simulando os fluídos corpóreos). A fratura por fadiga é a principal causa de falha prematura em implantes biomédicos.

◊ Fusão de novas ligas com matriz de cobalto, por exemplo Co-Cr-Ni-Mo, Co-Cr-Mo-Cu e Co-Cr-Mo-Nb-Cu, buscando afinar os grãos, com o objetivo de melhorar a microestrutura e otimizar o valor agregado da peça fundida.

◊ Comparar os efeitos da corrosão da liga Co-Cr-Mo (ASTM F-75) produzidas por investment casting com EMS com ligas produzidas por outros processos (ex.: manufatura aditiva ou forjamento).

◊ Estudar o comportamento em tribocorrosão da liga Co-Cr-Mo (ASTM F-75) produzidas por investment casting usando um contracorpo da mesma liga, situação MoM (*Metal-on-Metal*), e contracorpo de polietileno de alta densidade (PEAD), situação MoP (*Metal-on-polyethylene*). Simulando os comportamentos das atuais próteses, quando em serviço.

REFERÊNCIAS

[1] Pires ALR, Bierhalz ACK, Moraes ÂM. Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Quim Nova* 2015; 38: 957–971.

[2] Kamachimudali U, Sridhar TM, Raj B. Corrosion of bio implants. *Sadhana* 2003; 28: 601–637.

[3] Gomes LSM. Biomateriais em Artroplastia de Quadril: Propriedades, Estrutura e Composição (Cap. 13). In: Atheneu (ed) *O Quadril*. São Paulo, Brasil, 2010, p. 864.

[4] Davis JR. *ASM Specialty Handbook: nickel, cobalt, and their alloys*. Ohio, USA: ASM International, 2000.

[5] Mergulhão M V. *Avaliação de propriedades mecânicas e caracterização microestrutural de consolidados de cobalto-cromo-colibdênio obtidos por fusão seletiva a laser e fundição de precisão. thesis*. Universidade de São Paulo, 2017.

[6] Narayan R. Cobalt-Base Alloys. In: Narayan RJ (ed) *Materials for Medical Devices*. ASM International, 2012, pp. 211–222.

[7] Rosenthal R, Cardoso BR, Bott IS, et al. Phase characterization in as-cast F-75 Co–Cr–Mo–C alloy. *J Mater Sci* 2010; 45: 4021–4028.

[8] Gessinger GH. *Powder Metallurgy of Superalloys: Butterworths Monographs in Materials*. Elsevier, 1984.

[9] Nishizawa T, Ishida K. The Co (cobalt) system. *Journal of Phase Equilibria* 1983; 4: 387–390.

[10] Patel NR, Gohil PP. A Review on Biomaterials: Scope, Applications & Human Anatomy Significance. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 2012; 2: 91–101.

[11] Rodrigues LB. Aplicações de biomateriais em ortopedia. *Estudos Tecnológicos em Engenharia* 2013; 9: 63–76.

[12] Gotman I. Characteristics of metals used in implants. *J Endourol* 1997; 11: 383–389.

[13] Liao Y, Pourzal R, Stemmer P, et al. New insights into hard phases of CoCrMo metal-on-metal hip replacements. *J Mech Behav Biomed Mater* 2012; 12: 39–49.

[14] Cubillos PO, Santos VO, Novy JQ, et al. Influência da microestrutura na falha de haste femoral fabricada em liga fundida de cobalto-cromo-molibdênio ISO 5832-4. In: *74º Congresso Anual da ABM - Internacional*. São Paulo, Brasil, 2019, p. 11.

[15] Garcia A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. 2ª Ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2016.

[16] Klarstrom DL. Wrought cobalt-base superalloys. *J Mater Eng Perform* 1993; 2: 523–530.

[17] Pilliar RM. Metallic Biomaterials (cap 2). In: R N (ed) *Biomedical Materials*. Springer, Cham: Springer International Publishing, 2021, pp. 41–81.

[18] Chen Q, Thouas GA. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2015; 87: 1–57.

[19] Sims CT. A contemporary view of cobalt-base alloys. *JOM* 1969; 21: 27–42.

[20] Martinez Antunes LH. *Caracterização da liga Co-28Cr-6Mo obtida por manufatura aditiva e microfundição. thesis*. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2017.

[21] ASTM. F75-18, Standard specification for cobalt-28 chromium-6 molybdenum alloy castings and casting alloy for surgical implants (UNS R30075). *West Conshohocken, PA, USA* 2018; 1–6.

[22] ASTM. F799 - 11. Standard Specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Forgings for Surgical Implants (UNS R31537, R31538, R31539). 2011; 1–4.

[23] ASTM. F562-13. Standard Specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications. 1997; 1–6.

[24] ASTM. F90-14. Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R30605). 2014; 1–4.

[25] ASTM. F1058-16, Standard Specification for Wrought 40Cobalt-20Chromium-16Iron-15Nickel-7Molybdenum Alloy Wire, Strip, and Strip Bar for Surgical Implant Applications (UNS R30003 and UNS R30008). 2016; 1–8.

