Desenvolvimento do Fabrico de Próteses por Fundição de Precisão à Medida do Paciente

Zollern & Comandita / INEGI

Rui Manuel Carvalho Félix

Relatório de Projecto Final

Orientador na Zollern & Comandita / INEGI: Engenheiro Rui Jorge Lemos Neto

Orientadora na FEUP: Doutora Teresa Margarida Guerra Pereira Duarte



Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica

Julho de 2008

RESUMO

O aumento da esperança de vida tem vindo a assumir-se como a principal causa de patologias que promovem a necessidade de intervenções ao nível do fabrico de próteses. No entanto, raramente são feitas à medida do paciente, o que obriga a intervenções cirúrgicas de revisão complexas e frequentes. Assim sendo, é crescente o interesse em desenvolver próteses personalizadas que ofereçam maior qualidade de vida ao doente.

Este trabalho surge na sequência de uma parceria entre a *Zollern & Comandita* e o INEGI com vista ao desenvolvimento de componentes fundidos em titânio para aplicação na indústria automóvel, e responde também a uma orientação estratégica do INEGI de aumentar as suas competências na área médica e aeronáutica, nomeadamente no fabrico de próteses à medida do paciente, do qual já resultou a aprovação de um projecto inserido na *medida 5.1A de 2007*.

A metodologia aceite como sendo a melhor para fabricar próteses à medida do paciente num espaço de alguns dias consiste em: adquirir imagens médicas bidimensionais por TAC ou RMN; transformar as imagens médicas em modelos virtuais tridimensionais; modelar a prótese virtual em CAD 3D; fabricar o modelo da prótese por tecnologias de prototipagem rápida tipo *QuickCast*; fabricar moldações cerâmicas quimicamente inertes; e fundir as próteses em liga metálica biocompatível pelo processo de fundição de precisão por modelos perdidos.

Seguindo esta metodologia, o trabalho experimental iniciou-se a partir de um ficheiro STL de um crânio virtual tridimensional, gentilmente fornecido pela empresa *Medmat Innovation*. Com recurso a *softwares* de CAD 3D comercializados pela *Materialise*, projectaram-se diferentes próteses mediante operações de espelho e subtracção boleana, bem como os elementos de fixação da prótese ao osso.

O modelo do crânio e as próteses foram fabricados por processos de prototipagem rápida. Para optimizar o processo de conversão em metal, optou-se por não fabricar os modelos das próteses em *QuickCast* (modo especial de construção em estereolitografia), mas sim no modo convencional de estereolitografia, de forma a ser possível fabricar moldes em silicone para injecção de ceras.

Para o fabrico das moldações cerâmicas adquiriram-se cerâmicos e ligantes o mais inertes possível relativamente ao titânio. Na sequência, desenvolveram-se diversas formulações de barbotinas cujo objectivo principal foi avaliar a sua processabilidade e estabilidade ao longo do tempo.

Tendo em conta a especificidade deste tipo de cerâmicas e ligantes, foi necessário desenvolver métodos de fabrico, análise e resolução de problemas, com vista ao desenvolvimento de cadinhos e moldações cerâmicas para vazamento de ligas metálicas biocompatíveis, com particular enfoque nas ligas de titânio.

Finalmente, realizaram-se diversos testes de fusão com ligas metálicas biocompatíveis, tendo sido possível avaliar o desempenho dos cadinhos e das moldações cerâmicas relativamente ao choque térmico e à reactividade destas perante as ligas de titânio.

Paralelamente a estes ensaios realizou-se o vazamento das próteses desenvolvidas, tendo sido possível avaliar a questão do enchimento de peças de espessura reduzida.

AGRADECIMENTOS

Ao Eng. Rui Neto, orientador deste trabalho na ZCP e no INEGI, agradeço a amizade e confiança depositada em mim, e pelos constantes ensinamentos que me proporcionou e certamente continuará a proporcionar não só ao longo deste trabalho, mas também ao longo do meu percurso profissional.

À Professora Doutora Teresa Duarte, orientadora deste trabalho na FEUP, o meu reconhecido agradecimento pela disponibilidade, conselhos, e pelo incentivo que sempre me concedeu.

Ao Eng. Virgílio Oliveira, director-geral da ZCP, agradeço especialmente o apoio e incentivo, e por me ter oferecido todas as condições para que este trabalho chegasse a bom porto.

Ao Professor Doutor Jorge Lino, agradeço a disponibilidade, sugestões dadas ao longo deste trabalho e a bibliografia disponibilizada.

Aos colegas do INEGI/CETECOFF – Ricardo Paiva, Sertório Lares, Fernando Moreira, Ricardo Pereira e Maria do Carmo – que, directa ou indirectamente, auxiliaram a minha tarefa. Um agradecimento especial à Armanda, cuja colaboração no laboratório de metalografia foi preciosa. Quero agradecer especialmente ao Bártolo Paiva e ao Nuno Azevedo todo o apoio no desenvolvimento das carapaças cerâmicas.

Aos colegas da ZCP – Miguel Ribeiro, Bruno Fragoso e Bruno Martins – gostaria de agradecer a troca de ideias e disponibilidade demonstrada ao logo do trabalho experimental.

À *Medmat Innovation*, em particular ao Professor Doutor José Domingos Santos, por ter facultado o modelo tridimensional de um crânio que serviu de partida para este trabalho.

Ao IFIMUP, em particular ao Professor Doutor Bessa Pacheco e à Professora Doutora Teresa Seixas, pela disponibilidade demonstrada na cedência do forno de fusão de cadinhos para a realização de diversos ensaios.

À empresa *Materialise*, em particular ao Sr. Lieve Boeykens e ao Sr. Maarten De Vleeschower, pela disponibilização de licenças experimentais dos *softwares MIMICS* e *3-MATIC*, bem como pela bibliografia fornecida acerca da biomodelação de próteses.

À empresa IMC, em especial ao Sr. Jean Marie Libouton, pela bibliografia e matérias-primas disponibilizadas.

Ao Sr. Alexander Pesl da *Treibacher*, pela troca de ideias acerca dos materiais adquiridos e pelas sugestões dadas durante a visita ao INEGI e à ZCP.

Ao Sr. Santiago Tort da empresa *Grace Davidson*, pela bibliografia disponibilizada acerca de ligantes.

Aos meus amigos Pedro Ala e Bruno Alves, pelo companheirismo, incentivo, e pela troca de ideias durante todo o trabalho.

À Patrícia agradeço o optimismo e confiança que sempre me transmitiu, sendo o meu principal alicerce no desenvolvimento deste trabalho. Não posso igualmente deixar de agradecer a companhia e todo o apoio nas longas horas de formatação do texto deste projecto.

Aos meus pais, agradeço do fundo do coração todo o apoio, carinho e incentivo que me transmitiram.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ΔG^o	Energia livre de formação dos elementos/compostos
ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
Al	Alumínio
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
Bx	Barbotina número x
C	Carbono
CAD	*Computer-Aided Design*
CAM	*Computer-Aided Manufacturing*
CBx	Carapaça cerâmica feita à base da barbotina número x
CETECOFF	Unidade de Fundição e Novas Tecnologias
Co	Cobalto
CoCr	Cobalto-crómio
CoCrMo	Cobalto-crómio-molibdénio
Cr	Crómio
Cu	Cobre
DICOM	*Digital Imaging Communications in Medicine*
DMLS	*Direct Metal Laser Sintering*
FDM	Modelação por extrusão de plástico (*Fused Deposition Modeling*)
Fe	Ferro
HIP	*Hot Isostatic Pressing*
IFIMUP	Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto
INEGI	Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
LOM	Fabrico de objectos por camadas (*Layer Object Manufacturing*)
Mn	Manganês
Mo	Molibdénio
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
P	Fósforo
PMMA	Polimetacrilato de metilo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Enxofre
Si	Silício
SLA	Estereolitografia (*stereolitography*)
SLS	Sinterização selectiva por laser
Sn	Estanho

STL	*Standard Template Library*
TAC	Tomografia Axial Computorizada
TDP	Impressão tridimensional (*Tridimensional Printing*)
Ti	Titânio
TPM	Tripropileno glicol metil éter
V	Vanádio
VCBx	Vazamento da carapaça CBx
W	Tungsténio
ZCP	*Zollern & Comandita Portugal*

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Apresentação da *Zollern & Comandita Portugal* 1
1.2 Enquadramento do projecto na ZCP e no INEGI 2
1.3 Objectivos do projecto 2
1.4 Abordagem do problema proposto 3

1ª PARTE: PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2 OS BIOMATERIAIS NA SOCIEDADE 5
2.1 Factores que determinam a necessidade de próteses e implantes 5
2.2 Mercado dos biomateriais 6
2.3 Evolução histórica dos biomateriais 8
2.4 Principais aplicações dos biomateriais 9

CAPÍTULO 3 BIOMATERIAIS METÁLICOS 17
3.1 Requisitos para as ligas metálicas biocompatíveis 17
3.2 Principais mecanismos de degradação de ligas metálicas biocompatíveis 19
3.3 Principais ligas metálicas biocompatíveis 23
3.3.1. Titânio e ligas de titânio 23
3.3.2. Ligas de CoCr 25
3.3.3. Aços inoxidáveis 27
3.3.4. Comparação das principais propriedades das diferentes ligas metálicas biocompatíveis 28
3.4 Futuro dos materiais metálicos 28

CAPÍTULO 4 AQUISIÇÃO DE IMAGEM E BIOMODELAÇÃO 31
4.1 Próteses à medida do paciente 31
4.2 Principais métodos de aquisição de imagem 34
4.3 Software para processamento de imagens médicas 38
4.4 Biomodelação de próteses a partir de ficheiros em STL 39

CAPÍTULO 5 PROTOTIPAGEM RÁPIDA 41
5.1 Introdução 41
5.2 Principais processos de prototipagem rápida 42
5.2.1. Estereolitografia 42
5.2.2. Sinterização selectiva por laser 45
5.2.3. Impressão tridimensional 45
5.2.4. Fabrico de objectos por camadas 48