[26] Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2002; 33: 477–486.

[27] Navarro M, Michiardi A, Castaño O, et al. Biomaterials in orthopaedics. *J R Soc Interface* 2008; 5: 1137–1158.

[28] Geddes B, Leon H, Huang X. *Superalloys: alloying and performance*. 1st. Ohio, USA: ASM international, 2010.

[29] Disegi JA, Kennedy RL, Pilliar R. *Cobalt - base alloys for biomedical application. Special tecnical publication 1365*. 1st ed. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 1999.

[30] Davis JR. *Handbook of materials for medical devices*. ASM international, 2003.

[31] Baltes H, Brand O, Fedder GK, et al. *Microengineering of Metals and Ceramics, Advanced Micro & Nano systems*. John Wiley & Sons., 2005.

[32] Baumeister G, Mueller K, Ruprecht R, et al. Production of metallic high aspect ratio microstructures by microcasting. *Microsystem Technologies* 2002; 8: 105–108.

[33] Bidwell HT. *Investment casting handbook*. Dallas: Investment Casting Institute, 1997.

[34] Ferreira JMG de C. *Tecnologia da Fundição*. 1a. 1999.

[35] Machado IML. *Avaliação microestrutural de cascas cerâmicas utilizadas na produção de moldes para o processo de fundição por cera perdida. thesis*. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2005.

[36] da Silva WP. *The effect of a rotating EM field on the grain size and morphology of investment cast Co-Cr alloys. thesis*. Universidade do Porto - UP, 2019.

[37] Horton RA. *Investment Casting - Vol 15*. 1st ed. ASM International, 1998. Epub ahead of print 1998. DOI: 10.31399/asm.hb.v15.a0005255.

[38] Hendricks MJ. Ceramic Shell Permeability. In: *Annual Technical Meeting,38*. Ohio, USA: ICI, 1990.

[39] Niles JC. The effect of slurry viscosity and stucco size on shell properties. In: ICI (ed) *Annual Technical Meeting*. Dallas, USA, 2001, pp. 16–19.

[40] Institute IC. *Ceramics Testing Guidebook*. Investment Casting Institute, 2005.

[41] Huang H-H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res* 2002; 60: 458–465.

[42] Murphy W, Black J, Hastings G. *Handbook of Biomaterial Properties*. 2nd ed. New York, NY: Springer New York, 2016. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1007/978-1-4939-3305-1.

[43] Félix RMC. Desenvolvimento do fabrico de próteses por fundição de precisão à medida do paciente.

[44] Liu R, Xi SQ, Kapoor S, et al. Investigation of solidification behavior and associate microstructures of Co–Cr–W and Co–Cr–Mo alloy systems using DSC technique. *J Mater Sci* 2010; 45: 6225–6234.

[45] Frenk A, Kurz W. Microstructural effects on the sliding wear resistance of a cobalt-based alloy. *Wear* 1994; 174: 81–91.

[46] Hiromoto S, Onodera E, Chiba A, et al. Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co–Cr–Mo alloys. *Biomaterials* 2005; 26: 4912–4923.

[47] Hansen, M., Anderko, K., & Salzberg HW. *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1965.

[48] Baker H, Okamoto H. ASM Handbook, vol. 3 - Alloy Phase Diagrams. *Alloy Phase Diagrams* 1992; 2: 2.205.

[49] Kulmburg A, Kvas G, Wiedner G, et al. The microstructure of Co-Cr-Mo-(Nb) dental alloys. *PRAKT METALLOGR* 2001; 38: 514–531.

[50] Lu Y. *Theoretical and Experimental Study of the Co-Cr-Mo System. thesis*. Ghent University - Belgium, 2011.

[51] Shaipov RK, Kerimov EY, Slyusarenko EM. Phase equilibria in the Co-Cr-Mo ternary system at 1375 K with a cobalt content greater than 50 at%. *Moscow University Chemistry Bulletin* 2013; 68: 290–292.

[52] Wang W, Yin F, Zhang M, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Co-Cr-Mo system. *J Phase Equilibria Diffus* 2014; 35: 544–554.

[53] Zhao J-C. The diffusion-multiple approach to designing alloys. *Annu Rev Mater Res* 2005; 35: 51–73.

[54] Zhao J-C. Phase diagram determination using diffusion multiples. In: *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier, 2007, pp. 246–272.

[55] Kareva M, Wang Y, Kriegel M, et al. Co-Cr-Mo Ternary Phase Diagram Evaluation. In: Evaluations T (ed). Stuttgart: MSI, Materials Science International, 2017. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.13248.1.3.

[56] Gupta KP. The Co-Cr-Mo (cobalt-chromium-molybdenum) system. *J Phase Equilibria Diffus* 2005; 26: 87–92.

[57] Ishida K, Nishizawa T. The Co-Cr (cobalt-chromium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 1990; 11: 357–370.