5.2.5. Modelação por extrusão de plástico 48
5.3 Principais processos de fabrico directo de protótipos metálicos 51
5.4 Moldes de silicone 52

CAPÍTULO 6 FUNDIÇÃO DE PRECISÃO 53
6.1 Introdução ao processo de fundição de precisão 53
6.2 Carapaças cerâmicas 53
6.2.1. Requisitos para o fabrico cadinhos e carapaças cerâmicas 53
6.2.2. Interacção metal/moldação 55
6.2.3. Penetração do metal na superfície da moldação ou do cadinho cerâmico 58
6.2.4. Formação de *α-case* 59
6.2.5. Materiais 60
6.2.5.1 Refractários 63
6.2.5.2 Ligantes 65
6.2.6. Estabilização de barbotinas 66
6.2.6.1 Envelhecimento das barbotinas 69
6.3 Processos de fusão 70
6.3.1. Forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado a água 71
6.3.2. Forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo permanente e cadinho de cobre refrigerado a água 72
6.3.3. Forno de fusão por feixe de electrões e cadinho de cobre refrigerado a água ..73
6.3.4. Forno eléctrico de fusão por indução e cadinho de cobre refrigerado a água ...74
6.3.5. Forno eléctrico de fusão por indução e cadinho cerâmico 75

2ª PARTE: TRABALHO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 7 SELECÇÃO DE PARTES PARA PRODUÇÃO DE PRÓTESES UTILIZANDO TÉCNICAS DE CAD 3D 77

CAPÍTULO 8 SELECÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS 85
8.1 Selecção de ligas biocompatíveis para fabrico de próteses/implantes 85
8.1.1. Ligas de titânio 86
8.1.2. Ligas de CoCrMo 88
8.1.3. Ligas de aço inoxidável 90
8.2 Selecção de ligantes e refractários para carapaças e cadinhos cerâmicos 91
8.3 Refractários 92
8.4 Ligantes 101

CAPÍTULO 9 FABRICO DE MODELOS EM PROTOTIPAGEM RÁPIDA E DESENVOLVIMENTO DE MOLDES PARA INJECÇÃO DE CERAS ..105

9.1 Fabrico dos modelos em estereolitografia 105
9.2 Fabrico dos moldes em silicone 110
9.3 Obtenção dos modelos em cera 111

CAPÍTULO 10 DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE BARBOTINAS COM DIFERENTES TIPOS DE LIGANTES E CERÂMICOS 115
10.1 Procedimento usado no desenvolvimento das barbotinas de *facecoat* 115
10.2 Sistemas ligante/refractário testados 117
10.2.1. Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada 118
10.2.2. Barbotinas à base de farinha de ítria 4μm 122
10.2.3. Barbotinas à base de farinha de ítria 150μm 134
10.2.4. Barbotinas à base de farinha de ítria -200mesh 138

CAPÍTULO 11 FABRICO DE CARAPAÇAS CERÂMICAS COM DIFERENTES TIPOS DE LIGANTES E CERÂMICOS 141
11.1 Equipamentos para fabrico de carapaças cerâmicas 141
11.2 Procedimento geral usado no fabrico cadinhos e carapaças cerâmicas 142
11.3 Fabrico de *facecoat* de cadinhos e carapaças cerâmicas 148
11.3.1. Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada 149
11.3.2. Barbotinas à base de silicato de etilo 154
11.3.3. Barbotinas à base de sílica coloidal 160
11.4 Estudo do desenvolvimento da cerâmica de *backup* 162
11.4.1. Ensaios da cerâmica de *backup* 165
11.5 Conclusões 169

CAPÍTULO 12 ENSAIOS DE FUSÃO E VAZAMENTO 171
12.1 Equipamentos 171
12.2 Ensaios de fusão e vazamento 173
12.2.1. Validação de carapaças cerâmicas em relação à reactividade com o titânio (forno IFIMUP) 173
12.2.2. Validação de cadinhos e carapaças cerâmicos em relação à resistência ao choque térmico (forno *Celes* e *Calamari*) 181
12.2.3. Fusão e vazamento das ligas metálicas biocompatíveis no novo forno da *Celes* adquirido pelo INEGI 186
12.3 Montagem das próteses no modelo obtido por prototipagem rápida 189
12.4 Conclusões 189

CAPÍTULO 13 CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO 191
13.1 Conclusões finais 191
13.2 Proposta de trabalhos futuros 194

BIBLIOGRAFIA 197

ANEXO A.....201

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Previsão da evolução da população mundial com mais de 65 anos e menos de 5 entre 1950 e 2050. (Fonte: [Dobriansky et al., 2007]) 5

Figura 2.2 - Distribuição do volume de negócios das maiores empresas de biomateriais no mercado europeu. (Fonte: [Grammenou, 2006]) 7

Figura 2.3 - (a) Enchimento do interior do implante em liga de titânio com enxerto ósseo e (b) cobertura com osso cortical; (c) Colocação do implante. (Fonte: [Singare et al., 2004]) 13

Figura 2.4 - Prótese total de anca. (Fonte: [Enderle et al., 2005]) 13

Figura 2.5 - Prótese total do joelho. (Fonte: [Enderle et al., 2005]) 14

Figura 2.6 - (a) Placas metálicas, roscas e parafusos usados na fixação do osso; (b) Radiografias do implante colocado no pé de um paciente totalmente recuperado. (Fonte: [Enderle et al., 2005] 14

Figura 2.7 - Implante metálico dos segmentos da coluna vertebral. (Fonte: [Enderle et al., 2005]) 15

Figura 2.8 - Implante dentário (Fonte: [Enderle et al., 2005]). 15

Figura 3.1 - Imagem do desgaste provocado pela fricção entre a cavidade acetabular em polietileno e a cabeça do fémur metálica. (Fonte: [Webster, 2006]) 20

Figura 3.2 - (a) Fractura e (b) pormenor de desgaste no topo inferior de uma haste do fémur fabricada por fundição da liga ASTM F75. (Fonte: [ASM, 2002]) 21

Figura 3.3 - (a) Rosca do parafuso danificada; (b) e (c) Radiografia longitudinal da rosca do parafuso. (Fonte: [ASM, 2002]) 22

Figura 3.4 - Fractura num parafuso devida a esforços de corte. (Fonte: [ASM, 2002]) 22

Figura 3.5 - (a) e (b) Fractura duma placa de aço 316L; (c) Fractura na placa e num dos parafusos de fixação. (Fonte: [ASM, 2002]) 23

Figura 3.6 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Al. (Fonte: [ASM, 1992]) 24

Figura 4.1 - Estabilizadores de fracturas em liga de titânio. (Fonte: [Orthopedics, 2008]) 32

Figura 4.2 - Prótese à medida do paciente em liga de titânio. (Fonte: [Janssens, Poukens, 2007]) 33

Figura 4.3 - Diagrama de fluxo do desenvolvimento de uma prótese feita à medida do paciente. (Adaptado de [Singare et al., 2006]) 33

Figura 4.4 - Equipamento de TAC. (Fonte: [RSNA, 2008]) 35

Figura 4.5 - Imagem do crânio obtida por TAC. (Fonte: [RSNA, 2008]) 35

Figura 4.6 - Reconstrução 3D do coração com imagens representatives de secções tranversais de uma artéria coronária normal. (Fonte: [RSNA, 2008]) 35

Figura 4.7 - Equipamentos de RMN: (a) convencional; (b) destinado a pessoas que sofrem de claustrofobia. (Fonte: [RSNA, 2008] 36

Figura 4.8 - (a) Contorno real do objecto; (b) Efeito do tamanho do pixel; (c) Imagem tomográfica. (Fonte: [Bibb, 2006]) 37

Figura 4.9 - Elementos dispersos devido a má aquisição de imagem. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005]) 37
Figura 4.10 - Ruído provocado pela presença de objectos metálicos. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005]) 38
Figura 4.11 - Ambiente de trabalho do *software MIMICS*. (Fonte: [Janssens, Poukens, 2007]) 38
Figura 5.1 - Projecto do primeiro equipamento de prototipagem rápida. (Fonte: [Hull, 1986]) 41
Figura 5.2 - Efeito de escada num modelo em estereolitografia. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005]) 42
Figura 5.3 - Superfície rugosa de um modelo em estereolitografia devido aos suportes. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005]) 42
Figura 5.4 - Princípio de funcionamento de uma máquina de estereolitografia. (Fonte: [Alves et al., 2001]) 43
Figura 5.5 - Modelo de um crânio fabricado em estereolitografia 44
Figura 5.6 - Estrutura interna de um modelo em estilo *QuickCast*. 44
Figura 5.7 - Princípio de funcionamento do processo de SLS. (Fonte: [Arptech, 2008]) 45
Figura 5.8 - Parte de um crânio fabricado em SLS. 46
Figura 5.9 - Principio de funcionamento do processo de impressão tridimensional. (Fonte: [Kaczinsky, 2000]) 47
Figura 5.10 - Modelo médico fabricado no processo TDP. (Fonte: [3D-DOCTOR, 2008]) ... 47
Figura 5.11 - Princípio de funcionamento do processo de LOM. (Fonte: [PolyU, 2000]) 48
Figura 5.12 - Modelo médico fabricado em LOM. 49
Figura 5.13 - Principio de funcionamento de um equipamento de FDM. (Fonte: [Xpress_3D, 2005]) 50
Figura 5.14 - Modelo médico fabricado em ABS pelo processo FDM. (Fonte: [UCL, 2005]) 50
Figura 5.15 - Copa acetabular fabricada em titânio pelo processo DMLS. (Fonte: [Kucklick, 2007]) 51
Figura 5.16 - Prótese da articulação do joelho fabricada em titânio pelo processo DMLS. (Fonte: [Kucklick, 2007]) 51
Figura 6.1 - Etapas do processo de fundição de precisão. (Adaptado de [ASM, 1988]) 54
Figura 6.2 - Energia livre de formação da ítria e de alguns óxidos e sub-óxidos de titânio. (Fonte: [UC, 2008]) 56
Figura 6.3 - Redução da moldação pelo metal fundido. (Adaptado de [Barbosa, 2001]) 57
Figura 6.4 - Variação da microdureza em função da distância à superfície de um fundido com α-*case*. (Adaptado de [Barbosa, 2001]) 60
Figura 6.5 - Diagrama de Ellingham de alguns óxidos. (Adaptado de [UC, 2008]) 61
Figura 6.6 - Métodos de estabilização de barbotinas. 66
Figura 6.7 - Modelo da dupla camada eléctrica. (Fonte: [Zeta-Meter]) 67

Figura 6.8 - (a) Esquema de estabilização estérea; (b) Esquema de estabilização por depleção. 68

Figura 6.9 - Esquemas de estabilização electrostérica. (a) Partículas carregadas electricamente ligadas com polímeros sem carga eléctrica; (b) Polielectrólitos ligados a partículas sem carga eléctrica. 69

Figura 6.10 - Relação entre a taxa de dissolução em função do pH, em que C é a concentração molar. (Fonte: [Frye, Yasrebi, 2001]) 70

Figura 6.11 - Esquema de forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado a água. 1 - Sistema de retracção; 2 - Cabos eléctricos; 3 - Alimentador do eléctrodo; 4 - Unidades de potência; 5 - Eléctrodo consumível; 6 - Cadinho de cobre refrigerado; 8 - Moldação; 9 - Sistema de centrifuçação; 10 - Carris de movimentação da câmara. (Fonte: [ASM, 1988]) 72

Figura 6.12 - Esquema do procedimento usado na fusão por feixe de electrões e vazamento de ligas de titânio. (a) Fusão da sucata com dois feixes movimentando-se em círculos (500kW, 7 minutos); (b) Fusão do eléctrodo consumível com dois feixes localizados (500kW, 6 minutos); (c) Sobreaquecimento do banho com dois feixes de electrões movimentando-se em círculos (500kW, 3 minutos); (d) Sobreaquecimento do fluxo de metal durante o vazamento com dois feixes localizados (500kW, 10 segundos); (e) Limpeza do bico de vazamento com dois feixes de fraca potência. (Fonte: [ASM, 1988]) 73

Figura 6.13 - Câmara de vazamento com um sistema de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado a água. (Fonte: *Consarc Corporation*) 75

Figura 7.1 - Tomografia axial computorizada de um crânio existente no INEGI. 78

Figura 7.2 - Identificação das zonas danificadas do crânio 79

Figura 7.3 - Definição do plano de simetria do crânio 80

Figura 7.4 - Definição dos contornos a copiar 80

Figura 7.5 - Cópia das zonas saudáveis para a zona danificada. 81

Figura 7.6 - Próteses com espessura uniforme de 2mm e abas para fixação. 81

Figura 7.7 - Montagem das próteses no crânio. 82

Figura 7.8 - Selecção de três geometrias do crânio (próteses maciças) para iniciar fabrico de carapaças. 82

Figura 8.1 - Registo da microestrutura da liga Ti6Al4V (reagente *Kroll*). (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 87

Figura 8.2 - Registo da microestrutura da liga Ti10V2Fe3Al (reagente *Kroll*). (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 88

Figura 8.3 - Registo da microestrutura da liga *Zollern Super N*. (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 89

Figura 8.4 - Registo da microestrutura da liga *Stellite 21* (reagente 15ml de ácido nítrico / 15ml de ácido acético / 60ml de ácido clorídrico). (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 89

Figura 8.5 - Registo da microestrutura da liga de aço 316L (reagente 15ml de ácido clorídrico / 5ml de ácido nítrico / 100ml de água). (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 90
Figura 8.6 - Registo da microestrutura do aço inoxidável 8330 (reagente 15ml de ácido clorídrico / 5ml de ácido nítrico / 100ml de água). (a) Ampliação: 80x; (b) Ampliação: 160x. 91
Figura 8.7 - Partículas de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh (ampliação: 15x). 93
Figura 8.8 - Análise granulométrica por crivagem da zircónia estabilizada com cálcia - 325mesh. 94
Figura 8.9 - Partículas de zircónia estabilizada com ítria -325mesh (ampliação: 15x). 95
Figura 8.10 - Análise granulométrica por crivagem da zircónia estabilizada com ítria - 325mesh. 95
Figura 8.11 - Partículas de ítria (chinesa) de 4μm (ampliação: 15 x)..... 96
Figura 8.12 - Partículas de ítria (chinesa) de 20-100μm (ampliação: 15x). 96
Figura 8.13 - Metodologia para obtenção de farinhas de ítria de maior granulometria..... 97
Figura 8.14 - Partículas de ítria (INEGI) 150μm (ampliação: 15x)..... 98
Figura 8.15 - Análise granulométrica por crivagem da ítria (INEGI) de 150μm. 98
Figura 8.16 - Partículas de ítria (*Treibacher*) -200 mesh (ampliação: 15x). 99
Figura 8.17 - Análise granulométrica por crivagem da ítria (*Treibacher*) -200 mesh..... 99
Figura 8.18 - Distribuição granulométrica da areia de ítria (-125 mesh)..... 101
Figura 9.1 - Equipamento de estereolitografia *Viper si2* da *3Dsystems*. 106
Figura 9.2 - Excesso de material provocado por perturbações externas..... 106
Figura 9.3 - Distribuição dos modelos na plataforma virtual e criação de suportes..... 107
Figura 9.4 - Fase inicial de construção do modelo. 108
Figura 9.5 - Fase de escorrimento da resina, após a conclusão da construção 108
Figura 9.6 - Remoção dos suportes..... 109
Figura 9.7 - Câmara de cura por ultra-violetas. 109
Figura 9.8 - Marcação das linhas de apartação do molde de silicone..... 110
Figura 9.9 - Câmara de vácuo. 111
Figura 9.10 - Corte do molde em duas metades..... 111
Figura 9.11 - (a) Controlo de temperatura da cera vazada; (b) Desmoldagem do modelo.... 112
Figura 9.12 - Colagem dos modelos em cera..... 113
Figura 9.13 - Conjuntos prótese/sistema de gitagem em cera..... 113
Figura 10.1 - Armazenamento da barbotina em rolos de velocidade variável..... 116
Figura 10.2 - Viscosímetro copa Zahn #4..... 116
Figura 10.3 - Medidor de pH *Testo 23*..... 117
Figura 10.4 - Variação da viscosidade em função da relação ligante/refractário. 119

Figura 10.5 - Estudo da relação líquido/sólido e duração de barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada em função do ligante usado. 122
Figura 10.6 - Factores que originam gelificação da barbotina B4. 123
Figura 10.7 - Influência do amoníaco na estabilização da barbotina. 125
Figura 10.8 - Evolução da relação líquido/sólido e durabilidade da barbotina B7 após a adição do TPM. 128
Figura 10.9 - Influência do tipo de sílica coloidal (diferentes pH) na estabilização de barbotinas à base de farinha de ítria chinesa de 4μm. 133
Figura 10.10 - Influência dos diferentes ligantes relativamente à relação ligante/refractário e durabilidade de barbotinas à base de ítria de 4μm. 134
Figura 10.11 - Estudo da relação líquido/sólido de barbotinas à base de farinha de ítria (chinesa) 150μm em função do tipo de ligante. 137
Figura 10.12 - Quantidade de sólidos presentes na barbotina. 140
Figura 11.1 - (a)Tinas com velocidade variável; (b) Leitos fluidizados; (c) Chuveiro; (d) Câmara amoniacal. 142
Figura 11.2 - Próteses e cadinhos em cera no sector da cerâmica. 143
Figura 11.3 - Tinas de lavagem dos cachos em cera. 143
Figura 11.4 - Superfície do modelo em cera. (a) Sem ataque químico; (b) Ataque químico em excesso; (c) Situação óptima. 144
Figura 11.5 - Escorrimento da barbotina de *facecoat*. 144
Figura 11.6 - Secagem de carapaças cerâmicas após polvilhação com areia de *facecoat*. 145
Figura 11.7 - Secagem com ventilação forçada. 146
Figura 11.8 - Fissuração provocada por excesso de exposição à atmosfera de amónia. 146
Figura 11.9 - Descerificação das carapaças cerâmicas no forno de descirificação por choque térmico. 147
Figura 11.10 - Ciclo térmico característico de sinterização das carapaças. 148
Figura 11.11 - Comparação entre barbotinas em função da durabilidade. 148
Figura 11.12 - Dissolução da primeira camada de *facecoat*. 152
Figura 11.13 - Falta de adesão da areia devido à rápida evaporação do álcool da constituição do silicato de etilo. 154
Figura 11.14 - Aplicação de um ciclo de exposição a amónia para endurecimento de carapaças cerâmicas à base de silicato de etilo. 155
Figura 11.15 - Friabilidade da primeira carapaça B-4μm. 158
Figura 11.16 - Friabilidade duma nova carapaça B-4μm feita três dias depois da primeira. 158
Figura 11.17 - Friabilidade da primeira carapaça B-150μm. 158
Figura 11.18 - Friabilidade duma nova carapaça B-150μm feita três dias depois da primeira. 159
Figura 11.19 - Carapaças feitas à base silicato de etilo. 159