[58] Davydov A, Kattner UR. Thermodynamic assessment of the Co-Mo system. *Journal of Phase Equilibria* 1999; 20: 5–16.

[59] Rideout S, Manly WD, Kamen EL, et al. Intermediate phases in ternary alloy systems of transition elements. *JOM* 1951; 3: 872–876.

[60] Kilner T, Pilliar RM, Weatherly GC, et al. Phase identification and incipient melting in a cast Co-Cr surgical implant alloy. *J Biomed Mater Res* 1982; 16: 63–79.

[61] Shapiro HN, Moran MJ. *Princípos da termodinâmica para a engenharia*. 6 Ed. LTC, 2011.

[62] Kalpakjian S, Schmid Steven R. *Manufacturing engineering and technology*. Singapore [etc.]: Pearson Education South Asia Pte Ltd., 2014.

[63] Tâmega F. *Fundição de processos siderúrgicos*. 1ª Edição. Londrina, Brasil: Editora e distribuidora Educacional S.A., 2017.

[64] Soares GA. *Fundição: mercado, processos e metalurgia*. 1 ª Edição. Rio de Janeiro - Brasil: Coppe/UFRJ, 2000.

[65] Rocha OL, Dias Filho JM, Costa TA, et al. Coeficiente de transferência de calor na interface metal / molde e variáveis térmicas na solidificação direcional horizontal da Al-6% Cu. *HOLOS* 2013; 5: 28.

[66] Leal TS. *Avaliação numérica-experimental do processo de solidificação de alumínio com predição de porosidades. thesis*. Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, 2019.

[67] Beskow AB. *Estudo da solidificação unidirecional ascendente para obtenção de estruturas colunares grosseiras. thesis*. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC-RS, 2008.

[68] Campbell J. *Castings*. 2 nd. Burlington, MA: Butterworth-Heinemann, 2003.

[69] Campos filho MP, Davies JG. *Solidificação e fundição de metais e suas ligas*. 1a. São Paulo, Brasil: Livros Técnicos e Científicos, 1978.

[70] Glicksman ME. *Principles of Solidification*. New York, NY: Springer New York, 2011. Epub ahead of print 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-7344-3.

[71] Meza EDS. *Modelagem analítica e numérica da solidificação de ligas binárias= análise de fatores de influência. thesis*. Univrsidade de Campinas - UNICAMP, 2012.

[72] Santos CA, Quaresma JMV, Garcia A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. *J Alloys Compd* 2001; 319: 174–186.

[73] Costa TA, Moreira AL, Moutinho DJ, et al. Growth direction and Si alloying affecting directionally solidified structures of Al–Cu–Si alloys. *Materials Science and Technology* 2015; 31: 1103–1112.

[74] Goulart PR. *Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si. thesis*. Universidade de Campinas - UNICAMP, 2005.

[75] Santos RG. *Transformações de fases em materiais metálicos*. Campinas, SP: Fundação de Desenvolvimento da Unicamp-Funcamp (UNICAMP), 2017.

[76] Biscuola VB. *Modelo matemático híbrido determinístico-estocástico para a previsão da macroestrutura de grãos bruta de solidificação. thesis*. Universidade de São Paulo - USP, 2011.

[77] Martorano MA, Beckermann C, Gandin C-A. A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2003; 34: 1657–1674.

[78] McFadden S, Browne DJ. A front-tracking model to predict solidification macrostructures and columnar to equiaxed transitions in alloy castings. *Appl Math Model* 2009; 33: 1397–1416.

[79] Banaszek J, McFadden S, Browne DJ, et al. Natural Convection and Columnar-to-Equiaxed Transition Prediction in a Front-Tracking Model of Alloy Solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2007; 38: 1476–1484.

[80] Hunt JD. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering* 1984; 65: 75–83.

[81] Ohno A. *Solidificação dos metais*. 1a. ed. São Paulo, Brasil: Livraria Ciência e Tecnologia, 1988.

[82] Flood SC, Hunt JD. Columnar and equiaxed growth. *J Cryst Growth* 1987; 82: 543–551.

[83] Flemings MC. Solidification processing. *Metallurgical Transactions* 1974; 5: 2121–2134.

[84] M'Hamdi M, Combeau H, Lesoult G. Modelling of heat transfer coupled with columnar dendritic growth in continuous casting of steel. *Int J Numer Methods Heat Fluid Flow* 1999; 9: 296–317.

[85] Karakulak E. A review: Past, present and future of grain refining of magnesium castings. *Journal of Magnesium and Alloys* 2019; 7: 355–369.

[86] Gruzleski JE, Closset B. *Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*. 1 st. Amer Foundrymens Society, 1990.

[87] Galiza JA. *Refino de grão e seus efeitos sobre propriedades mecanicas e sobre a estrutura de solidificação de latões. thesis*. Unicversidade de Campinas - UNICAMP, 1980.

[88] Ferry M. *Direct Strip Casting of Metals and Alloys*. 1st editio. 24th March 2006, 2006.

[89] Askeland DR, Phulé PP. *Ciẽncia e engenharia dos materiais*. São paulo: Cengage Learning, 2008.

[90] Fredriksson H. Interpretation and Use of Cooling Curves—Thermal Analysis. In: *Casting*. ASM International, 2008, pp. 353–356.

[91] Silva C. C. *Efeito de inoculantes para refino de grão e modificador de eutético na curva de resfriamento da liga a356 e da liga a356 reciclada. thesis*. Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2016.

[92] Fredriksson H, Åkerlind U. *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. Epub ahead of print 3 August 2012. DOI: 10.1002/9781119975540.

[93] Chen Z, Wang T, Gao L, et al. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al–B master alloy. *Materials Science and Engineering: A* 2012; 553: 32–36.

[94] Osório WR, Peixoto LC, Garcia A. Efeitos da agitação mecânica e de adição de refinador de grão na microestrutura e propriedade mecânica de fundidos da liga Al-Sn. *Matéria (Rio de Janeiro)* 2009; 14: 906–917.

[95] Tuan NQ, Puga H, Barbosa J, et al. Grain refinement of Al-Mg-Sc alloy by ultrasonic treatment. *Metals and Materials International* 2015; 21: 72–78.

[96] Li M, Tamura T, Omura N, et al. Effects of magnetic field and electric current on the solidification of AZ91D magnesium alloys using an electromagnetic vibration technique. *J Alloys Compd* 2009; 487: 187–193.

[97] Zuo Y, Li H, Xia M, et al. Refining grain structure and porosity of an aluminium alloy with intensive melt shearing. *Scr Mater* 2011; 64: 209–212.

[98] Tzavaras AA, Brody HD. Electromagnetic Stirring and Continuous Casting — Achievements, Problems, and Goals. *JOM* 1984; 36: 31–37.

[99] Garcia CRP, Marchi J, Santos LA dos. Competências transversais em organizações de Ensino Superior. *Disciplinarum Scientia - Ciências Sociais Aplicadas* 2021; 17: 175–187.

[100] Birat JP, CHONÉ J. Electromagnetic stirring on billet, bloom, and slab continuous casters: state of the art in 1982. *Ironmaking and Steelmaking* 1983; 10: 269–281.

[101] Yan H, Qiu S, Tong T, et al. Industrial Experiment of Reducing Superheat of Steel by Nozzle Cooling. *Journal of Iron and Steel Research International* 2011; 18: 22–25.

[102] Trindade LB. *Modelo matemático de um agitador eletromagnético. thesis*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2002.

[103] Flemings MC. Behavior of metal alloys in the semisolid state. *Metallurgical transactions A* 1991; 22: 957–981.

[104] Beil WL. *Projeto e montagem de um sistema para lingotamento contínuo sob agitação eletromagnética para ligas de Al-Si*. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2015.

[105] Vives C. Electromagnetic refining of aluminum alloys by the CREM process: Part I. Working principle and metallurgical results. *Metallurgical Transactions B* 1989; 20: 623–629.

[106] Vivès C. Effects of forced electromagnetic vibrations during the solidification of aluminum alloys: Part I. solidification in the presence of crossed alternating electric fields and stationary magnetic fields. *Metallurgical and Materials Transactions B* 1996; 27: 445–455.

[107] Shen Z, Zhou B, Zhong J, et al. Evolutions of the Micro- and Macrostructure and Tensile Property of Cu-15Ni-8Sn Alloy During Electromagnetic Stirring-Assisted Horizontal Continuous Casting. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2019; 50: 2111–2120.

[108] Hellawell A, Liu S, Lu SZ. Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings. *JOM* 1997; 49: 18–20.

[109] Chen Y, Zhang L, Liu W, et al. Preparation of Mg–Nd–Zn–(Zr) alloys semisolid slurry by electromagnetic stirring. *Mater Des* 2016; 95: 398–409.

[110] Zhang L, Hou Y, Guo X, et al. Effect of Electromagnetic Stirring on the Microstructure and Properties of Fe-Cr-Co Steel. *Materials* 2018; 11: 1437.

[111] Fu Y, Li JW, Song XY, et al. Restraining solute segregation of Al–1% Si alloy in diverse physical field. *Materials Technology* 2012; 27: 173–175.

[112] Khan MAA, Sheikh AK. Simulation tools in enhancing metal casting productivity and quality: A review. *Proc Inst Mech Eng B J Eng Manuf* 2016; 230: 1799–1817.

[113] Fu MW, Yong MS. Simulation-enabled casting product defect prediction in die casting process. *Int J Prod Res* 2009; 47: 5203–5216.

[114] Spitzer K-H, Dubke M, Schwerdtfeger K. Rotational electromagnetic stirring in continuous casting of round strands. *Metallurgical Transactions B* 1986; 17: 119–131.

[115] Campanella T, Charbon C, Rappaz M. Grain refinement induced by electromagnetic stirring: A dendrite fragmentation criterion. *Metallurgical and Materials Transactions A* 2004; 35: 3201–3210.