Figura 11.20 - Cadinhos à base de sílica coloidal (*Ludox SK* e *Levasil 300/30*) e farinha de ítria. 162
Figura 11.21 - Cadinhos fissurados após sinterização. 163
Figura 11.22 - Ciclos térmicos de sinterização testados. 164
Figura 11.23 - Provetes para ensaio de flexão e permeabilidade. 165
Figura 11.24 - Esquema do ensaio de flexão em três pontos. 165
Figura 11.25 - Ciclo térmico de sinterização dos provetes. 167
Figura 11.26 - Resultados dos ensaios de flexão em três pontos. 167
Figura 11.27 - Provete para ensaio de permeabilidade. 168
Figura 11.28 - Resultados dos ensaios de permeabilidade 168
Figura 12.1 - Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado (IFIMUP). (a) Câmara de vazamento; (b) Cadinho de cobre refrigerado a água. 172
Figura 12.2 - Forno eléctrico de fusão por indução *Calamari*. 172
Figura 12.3 - Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico. 173
Figura 12.4 - Resultado de uma fusão em moldações cerâmicas para avaliar a extensão do α-case. 175
Figura 12.5 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB1. 175
Figura 12.6 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB1. 176
Figura 12.7 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB2. 176
Figura 12.8 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB2. 177
Figura 12.9 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB3. 177
Figura 12.10 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB3. 178
Figura 12.11 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB7. 179
Figura 12.12 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB7. 179
Figura 12.13 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB12. 180
Figura 12.14 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB12. 180
Figura 12.15 - Arco eléctrico durante uma fusão de liga de titânio. 181
Figura 12.16 - Fusão e vazamento de aço inoxidável. 181
Figura 12.17 - Evolução do processo de fusão e vazamento do aço inoxidável no forno *Calamari*. 182
Figura 12.18 - Fusão da liga Ti10V2Fe3Al. 183
Figura 12.19 - Fusão da liga Ti10V2Fe3Al com os novos cadinhos cerâmicos. 185
Figura 12.20 - Cadinhos do tipo 1 após ensaios de fusão. 186
Figura 12.21 - Cadinhos do tipo 2 após ensaios de fusão. 186
Figura 12.22 - Unidade de potência para a fusão de ligas de titânio adquirida pelo INEGI. 187
Figura 12.23 - Preparação dum vazamento em cadinho e moldação cerâmica. 187

Figura 12.24 - Prótese maciça em aço inoxidável. 188
Figura 12.25 - Prótese maciça na liga Ti6Al4V. 188
Figura 12.26 - Prótese de paredes finas em liga de CoCrMo. 188
Figura 12.27 - Prótese metálicas biocompatíveis. 189
Figura 12.28 - Montagem das próteses metálicas no crânio em estereolitografia. 190

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Distribuição dos diagnósticos músculo-esqueléticos por idades. (Fonte: [Engelhardt, 2007]) 6

Tabela 2.2 - Venda (em milhares de milhões de dólares) de produtos ortopédicos em todo o mundo no ano de 2006 por segmento de mercado e por região. (Fonte: [Engelhardt, 2007]) 8

Tabela 2.3 - Desenvolvimentos mais marcantes relacionados com implantes. (Fonte: [Park, Bronzino, 2003]) 10

Tabela 2.4 - Áreas de conhecimento para o desenvolvimento de biomateriais. (Fonte: [Park, Bronzino, 2003]) 11

Tabela 2.5 - Aplicações, vantagens e desvantagens dos principais biomateriais artificiais. (Fonte: [Enderle et al., 2005]) 12

Tabela 2.6 - Aplicações e vantagens dos principais biomateriais naturais. (Fonte: [Enderle et al., 2005]) 13

Tabela 3.1 - Potenciais de redução padrão a 25ºC de alguns metais. (Fonte: [Yaszemski et al., 2004; Chang, 1994]) 20

Tabela 3.2 - Estimativa das cargas aplicadas numa perna durante uma caminhada. (Fonte: [ASM, 2002]) 21

Tabela 3.3 - Composição química das ligas de CoCr usadas no fabrico de implantes. (Fonte: [Davis, 2003]) 26

Tabela 3.4 - Composição química de aço inoxidável 316L. (Adaptado de [Davis, 2003]) 27

Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens dos 3 grandes grupos de materiais biocompatíveis. (Adaptado de [Davis, 2003]) 28

Tabela 3.6 - Composição química de três das principais ligas metálicas biocompatíveis. 28

Tabela 3.7 - Propriedades físicas e mecânicas de três ligas metálicas biocompatíveis. (Fontes: [MatWeb, 2008; Webster, 2006; Hin, 2004; Yaszemski et al., 2004; Davis, 2003; Park, Bronzino, 2003; Black, Hastings, 1998; ASM, 1988]) 29

Tabela 5.1 - Vantagens e desvantagens do processo de estereolitografia. (Fonte: [Bibb, 2006; Alves et al., 2001]) 44

Tabela 5.2 - Vantagens e desvantagens do processo de SLS. (Fonte: [Alves et al., 2001]) 46

Tabela 5.3 - Vantagens e desvantagens do processo de impressão tridimensional. (Fonte: [Pereira, 2007; Simões, 2007; Alves et al., 2001]) 47

Tabela 5.4 - Vantagens e desvantagens do processo de LOM. (Fonte: [Alves et al., 2001]) 49

Tabela 5.5 - Vantagens e desvantagens do processo de modelação por extrusão de plástico. (Fonte: [Alves et al., 2001]) 50

Tabela 6.1 - Temperatura de fusão e amolecimento de alguns óxidos. (Fonte: [Carniglia, Barna, 1992; Feagin, 1986]) 62

Tabela 6.2 - Coeficientes de expansão térmica e condutividade térmica de vários óxidos. (Fonte: [Goodfellow, 2007] 63

Tabela 6.3 - Tabela de características de alguns óxidos que inviabilizam a sua aplicação. (Fonte: [Carniglia, Barna, 1992]) 63

Tabela 6.4 - Síntese das principais propriedades de alguns óxidos. (Fonte: [Goodfellow, 2007; Carniglia, Barna, 1992]) 64
Tabela 6.5 - Principais processos de fusão de ligas de titânio. (Fonte: [Sung, Kim, 2007]) ... 71
Tabela 7.1 - Designações das próteses desenvolvidas. 83
Tabela 8.1 - Ligas metálicas biocompatíveis usados no desenvolvimento deste trabalho. 85
Tabela 8.2 - Composição química da liga Ti6Al4V. 87
Tabela 8.3 - Composição química da liga Ti10V2Fe3Al. 87
Tabela 8.4 - Composição química da liga *Zollern Super N*. 88
Tabela 8.5 - Composição química da liga *Stellite 21*..... 89
Tabela 8.6 - Composição química da liga de aço 316L. 90
Tabela 8.7 - Composição química do aço inoxidável 8330. 90
Tabela 8.8 - Correspondência entre a abertura de malha dos crivos em mesh e μm. (Fonte: [Duarte, 2002])..... 92
Tabela 8.9 - Análise química da farinha de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh..... 93
Tabela 8.10 - Análise química da farinha de zircónia estabilizada com ítria -325mesh..... 94
Tabela 8.11 - Análise química da farinha ítria (*Treibacher*) -200 mesh..... 98
Tabela 8.12 - Areias utilizadas no processo de fabrico de carapaças cerâmicas. 100
Tabela 8.13 - Composição química da areia de zircónia estabilizada com cálcia. 100
Tabela 8.14 - Distribuição granulométrica da areia de zircónia estabilizada com cálcia. 100
Tabela 8.15 - Composição química da areia de alumina. 100
Tabela 8.16 - Tamanho médio da partícula das areias de alumina. 101
Tabela 8.17 - Composição química da areia de ítria (-125 mesh). 101
Tabela 9.1 - Próteses vazadas em cera. 112
Tabela 9.2 - Cadinhos em cera. 114
Tabela 10.1 - Características do misturador de haste..... 115
Tabela 10.2 - Matriz de combinações testadas entre ligantes e refractários. 117
Tabela 10.3 - Composição da barbotina B1. 118
Tabela 10.4 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 118
Tabela 10.5 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B1..... 118
Tabela 10.6 - Composição da barbotina B2. 119
Tabela 10.7 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina, em função da sua natureza. 120
Tabela 10.8 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B2..... 120
Tabela 10.9 - Composição da barbotina B3. 121
Tabela 10.10 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 121

Tabela 10.11 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B3. 121
Tabela 10.12 - Composição da barbotina B5. 124
Tabela 10.13 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5. 124
Tabela 10.14 - Composição da barbotina B5 após adição de amoníaco. 124
Tabela 10.15 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5 após a adição de amoníaco. 125
Tabela 10.16 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 126
Tabela 10.17 - Composição da barbotina B6. 126
Tabela 10.18 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 126
Tabela 10.19 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5. 126
Tabela 10.20 - Composição da barbotina B7. 128
Tabela 10.21 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 128
Tabela 10.22 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B7. 129
Tabela 10.23 - Composição da barbotina B8. 129
Tabela 10.24 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 129
Tabela 10.25 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B8. 130
Tabela 10.26 - Composição da barbotina B9. 131
Tabela 10.27 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 131
Tabela 10.28 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B9. 131
Tabela 10.29 - Composição da barbotina B10. 132
Tabela 10.30 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 132
Tabela 10.31 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B10. 132
Tabela 10.32 - Composição da barbotina B11. 134
Tabela 10.33 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 135
Tabela 10.34 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B11. 135
Tabela 10.35 - Composição da barbotina B12. 135
Tabela 10.36 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 136
Tabela 10.37 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B12. 136
Tabela 10.38 - Composição da barbotina B13. 136
Tabela 10.39 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 136