[116] Griffiths WD, McCartney DG. The effect of electromagnetic stirring during solidification on the structure of Al-Si alloys. *Materials Science and Engineering: A* 1996; 216: 47–60.

[117] da Silva WP. *The effect of a rotating EM field on the grain size and morphology of investment cast Co-Cr alloys. thesis*. Universidade do Porto - UP, 2019.

[118] Szala J, Szczotok A, Richter J, et al. Selection of methods for etching carbides in MAR-M509 cobalt-base superalloy and acquisition of their images. *Mater Charact* 2006; 56: 325–335.

[119] Petzow G. *Metallographic Etching*. 2nd Editio. Ohio, USA: ASM international, 1999.

[120] Vander Voort GF. *Metallography Principles and Practice*. Illinois: ASM International, 1999.

[121] Leng Y. *Materials Characterization : Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. second. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

[122] Maliska AM. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.

[123] Schwartz, A. J., Kumar, M., Adams, B. L., & Field DP (Eds.). *Electron backscatter diffraction in materials science*. Vol. 2. New york: Springer, 2009.

[124] Rohrer GS. Measuring and Interpreting the Structure of Grain-Boundary Networks. *Journal of the American Ceramic Society* 2011; 94: 633–646.

[125] ASTM. E384-11: standard test method for knoop and vickers hardness of materials.

[126] HAY J. Introduction to instrumented indentation testing. *Exp Tech* 2009; 33: 66–72.

[127] Charitidis CA. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2010; 28: 51–70.

[128] Oláh N, Fogarassy Z, Sulyok A, et al. Ceramic TiC/a:C protective nanocomposite coatings: Structure and composition versus mechanical properties and tribology. *Ceram Int* 2016; 42: 12215–12220.

[129] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 2000; 246: 1–11.

[130] Solar RJ. Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review. *Corrosion and degradation of implant materials* 1979; 259.

[131] Kazerooni NA, Bahrololoom ME, Shariat MH, et al. Effect of Ringer's Solution on Wear and Friction of Stainless Steel 316L after Plasma Electrolytic Nitrocarburising at Low Voltages. *J Mater Sci Technol* 2011; 27: 906–912.

[132] Vieira AA, Manfroi LA, Lobo LZ, et al. Tribocorrosion Susceptibility and Osseointegration Studies of Silicon–Carbon–Titanium Oxide Coatings Produced on SS316L by Laser Cladding. *J Bio Tribocorros* 2021; 7: 5.

[133] ASTM. C1624 Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. Epub ahead of print 2005. DOI: https://doi.org/10.1520/ C1624-05.

[134] Archard JF. *Wear Theory and Mechanisms*. New York: Peterson, M.B. and Winer, W.O., 1980.

[135] Franco LA, Sinatora A. Material removal factor (f ab): A critical assessment of its role in theoretical and practical approaches to abrasive wear of ductile materials. *Wear* 2017; 382–383: 51–61.

[136] Fernandez, L. A. F. ; Sinatora A. Abrasive wear mechanisms of gray cast iron application to cylinder bore abrasion. In: *VIII Iberian Conference on Tribology*. Cartagena, 2015, pp. 95–101.

[137] Hokkirigawa K, Kato K. An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear. *Tribol Int* 1988; 21: 51–57.

[138] Seriacopi V. *Evaluation of abrasive mechanisms in metallic alloys during scratch tests: a numerical-experimental study in micro-scale*. Universidade de São Paulo, 2018. Epub ahead of print 14 March 2018. DOI: 10.11606/T.3.2018.tde-12032018-144239.

[139] Zum KH. Microstructure and wear of materials. In: *Tribology series*. Amsdertã, 1987.

[140] Mischler S, Muñoz AI. Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints: A tribocorrosion appraisal. *Wear* 2013; 297: 1081–1094.

[141] Mathew MT, Srinivasa Pai P, Pourzal R, et al. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology* 2009; 2009: 1–12.

[142] Wimmer MA, Fischer A, Büscher R, et al. Wear mechanisms in metal-on-metal bearings: The importance of tribochemical reaction layers. *Journal of Orthopaedic Research* 2009; n/a-n/a.

[143] Mathew MT, Nagelli C, Pourzal R, et al. Tribolayer formation in a metal-on-metal (MoM) hip joint: An electrochemical investigation. *J Mech Behav Biomed Mater* 2014; 29: 199–212.

[144] Wimmer MA, Sprecher C, Hauert R, et al. Tribochemical reaction on metal-on-metal hip joint bearings. *Wear* 2003; 255: 1007–1014.

[145] Lyvers M, Bijukumar D, Moore A, et al. Electrochemically induced tribolayer with molybdenum for hip implants: Tribocorrosion and biocompatibility study. *Thin Solid Films* 2017; 644: 82–91.

[146] ASTM. G119 - 09 Standard guide for determining synergism between wear and corrosion. 2009; 1–6.

[147] Ponthiaux P, Wenger F., Celis JP. Tribocorrosion: Material Behavior Under Combined Conditions of Corrosion and Mechanical Loading. In: Shih H (ed) *Corrosion Resistance*. Rijeka, Croacia, 2012, pp. 81–106.