Tabela 10.40 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B13... 137
Tabela 10.41 - Composição da barbotina B14. 138
Tabela 10.42 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 138
Tabela 10.43 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B14... 138
Tabela 10.44 - Composição da barbotina B15. 139
Tabela 10.45 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza. 139
Tabela 10.46 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B15... 139
Tabela 11.1 - Matriz de combinações testadas entre ligantes e refractários. 149
Tabela 11.2 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB1. 150
Tabela 11.3 - Parâmetros de fabrico da camada de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB1. 150
Tabela 11.4 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB1. 151
Tabela 11.5 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB2. 152
Tabela 11.6 - Viscosidade da barbotina das camadas de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB2. 152
Tabela 11.7 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB3. 153
Tabela 11.8 - Constituintes da barbotinas que deram origem às carapaças cerâmicas CB7, CB11 e CB14. 154
Tabela 11.9 - Parâmetros de fabrico da camada de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB7, CB11 e CB14. 156
Tabela 11.10 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB7, CB11, CB14. 156
Tabela 11.11 - Características das barbotinas/carapaças. 157
Tabela 11.12 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB10, CB12, CB15. 160
Tabela 11.13 - Parâmetros de fabrico da camada de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB10, CB12 e CB15. 160
Tabela 11.14 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB10, CB12 e CB15. 161
Tabela 11.15 - Características do *facecoat* e *backup* das carapaças cerâmicas ensaiadas nos diferentes testes de sinterização..... 163
Tabela 11.16 - Carapaças fissuradas em função do *backup* e do ciclo térmico de sinterização..... 164
Tabela 11.17 - Configuração dos provetes ensaiados. 166
Tabela 12.1 - Características das moldações cerâmicas e parâmetros de vazamento efectuados no IFIMUP. 174
Tabela 12.2 - Composição dos cadinhos cerâmicos usados no primeiro ensaio na *Celes*. 183

Tabela 12.3 - Identificação das possíveis causas de fissuração de cadinhos e respectivas acções correctivas. 184
Tabela 12.4 - Composição dos cadinhos cerâmicos usados no segundo ensaio na *Celes*. 185

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação da *Zollern & Comandita Portugal*

A *Zollern & Comandita Portugal* (ZCP) (www.zollern.de) usa actualmente duas tecnologias distintas de fundição de precisão: a fundição por cera perdida de aços e a fundição em moldações de gesso de ligas de alumínio.

Desde a sua fundação em 1991, a ZCP é especializada no processo de fundição por cera perdida de peças em aço, particularmente de aços especiais inoxidáveis e refractários, sendo que cerca de metade da sua produção é direccionada para a indústria automóvel nomeadamente: pás para turbocompressores de geometria variável, válvulas de escape, entre outros.

Com este propósito, a empresa dispõe de duas linhas de produção de carapaças cerâmicas, uma destinada exclusivamente às pás dos turbocompressores e outra destinada a outro tipo de produtos. Possui ainda um sector de injecção de ceras, um sector de fusão com três fornos de indução de 300kW, linhas de acabamentos, um grande sector de tratamentos térmicos com um forno de vácuo e vários fornos de atmosfera controlada. No controlo da qualidade, salienta-se o controlo dimensional 3D, o controlo radiográfico por chapas e por radioscopia e um laboratório de metalografia.

Na fundição por cera perdida, a ZCP desenvolve apenas uma parte muito pequena das suas ferramentas, tendo no entanto capacidade para fabricar alguns moldes de injecção de cera por CAD/CAM (*Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing*) e por uma tecnologia de vazamento de ligas de baixo ponto de fusão oriunda da casa mãe Alemã. Isto significa que uma boa parte da produção é assegurada com moldes oriundos da casa mãe, que só depois da fase inicial de desenvolvimento de produto transfere a produção para a ZCP.

No sentido de aumentar o leque de oferta para os actuais clientes da ZCP e do grupo *Zollern* na generalidade, foi introduzida em 2007 uma nova tecnologia para produção de impulsores para turbocompressores em ligas de alumínio. Estes componentes são obtidos por vazamento em contragravidade assistido por vácuo em moldações bloco de gesso, recorrendo a placas molde revestidas a silicone.

Para assegurar a qualidade nesta nova tecnologia, a ZCP equipou-se com um excelente laboratório metalográfico, espectrómetro para ligas de alumínio (Al), cobre (Cu), ferro (Fe) e titânio (Ti) e também com novos processos de controlo de qualidade não destrutivo, nomeadamente metrologia 3D sem contacto com análise de imagem, análise por líquidos penetrantes, ultra-sons e radioscopia. Paralelamente adquiriu também alguns equipamentos adicionais no sentido de poder entrar no mercado das peças em ligas de alumínio por fundição por cera perdida, aproveitando o conhecimento que vai sendo gerado nesta nova área tecnológica das ligas de alumínio.

Como este processo tecnológico foi desenvolvido de raiz em colaboração com o INEGI – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial, todas as técnicas de fabrico de moldes e de placas molde para os complexos impulsores em silicone, representam um dos importantes patrimónios tecnológicos da empresa. Saliente-se que foi o domínio desta complexa tecnologia de moldes flexíveis que despertou o interesse por parte da *BorgWarner*, principal cliente dos impulsores em alumínio, para que a ZCP se envolvesse no desenvolvimento de um processo de fabrico de impulsores em ligas de titânio fundidas e em aço vazado.

1.2 Enquadramento do projecto na ZCP e no INEGI

O tema proposto para este Projecto em Empresa do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica surge na sequência de uma parceria entre a ZCP e o INEGI com vista ao desenvolvimento de componentes fundidos em titânio para aplicação na indústria automóvel. Sendo esse um projecto de extrema complexidade e com um nível de confidencialidade elevado, imposto pela empresa cliente da ZCP, surgiu a possibilidade, na perspectiva de não colocar em causa este compromisso, de se desenvolver um projecto de mestrado centrado no fabrico de próteses à medida do paciente. Este projecto de mestrado é em grande parte, comum ao projecto em desenvolvimento na ZCP/INEGI, nomeadamente no que diz respeito ao fabrico de carapaças cerâmicas não reactivas para vazamento de ligas de titânio, bem como o vazamento destas e recorre basicamente aos mesmos equipamentos, nomeadamente do sector dos moldes, produção de carapaças cerâmicas, fusão, acabamentos, e laboratório metrológico e metalográfico.

A escolha de um projecto desta natureza responde também a uma orientação estratégica do INEGI de aumentar as suas competências na área médica, nomeadamente no fabrico de próteses à medida do paciente. Apesar desta área de negócios não estar perspectivada na estratégia actual da ZCP, existe por parte da direcção total abertura e apoio para que este projecto seja levado adiante, não só pelo facto de se adquirir conhecimento para o projecto de desenvolvimento de componentes para a indústria automóvel já em curso, mas também por poder vir a constituir uma fonte de conhecimento mais profunda no caso de um futuro direccionamento estratégico da ZCP no sentido do desenvolvimento de próteses ou dispositivos médicos, tirando também proveito dos recursos e infra-estruturas adquiridos no âmbito do projecto a decorrer na empresa.

1.3 Objectivos do projecto

Este projecto consiste em desenvolver uma metodologia de fabrico de próteses e implantes traumatológicos metálicos através do processo de fundição de precisão por cera perdida utilizando carapaças cerâmicas de baixa reactividade química, a partir de modelos obtidos por prototipagem rápida e/ou tecnologias de conversão de modelos, para vazamento de diversas ligas metálicas biocompatíveis.

A existência actualmente de meios de diagnóstico em medicina que permitem recolher imagens (TAC – Tomografia Axial Computorizada ou RMN – Ressonância Magnética Nuclear) e

transformá-las em modelos CAD 3D permite programar com grande fiabilidade intervenções cirúrgicas e preparar atempadamente próteses e implantes das zonas danificadas. Estas tecnologias associadas à prototipagem rápida são uma mais valia que deve cada vez mais ser desenvolvida e utilizada. Assim, neste projecto pretende-se seleccionar, a partir de imagens reais, partes para produção de próteses e implantes à medida do paciente (*costumized*). Para isso será necessário utilizar técnicas de CAD 3D em imagens obtidas por raios-X ou outras.

O fabrico dos modelos será realizado recorrendo às tecnologias de prototipagem rápida disponíveis no INEGI-CETECOFF (Unidade de Fundição e Novas Tecnologias), nomeadamente, estereolitografia (*QuickCast*). Para o fabrico de carapaças cerâmicas para o vazamento das ligas reactivas serão seleccionados e utilizados ligantes e materiais cerâmicos à base de zircónia estabilizada com óxido de cálcio, ítria, magnésia ou outros materiais cerâmicos que permitam que as carapaças sejam estáveis quimicamente (não reagir com os metais nelas vazados), suficientemente refractárias e apresentar propriedades mecânicas a elevadas temperaturas. A tecnologia de produção de carapaças cerâmicas desenvolvida associada a uma unidade de fusão em atmosfera controlada, permitirá, após todo o desenvolvimento da tecnologia de vazamento para as ligas reactivas, obter protótipos/peças com adequadas propriedades metalúrgicas. A caracterização dos produtos obtidos será realizada recorrendo a técnicas de observação microscópica e de determinação de propriedades mecânicas.

1.4 Abordagem do problema proposto

Tendo em conta os objectivos referidos e os meios necessários para os atingir, decidiu-se abordar o problema da seguinte forma:

- 1ª Parte – Revisão bibliográfica:
  - ♦ Os biomateriais na sociedade
  - ♦ Biomateriais metálicos
  - ♦ Aquisição de imagem e biomodelação
  - ♦ Prototipagem rápida
  - ♦ Fundição de precisão
- 2ª Parte – Desenvolvimento experimental:
  - ♦ Selecção de partes para produção de próteses/implantes utilizando técnicas de CAD 3D
  - ♦ Selecção de matérias-primas
  - ♦ Fabrico de modelos em prototipagem rápida e desenvolvimento de moldes para injecção de ceras

- Desenvolvimento e estudo de barbotinas com diferentes tipos de ligantes e cerâmicos
- Fabrico de cadinhos e carapaças cerâmicas com diferentes tipos de ligantes e cerâmicos
- Ensaios de fusão e vazamento

Como se pode depreender facilmente, quer ao nível da pesquisa bibliográfica, quer ao nível do trabalho experimental, a metodologia usada é muito abrangente e multidisciplinar. Por este motivo, necessariamente, alguns dos temas são abordados superficialmente para tornar viável a plena execução da metodologia em estudo. Esta decisão tem em conta o facto de não ser muito habitual a consulta de referências bibliográficas em que todos estes temas sejam abordados de forma integrada.

1ª PARTE: PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2

OS BIOMATERIAIS NA SOCIEDADE

O termo biomaterial remonta há já alguns anos, e tem vindo ao longo destes a ser constantemente reformulado. Assim, em 1974, e em resposta a uma solicitação da Organização Mundial de Saúde, o termo biomaterial foi definido como sendo "uma substância sistémica e farmacologicamente inerte concebida para implantação ou incorporação em tecidos vivos", [Webster, 2006]. Contudo, em 1983, o Instituto Nacional da Saúde do Departamento de Saúde dos Estados Unidos da América surgiu com uma definição de consenso, e em que biomaterial é definido como "qualquer substância (outra que não um medicamento) ou combinação de substâncias, sintéticas ou naturais na sua origem, que possam ser usadas por qualquer período de tempo como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta, ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo", [Webster, 2006].

2.1 Factores que determinam a necessidade de próteses e implantes

Todos nós estamos a envelhecer; em 2006 quase 500 milhões de pessoas tinham idade superior a 65 anos. Prevê-se que por volta de 2030 o número de pessoas incluídas neste grupo etário possa atingir os mil milhões. Nessa data a percentagem de população com mais de 65 anos deverá, pela 1ª vez na história da humanidade, igualar a percentagem de população com idade inferior a 5 anos (Figura 2.1) devendo a partir daí tornar-se cada vez maior, [Dobriansky et al., 2007].

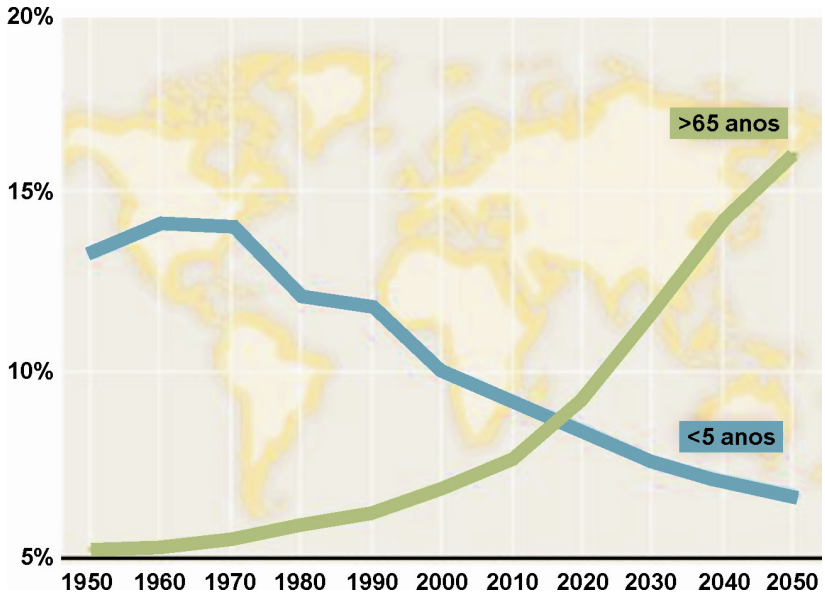


Figura 2.1 - Previsão da evolução da população mundial com mais de 65 anos e menos de 5 entre 1950 e 2050. (Fonte: [Dobriansky et al., 2007])

Em todo o mundo, os problemas exclusivamente referentes à condição músculo-esquelética encontram-se entre os que requerem tratamento mais dispendioso, representando em média cerca de 3% do produto interno bruto dos países mais desenvolvidos. Em 2000, o custo dos tratamentos deste tipo de problemas atingiu só nos Estados Unidos da América o valor de 254 mil milhões de dólares, tendo nos países em vias de desenvolvimento alcançado os 100 mil milhões de dólares, [Engelhardt, 2007].

As patologias associadas à condição músculo-esquelética não escolhem idade nem sexo, e em algum momento das nossas vidas estaremos com certeza expostos a um ou outro problema desta natureza. Esta evidência está apresentada na Tabela 2.1, que expõe a distribuição de diagnósticos de problemas músculo-esqueléticos em função da faixa etária dos pacientes.

Tabela 2.1 - Distribuição dos diagnósticos músculo-esqueléticos por idades. (Fonte: [Engelhardt, 2007])

Problemas	**<25**	**24-44**	**45-64**	**>65**
Artrite	2%	9%	33%	56%
Osteoporose	0%	2%	22%	75%
Fracturas	32%	19%	21%	29%
Problemas de costas	9%	29%	35%	27%
Doenças dos tecidos moles	12%	24%	38%	26%
Luxações	26%	26%	33%	15%
Entorses	32%	31%	24%	13%
Média	16%	20%	29%	35%

Para além do aumento da esperança de vida a nível mundial, outros factores vão ganhando importância no estilo de vida contemporâneo, e que estão directamente relacionados com problemas associados ao foro músculo-esquelético e que originam a necessidade de intervenções ao nível do fabrico de próteses, implantes e ortóteses.

Em diversos estudos realizados, [Lidgren et al., 2004], são habitualmente descritos como factores preocupantes, o excesso de peso, uma deficiente nutrição, os hábitos tabágicos, o preocupante aumento do número de acidentes de viação e o já referido envelhecimento da população. Assim, estima-se que o mercado dos biomateriais em geral, cresça a uma taxa anual de 14,2% entre 2005 e 2012, [Grammenou, 2006], tornando-se um dos mais apetecíveis a nível mundial.

2.2 Mercado dos biomateriais

Não é fácil estimar a dimensão actual do mercado dos biomateriais, pois este não se restringe a um só tipo de tecnologia, ou a um só material ou produto, mas representa um conjunto

abrangente de empresas que vão desde a pequena empresa de base tecnológica até aos maiores grupos da área farmacêutica ou médica.

O facto de se tratar de uma indústria estimulante quer a nível tecnológico, quer a nível económico-financeiro, torna-a extremamente dinâmica, onde cada vez mais se deverá assistir a um aumento de casos de aquisições, fusões, *joint-venture*, etc.

Uma análise a nível global mostra que esta indústria está fortemente implantada nos Estados Unidos da América, com cerca de 35% a 45% do mercado mundial, seguido pelo Continente Europeu, onde a participação das suas empresas é estimada em cerca de 25%, [Soares, 2005].

Estudos relativos ao mercado europeu mostram que metade deste é dominada essencialmente por quatro grandes empresas, das quais se destaca a *Biomet Europe*, com uma cota de cerca de 16% (Figura 2.2).

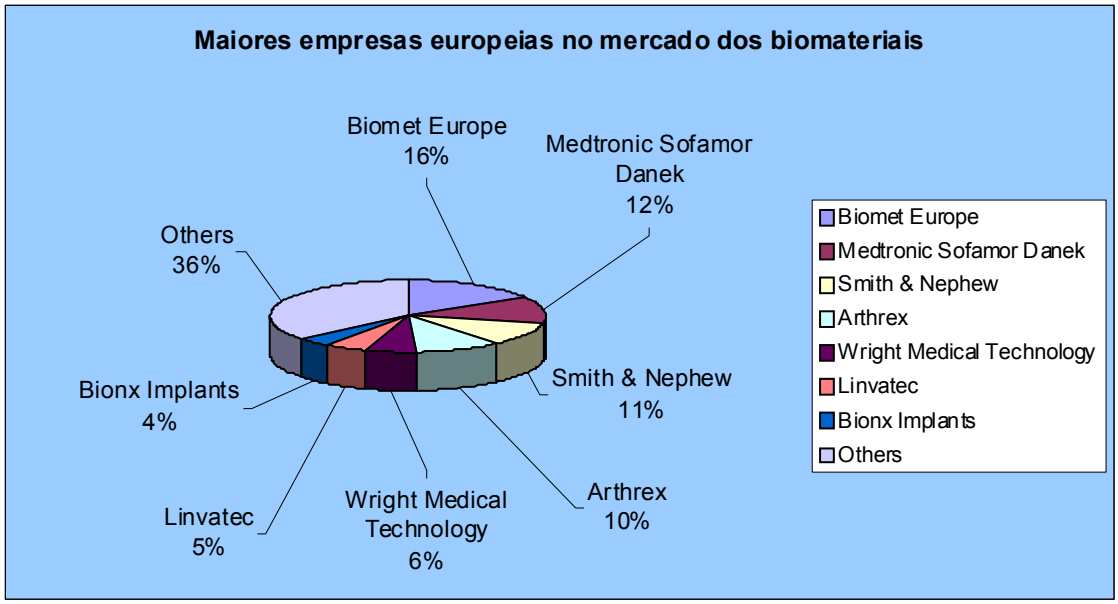


Figura 2.2 - Distribuição do volume de negócios das maiores empresas de biomateriais no mercado europeu. (Fonte: [Grammenou, 2006])

A nível mundial o maior fabricante de produtos relacionados com os cuidados de saúde, equipamentos médicos, de diagnóstico, produtos ortopédicos, entre outros, é a Johnson & Johnson que possui cerca de 250 empresas participadas e um número de funcionários a rondar os 120 mil distribuídos por 60 países. Deste grande grupo, a empresa que assume maior relevância no segmento dos produtos ortopédicos é a Depuy Orthopaedics com um volume de vendas de 4,6 mil milhões de dólares, [Johnson & Johnson, 2008].