[148] Azzi M, Klemberg-Sapieha J-E. Tribocorrosion test protocols for sliding contacts. In: *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings*. Elsevier, 2011, pp. 222–238.

[149] Silva R, Madureira R, Silva J, et al. Numerical Simulation and Defect Identification in the Casting of Co-Cr Alloy. *Metals (Basel)* 2022; 12: 351.

[150] ESI G. *ProCAST®; Version 16.0.1*. Rungis, France: ESI Group, 2020.

[151] Marques AIGC. *Diagnóstico de um defeito de fundição: aplicabilidade da simulação numérica em FLOWCast para previsão e resolução de defeitos. thesis*. Universidade do Porto, 2008.

[152] ASM Metals. *ASM Metals Handbook Volume 15: Casting, design considerations*. Riser Design, 2008.

[153] Porter DA, Easterling KE, Sherif MY. *Phase transformations in metals and alloys*. 3rd ed. Boca Raton, US, 2009.

[154] Niyama E, Uchida T, Morikawa M, et al. A method of shrinkage prediction and its application to steel casting practice. *Journal of the Japan Foundrymens' Society* 1982; 54: 507–517.

[155] Huang P-H, Cheng C-Y, Huang W-J, et al. Optimal design of investment casting system for toothed chain joint: computer simulations and experimental verification. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2020; 106: 1931–1943.

[156] Ignaszak Z. Discussion on Usability of the Niyama Criterion for Porosity Predicting in Cast Iron Castings. *Archives of Foundry Engineering* 2017; 17: 196–204.

[157] Raza M, Irwin M, Fagerström B. The Effect of Shell Thickness, Insulation and Casting Temperature on Defects Formation During Investment Casting of Ni-base Turbine Blades. *Archives of Foundry Engineering* 2015; 15: 115–123.

[158] Menne RJ, Weiss U, Brohmer A, et al. Implementation of casting process simulation for increased engine performance and reduced development time and costs - selected examples from FORD R and D engine projects. In: *Conference: 28. International Vienna motor symposium, 28. internationales Wiener Motorensymposium*. Viena, 2007, pp. 192–203.

[159] Pattnaik S, Karunakar DB, Jha PK. Developments in investment casting process—A review. *J Mater Process Technol* 2012; 212: 2332–2348.

[160] Mahardika M, Syamsudin A. Prediction of Shrinkage Porosity in Femoral Stem of Titanium Investment Casting. *Archives of Foundry Engineering* 2016; 16: 157–162.

[161] Patel B, Favaro G, Inam F, et al. Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance. *Materials Science and Engineering: C* 2012; 32: 1222–1229.

[162] Zhang S, Zhao D (Eds). *Aerospace materials handbook*. CrC Press., 2016.

[163] Baran GR. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 1983; 50: 639–650.

[164] Baldissera SC. *Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de ligas Co-Cr-Mo utilizadas em próteses dentárias. thesis*. Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2007.

[165] Jiang WH, Guan HR, Hu ZQ. Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy. *Materials Science and Engineering: A* 1999; 271: 101–108.

[166] Davis JR. *ASM Specialty Handbook: nickel, cobalt, and their alloys*. Novelty, Ohio, USA: ASM International, 2000.

[167] Patel B, Favaro G, Inam F, et al. Cobalt-based orthopaedic alloys: Relationship between forming route, microstructure and tribological performance. *Materials Science and Engineering: C* 2012; 32: 1222–1229.

[168] Zhang S, Zhao D (Eds). *Aerospace materials handbook*. Boca Raton, FL, USA: CrC Press., 2016.

[169] Mendes PSN. Microstructural Characterization of Co-Cr-Mo-W Alloy as Casting for Odontological Application. *Int J Eng Res Appl* 2017; 07: 34–37.

[170] Giacchi JV, Morando CN, Fornaro O, et al. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. *Mater Charact* 2011; 62: 53–61.

[171] Mineta S, Namba S, Yoneda T, et al. Precipitates in as-cast and heat-treated ASTM F75 Co-Cr-Mo-C alloys containing Si and/or Mn. *Metallurgical and materials Transactions A* 2011; 42: 1941–1949.

[172] Tschiptschin AP, Padilha AF, Shon CG, et al. *Textura e Relações de Orientação: Deformação Plástica, Recristalização, Crescimento de grão*. 2a. São Paulo, Brasil: Universidade de São Paulo - USP, 2001.

[173] Milošev I, Strehblow H-H. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution. *Electrochim Acta* 2003; 48: 2767–2774.

[174] Murakami Y. Effect of hardness HV on fatigue limits of materials containing defects, and fatigue limit prediction equations. In: *Metal Fatigue Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions,*. 2002, pp. 57–74.

[175] Casagrande A, Cammarota GP, Micele L. Relationship between fatigue limit and Vickers hardness in steels. *Materials Science and Engineering: A* 2011; 528: 3468–3473.