Numa análise focalizada apenas no mercado dos produtos ortopédicos, verifica-se que em 2006 os gastos em todo mundo alcançaram os 29 mil milhões de dólares, com uma evolução em relação a 2005 de cerca de 11%. Na Tabela 2.2, são apresentados os valores relativos à generalidade do mercado dos produtos ortopédicos em 2006 e o crescimento que estes tiveram entre 2005 e 2006. Relativamente a esta tabela, importa identificar alguns dos produtos incluídos nos diferentes segmentos, a saber:

- Dispositivos reconstrutivos: próteses de anca, joelho, ombro, punho, tornozelo, etc.;
- Correcção de fracturas: fixação de fracturas internas e externas através de placas, roscas, pinos, etc.;
- Artroscopia / reconstituição de tecidos moles: câmaras, osciloscópios, implantes de tecidos moles, etc.;
- Implantes espinais / instrumentação: fixações internas, vertebroplastia, etc.;
- Ortobiológicos: enxertos ósseos, aloenxertos, substitutos de tecidos moles, etc.;
- Outros produtos: unidades de potência, estimuladores de crescimento de osso, materiais de fundição, equipamento de controlo de infecções, sistemas de cirurgia guiada por imagens.

Tabela 2.2 - Venda (em milhares de milhões de dólares) de produtos ortopédicos em todo o mundo no ano de 2006 por segmento de mercado e por região. (Fonte: [Engelhardt, 2007])

Segmento de produto	**EUA**	**Fora dos EUA**	**Total**	**Evolução vs 2005**
Dispositivos reconstrutivos	5,5	5,0	10,5	6,9%
Correcção de fracturas	2,1	1,7	3,8	11,6%
Artroscopia / reconstituição de tecidos moles	1,5	0,9	2,4	9,5%
Implantes espinais / instrumentação	3,7	1,4	5,0	15,3%
Ortobiológicos	2,2	0,8	3,0	13,1%
Outros produtos	2,8	1,4	4,1	12,2%
Total	17,8	11,2	28,9	
Evolução vs.2005	12,9%	7,5%	10,7%	

2.3 Evolução histórica dos biomateriais

A utilização das técnicas cirúrgicas assépticas desenvolvidas pelo Dr. J. Lister entre 1860 e 1870, [Park, Bronzino, 2003], marcaram um ponto de viragem na utilização dos biomateriais. Até esta data qualquer procedimento cirúrgico envolvendo biomateriais era geralmente mal sucedido, tendo como resultado mais frequente o desenvolvimento de infecções.

Os primeiros casos de aplicações de implantes ortopédicos com sucesso estavam relacionados com correcções ao nível do sistema esquelético, nomeadamente através da aplicação de placas de fixação de fracturas ósseas. Muitas destas placas partiam como resultado de um deficiente projecto mecânico, ao nível da definição das espessuras (por vezes demasiado finas) e de vértices extremamente vincados que favoreciam a concentração de tensões. Igualmente, a utilização de materiais como o aço ao vanádio, escolhidos por terem boas propriedades mecânicas,

eram rapidamente corroídos provocando efeitos adversos sobre os processos de cura. Após a introdução dos aços inoxidáveis e das ligas de cobalto-crómio (CoCr) na década de 30, verificou-se um aumento dos casos de sucesso de fixação de fracturas tendo-se também dado início às primeiras intervenções ao nível da substituição de articulações, [Park, Bronzino, 2003].

Em relação aos polímeros, verificou-se que durante a II Guerra Mundial, quando os pilotos de avião eram feridos por fragmentos de plástico (polimetacrilato de metilo – PMMA) da aeronave, não vinham a sofrer efeitos adversos da presença destes fragmentos no corpo. Desde então, o PMMA tem vindo a ser utilizado na substituição da córnea e na substituição de zonas danificadas do crânio. Após diversos avanços ao nível dos materiais e das técnicas cirúrgicas, iniciaram-se por volta da década de 50 as primeiras substituições de vasos sanguíneos (com um tecido que veio a dar origem ao *Gore-Tex*) e de válvulas cardíacas, [Park, Bronzino, 2003].

Na Tabela 2.3 estão descritos cronologicamente alguns dos mais importantes desenvolvimentos ao nível dos implantes.

2.4 Principais aplicações dos biomateriais

De uma forma simplista os biomateriais são materiais que podem ser usados no fabrico de dispositivos médicos ou em interacção directa com sistemas biológicos. Tendo em conta este e os conceitos já abordados no início deste capítulo, é consensual que para se alcançarem os objectivos de desenvolver e aplicar os biomateriais, seja fundamental reunir um vasto leque de fontes de conhecimento. Assim, é importante envolver de forma cooperante profissionais de diversas áreas da sociedade, nomeadamente da engenharia, da biologia e da medicina, conforme se descreve na Tabela 2.4.

O desempenho dos biomateriais relativamente ao corpo humano pode ser classificado de diferentes perspectivas. Ou seja, os materiais podem ser considerados sob o ponto de vista de uma determinada área na qual existe um problema que necessita de ser resolvido. Desta forma é possível distinguir diversas áreas de actuação com objectivos definidos, tais como, auxiliar na cicatrização (suturas, placas, parafusos), correcção de problemas estéticos (aumento dos seios, correcções maxilofaciais), substituição de zona doente ou danificada (articulação do fémur, dispositivo de diálise), ajuda no diagnóstico (sondas, cateteres), entre outros, [Park, Bronzino, 2003].

É também frequente considerar o corpo ao nível dos tecidos ou órgãos, e dessa forma é também possível enunciar alguns exemplos de aplicação de biomateriais em função do órgão a que se destinam, como por exemplo, [Park, Bronzino, 2003]:

- Coração (*pacemakers*, válvulas artificiais, corações completamente artificiais);
- Pulmão (dispositivos de oxigenação);
- Olho (lentes de contacto, lentes intra-oculares);

- Osso (placas ósseas, implantes intramedulares);
- Bexiga (cateteres, endopróteses expansíveis).

Tabela 2.3 - Desenvolvimentos mais marcantes relacionados com implantes.
(Fonte: [Park, Bronzino, 2003])

Ano	Investigadores	Desenvolvimento
< séc. XVIII	-	Vários dispositivos metálicos para fixar fracturas ósseas (arames e pinos de ouro, prata, etc.)
1860-1870	J. Lister	Técnicas cirúrgicas assépticas
1886	H. Hansman	Placas para fixação de ossos em aço revestido a níquel
1893-1912	W. A. Lane	Placas e roscas em aço
1912	W. D. Sherman	Placas de aço-vanádio; menor concentração de tensões e menor corrosão (Placas de Sherman)
1924	A. A. Zierold	Introdução das *Stellites* (ligas de CoCr)
1926	M. Z. Lange	Introdução do aço inoxidável 18-8 molibdénio
1926	E. W. Hey-Groves	Rosca de madeira para aplicações em fracturas do colo do fémur
1931	M. N. Smith-Peterson	Primeiro dispositivo de fixação em aço inoxidável para fracturas do colo do fémur
1936	C. S. Venable, W. G. Stuck	Introdução do aço inoxidável 19-9
1938	P. Wiles	Primeira prótese total da anca
1939	J. C. Burch, H. M. Carney	Introdução do tantalum
1946	J. Judet, R. Judet	Primeiro plástico (PMMA) usado na substituição de articulações
1940s	M. J. Dorzee, A. Franceschetti	Primeira aplicação de acrílico em próteses de córnea
1947	J. Cotton	Introdução do titânio e das suas ligas
1952	A. B. Voorhees, A. Jaretzta, A.B. Blackmore	Primeira substituição com sucesso de vaso sanguíneo feita em tecido, para facilitar o crescimento dos tecidos
1958	S. Furman, G. Robinson	Primeira estimulação directa do coração com sucesso
1958	J. Charney	Primeira aplicação de cimento acrílico ósseo na substituição total da anca
1960	A. Starr, M. L. Edwards	Primeiras válvulas de coração comerciais
1970s	W. J. Kolff	Substituição total do coração

Se a perspectiva incidir ao nível dos diferentes sistemas que constituem o corpo, então podem enunciar-se os seguintes exemplos, [Park, Bronzino, 2003]:

- Esquelético (placas ósseas, substituição total de articulações);
- Muscular (suturas, estimuladores musculares);
- Circulatório (válvulas de coração artificiais, vasos sanguíneos);

- Reprodutivo (mamoplastias, próteses genitais).

Tabela 2.4 - Áreas de conhecimento para o desenvolvimento de biomateriais.
(Fonte: [Park, Bronzino, 2003])

Disciplina	**Exemplos**
Ciência e engenharia	Ciência dos materiais: relação entre os materiais biológicos e sintéticos, incluindo metais, cerâmicos, polímeros, compósitos, tecidos (como o sangue, por exemplo). Processos tecnológicos.
Biologia e fisiologia	Biologia celular e molecular, anatomia, fisiologia animal e humana, histopatologia, cirurgia experimental, etc.
Ciências clínicas	Todas as especialidades clínicas: dentista, maxilofacial, neurocirurgia, ginecologia e obstetrícia, oftalmologia, ortopedia, otorrinolaringologia, cirurgia, etc.

No entanto, é mais usual a classificação dos materiais para uso no corpo como metais, cerâmicos, polímeros, compósitos e naturais. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam os materiais segundo a sua classificação, principais aplicações, vantagens e desvantagens.

Independentemente das perspectivas que aqui foram abordadas, destaca-se o facto de qualquer uma das aplicações actuais de biomateriais envolver funções que se poderão considerar relativamente simples no que diz respeito a funções químicas ou eléctricas. Contudo, actualmente, funções químicas complexas como as que ocorrem no fígado, ou eléctricas como as do cérebro, ainda não são susceptíveis de se realizarem recorrendo aos biomateriais disponíveis.

Sendo este trabalho baseado no desenvolvimento de próteses metálicas, apresentam-se de seguida algumas imagens de aplicações ortopédicas de biomateriais metálicos. A Figura 2.3 apresenta um implante de mandíbula em liga de titânio obtido pelo processo de fundição de precisão e que foi desenvolvido de forma a acomodar um enxerto ósseo no seu interior criando ancoragens na sua superfície. Desta forma, o enxerto desenvolver-se-á no sentido de se expandir até se ligar ao osso saudável já existente. Esta intervenção cirúrgica teve como objectivo a reconstrução maxilofacial com uma prótese à medida do paciente.