[176] Fukumasu NK, Souza RM. Numerical evaluation of cohesive and adhesive failure modes during the indentation of coated systems with compliant substrates. *Surf Coat Technol* 2014; 260: 266–271.

[177] Qin L, Feng X, Hafezi M, et al. Investigating the tribological and biological performance of covalently grafted chitosan coatings on Co–Cr–Mo alloy. *Tribol Int* 2018; 127: 302–312.

[178] Musil J, Novák P, Čerstvý R, et al. Tribological and mechanical properties of nanocrystalline-TiC/a-C nanocomposite thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2010; 28: 244–249.

[179] Moharrami N, Langton DJ, Sayginer O, et al. Why does titanium alloy wear cobalt chrome alloy despite lower bulk hardness: A nanoindentation study? *Thin Solid Films* 2013; 549: 79–86.

[180] Martinez-Nogues V, Nesbitt JM, Wood RJK, et al. Nano-scale wear characterization of CoCrMo biomedical alloys. *Tribol Int* 2016; 93: 563–572.

[181] Balagna C, Faga MG, Spriano S. Tantalum-based multilayer coating on cobalt alloys in total hip and knee replacement. *Materials Science and Engineering: C* 2012; 32: 887–895.

[182] Varano R, Bobyn JD, Medley JB, et al. The effect of microstructure on the wear of cobalt-based alloys used in metal-on-metal hip implants. *Proc Inst Mech Eng H* 2006; 220: 145–159.

[183] Kaiser R, Williamson K, O'Brien C, et al. 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* 2013; 24: 53–63.

[184] Valero-Vidal C, Casabán-Julián L, Herraiz-Cardona I, et al. Influence of carbides and microstructure of CoCrMo alloys on their metallic dissolution resistance. *Materials Science and Engineering: C* 2013; 33: 4667–4676.

[185] Gorito GM. *Estudo do Tratamento Térmico de uma liga CoCrMo (ASTM F-75) para Implantes Ortopédicos*. University of Porto, 2019.

[186] Szajnar, J., Stawarz, M., Wróbel, T., & Sebzda W. Influence of electromagnetic field on pure metals and alloys structure. *Journal of Achievements in Materials and manufacturing Engineering* 2009; 34: 95-102.

[187] Trindade LB. *Modelo matemático de um agitador eletromagnético. thesis*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2002.

[188] Silva R, Santos MD dos, Madureira R, et al. Scratch and Wear Behaviour of Co-Cr-Mo Alloy in Ringer's Lactate Solution. *Materials* 2023; 16: 2923.

[189] Sridhar TM, Vinodhini SP, Kamachi Mudali U, et al. Load-bearing metallic implants: electrochemical characterisation of corrosion phenomena. *Materials Technology* 2016; 31: 705–718.

[190] Jamari J, Ammarullah MI, Saad APM, et al. The Effect of Bottom Profile Dimples on the Femoral Head on Wear in Metal-on-Metal Total Hip Arthroplasty. *J Funct Biomater* 2021; 12: 38.

[191] Pöhl F, Hardes C, Theisen W. Scratch behavior of soft metallic materials. *AIMS Mater Sci* 2016; 3: 390–403.

[192] Namus R, Rainforth WM, Huang Y, et al. Effect of grain size and crystallographic structure on the corrosion and tribocorrosion behaviour of a CoCrMo biomedical grade alloy in simulated body fluid. *Wear* 2021; 478–479: 203884.

[193] Affatato S, Spinelli M, Zavalloni M, et al. Tribology and total hip joint replacement: Current concepts in mechanical simulation. *Med Eng Phys* 2008; 30: 1305–1317.

[194] Balagna C, Faga MG, Spriano S. Tribological behavior of a Ta-based coating on a Co–Cr–Mo alloy. *Surf Coat Technol* 2014; 258: 1159–1170.

[195] Ryu JJ, Cudjoe E, Patel M V., et al. Sliding Corrosion Fatigue of Metallic Joint Implants: A Comparative Study of CoCrMo and Ti6Al4V in Simulated Synovial Environments. *Lubricants* 2022; 10: 65.

[196] Bijukumar DR, Salunkhe S, Zheng G, et al. Wear particles induce a new macrophage phenotype with the potential to accelerate material corrosion within total hip replacement interfaces. *Acta Biomater* 2020; 101: 586–597.

[197] Chiba A, Kumagai K, Nomura N, et al. Pin-on-disk wear behavior in a like-on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co–29Cr–6Mo alloys. *Acta Mater* 2007; 55: 1309–1318.

[198] Bayer RG. *Mechanical Wear Fundamental and Testing*. 2nd ed. New York, NY, USA: Marcel Dekker Inc., 2004.

[199] Nass KCF, Radi PA, Leite DMG, et al. Tribomechanical and structural properties of a-SiC:H films deposited using liquid precursors on titanium alloy. *Surf Coat Technol* 2015; 284: 240–246.

[200] ASTM. G133 Standard Test Method For Linearly Reciprocating Ball-on-flat Sliding Wear. 2010; 1–10.

[201] Jiang J, Stack MM. Modelling sliding wear: From dry to wet environments. *Wear* 2006; 261: 954–965.

[202] Duran K, Mindivan H, Atapek ŞH, et al. Tribological Characterization of Cast and Selective Laser Melted Co-Cr-Mo Alloys under Dry and Wet Conditions. In: *19th International Metallurgy and Materials Congress IMMC*. INSTANBUL - TURKEYI, 2018, pp. 1212–1215.

[203] Hutchings I, Shipway P. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. 2nd ed. 2017.

[204] Jones DR, Ashby MF. *Materiais de Engenharia Vol. 1 e 2*. 1ª edição. São Paulo, Brasil: Elsevier Ltd., 2017.

[205] Shetty HR, Kosel TH, Fiore NF. A study of abrasive wear mechanisms using diamond and alumina scratch tests. *Wear* 1982; 80: 347–376.

[206] Parreiras Marques F, César Bozzi A, Scandian C, et al. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms. *Wear* 2017; 390–391: 176–183.

[207] Atamert S, Stekly J. MICROSTRUCTURE, WEAR RESISTANCE, AND STABILITY OF COBALT BASED AND ALTERNATIVE IRON BASED HARDFACING ALLOYS. *Surface Engineering* 1993; 9: 231–240.

[208] Hassani FZ, Ketabchi M, Bruschi S, et al. Effects of carbide precipitation on the microstructural and tribological properties of Co–Cr–Mo–C medical implants after thermal treatment. *J Mater Sci* 2016; 51: 4495–4508.

[209] Axinte D, Butler-Smith P, Akgun C, et al. On the influence of single grit micro-geometry on grinding behavior of ductile and brittle materials. *Int J Mach Tools Manuf* 2013; 74: 12–18.

[210] Öpöz TT, Chen X. Experimental study on single grit grinding of Inconel 718. *Proc Inst Mech Eng B J Eng Manuf* 2015; 229: 713–726.

[211] Bellemare SC, Dao M, Suresh S. Effects of mechanical properties and surface friction on elasto-plastic sliding contact. *Mechanics of Materials* 2008; 40: 206–219.

[212] O'Toole L, Haridas RS, Mishra RS, et al. Determination of Johnson-Cook plasticity model parameters for CoCrMo alloy. *Mater Today Commun* 2023; 34: 105128.

[213] Yeni YN, Fyhrie DP. A rate-dependent microcrack-bridging model that can explain the strain rate dependency of cortical bone apparent yield strength. *J Biomech* 2003; 36: 1343–1353.

[214] Hutchings I, Shipway P. *Tribology: friction and wear of engineering materials*. 2 nd. Cambridge: Elsevier, 2017.

[215] Goldberg JR, Gilbert JL. Electrochemical response of CoCrMo to high-speed fracture of its metal oxide using an electrochemical scratch test method. *J Biomed Mater Res* 1997; 37: 421–431.

[216] Diomidis N, Mischler S, More NS, et al. Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement. *Acta Biomater* 2012; 8: 852–859.

[217] García I, Drees D, Celis JP. Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area. *Wear* 2001; 249: 452–460.

[218] Yan Y, Neville A, Dowson D, et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. *Tribol Int* 2006; 39: 1509–1517.

[219] Shetty HR, Kosel TH, Fiore NF. A study of abrasive wear mechanisms using diamond and alumina scratch tests. *Wear* 1982; 80: 347–376.

[220] Rituerto Sin J, Hu X, Emami N. Tribology, corrosion and tribocorrosion of metal on metal implants. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* 2013; 7: 1–12.

[221] Neville A, Yan Y. Biotribocorrosion: surface interactions in total joint replacement (TJR). In: *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. Woodhead Publishing., 2011, pp. 337–367.

[222] Doni Z, Alves AC, Toptan F, et al. Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys. *Materials & Design (1980-2015)* 2013; 52: 47–57.

[223] Buciumeanu M, Bagheri A, Souza JCM, et al. Tribocorrosion behavior of hot pressed CoCrMo alloys in artificial saliva. *Tribol Int* 2016; 97: 423–430.

[224] Cassar J, Mallia B, Mazzonello A, et al. Improved Tribocorrosion Resistance of a CoCrMo Implant Material by Carburising. *Lubricants* 2018; 6: 76.

[225] Guo Z, Pang X, Yan Y, et al. CoCrMo alloy for orthopedic implant application enhanced corrosion and tribocorrosion properties by nitrogen ion implantation. *Appl Surf Sci* 2015; 347: 23–34.

[226] Igual Muñoz A, Casabán Julián L. Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high carbon CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta* 2010; 55: 5428–5439.

[227] Landolt D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. 1st. Editi. Boca Raton, Florida, USA, 2007.

[228] Mathew MT, Srinivasa Pai P, Pourzal R, et al. Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status. *Advances in Tribology* 2009; 2009: 1–12.