A Figura 2.4 apresenta um exemplo de uma prótese total de anca, maioritariamente fabricada em metal. A bola da parte femoral encaixa na cavidade acetabular pélvica que é revestida com um polietileno de alta densidade para resistir ao desgaste provocado pelo atrito, [Enderle et al., 2005].

Outra aplicação típica que recorre aos mesmos materiais descritos no exemplo anterior é a da prótese de joelho (Figura 2.5), em que uma articulação metálica funciona sobre polietileno de alta densidade para resistir ao desgaste provocado pelo atrito.

Tal como referido nas Tabelas 2.5 e 2.6, uma das principais aplicações das ligas metálicas biocompatíveis é a imobilização de fracturas ósseas através de placas que normalmente são comercializadas em modelos estandardizados. Como se pode observar na Figura 2.6, placas metálicas, parafusos e roscas são usados durante o processo de cura para unir e consolidar os segmentos de osso fracturados. Dependendo da extensão da lesão estes dispositivos podem ou não ser removidos após o osso se apresentar totalmente recuperado.

Tabela 2.5 - Aplicações, vantagens e desvantagens dos principais biomateriais artificiais. (Fonte: [Enderle et al., 2005])

	Classificação	Principais utilizações	Vantagens	Desvantagens
Artificiais	***Metais***			
	Aço Inox	Substituição de articulações, fixação de fracturas ósseas, válvulas cardíacas	▪ Dúcteis ▪ Resistentes	▪ Sensíveis à corrosão ▪ Processamento difícil ▪ Excessiva rigidez quando comparada com o osso
	Ti e ligas de Ti	Substituição de articulações, implantes dentários, *stents* coronários		
	Ligas CoCr	Substituição de articulações, fixação de fracturas ósseas		
	Ouro	Coroas dentárias, eléctrodos		
	Prata	Fios de *pacemakers*, fios de suturas, eléctrodos		
	Platina	Dispositivos de estimulação neuronal, eléctrodos		
	Polímeros			
	Nylon	Segmentos gastrointestinais, suturas cirúrgicas, tubos da traqueia	▪ Resilientes ▪ Facilidade de processamento	▪ Deformam-se com o tempo ▪ Podem degradar-se ▪ Pouca resistência
	Silicone	Implantes de seios, pele artificial, lentes intra-oculares, cateteres		
	Poliéster	Suturas reabsorvíveis, fixação de fracturas, estruturas de hospedagem de células		
	Polietileno	Implantes de anca e joelho, tendões e ligamentos artificiais, implantes faciais		
	PMMA	Lentes intra-oculares		
	Cerâmicos			
	Óxido de alumínio	Implantes de anca, implantes dentários	▪ Elevada biocompatibilidade ▪ Inertes ▪ Elevada resistência à compressão	▪ Processamento difícil ▪ Frágeis
	Fosfato de cálcio	Substitutos de enxertos ósseos, revestimentos superficiais na substituição de articulações		
	Carbono	Implantes ortopédicos, revestimentos de válvulas coronárias		
	Zircónia	Implantes de anca		
	Compósitos			
	Carbono-carbono	Implantes de articulações e válvulas coronárias	▪ Resistentes	▪ Processamento difícil

Tabela 2.6 - Aplicações e vantagens dos principais biomateriais naturais. (Fonte: [Enderle et al., 2005])

	Classificação	Principais utilizações	Vantagens
Naturais	Colagénio e gelatina	Cirurgia estética, estruturas de hospedagem de células, tratamento de feridas cutâneas	▪ Excelente biocompatibilidade
	Celulose	Cápsulas para administração de medicamentos	
	Quitina	Tratamento de feridas cutâneas, estruturas de hospedagem de células, cápsulas para administração de medicamentos	
	Ácido hialurónico	Lubrificantes oftalmológicos e ortopédicos, cápsulas para administração de medicamentos, estruturas de hospedagem de células	

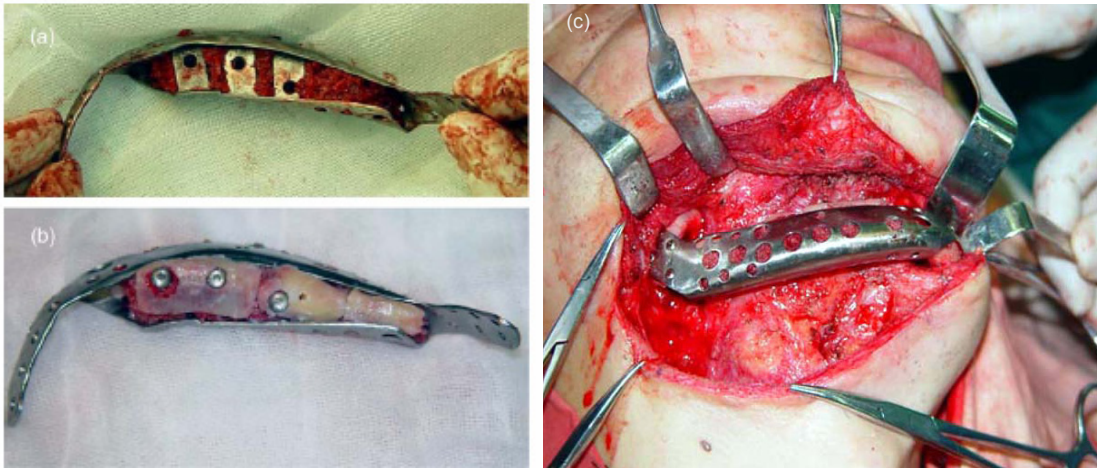


Figura 2.3 - (a) Enchimento do interior do implante em liga de titânio com enxerto ósseo e (b) cobertura com osso cortical; (c) Colocação do implante. (Fonte: [Singare et al., 2004])



Figura 2.4 - Prótese total de anca. (Fonte: [Enderle et al., 2005])



Figura 2.5 - Prótese total do joelho. (Fonte: [Enderle et al., 2005])

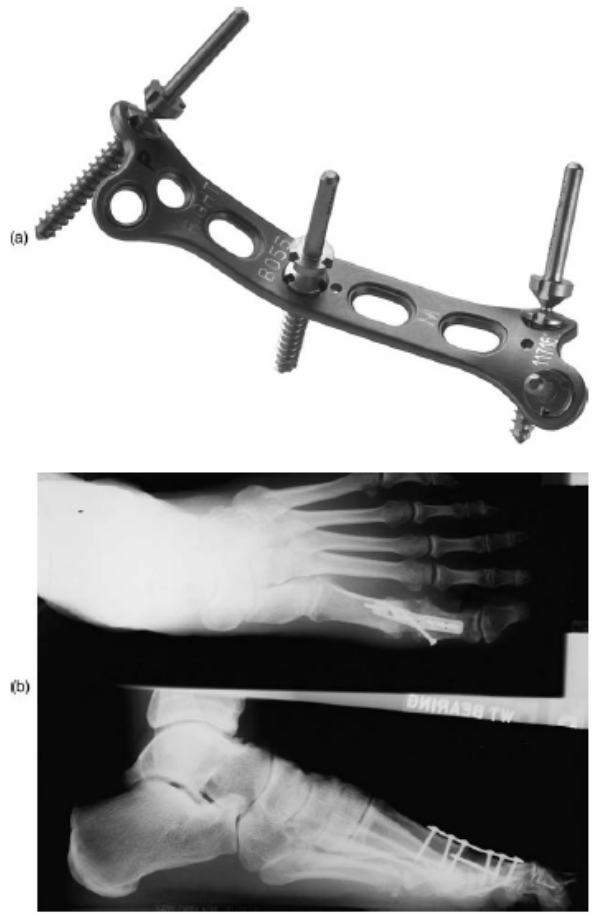


Figura 2.6 - (a) Placas metálicas, roscas e parafusos usados na fixação do osso;
(b) Radiografias do implante colocado no pé de um paciente totalmente recuperado.
(Fonte: [Enderle et al., 2005]

Existem outros implantes metálicos que servem para ligar os segmentos da coluna quando os ossos vertebrais fracturam devido a osteoporose ou a lesões nas costas. Como se vê na Figura 2.7, é implantada uma gaiola de metal que permite acomodar as partículas do próprio osso do paciente de forma a permitir a formação de novo osso, que no futuro se ajustará às vértebras

adjacentes.

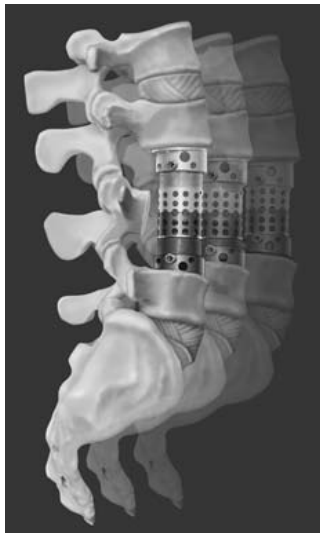


Figura 2.7 - Implante metálico dos segmentos da coluna vertebral.
(Fonte: [Enderle et al., 2005])

Outra área com enorme aplicação de materiais metálicos é a ortodontia. Como alternativa às tradicionais dentaduras, os pacientes podem agora ter próteses dentárias metálicas implantadas directamente no osso que substituam cada dente perdido (Figura 2.8). O implante é posteriormente revestido no topo por uma coroa cerâmica. A grande vantagem destes implantes relativamente às dentaduras, é o facto destes transmitirem tensões à mandíbula, estimulando-a, resultando numa menor recessão do osso ao longo do tempo.

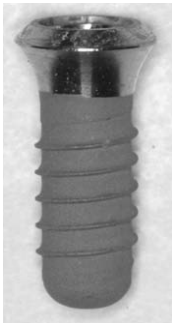


Figura 2.8 - Implante dentário (Fonte: [Enderle et al., 2005]).

Grande parte destes implantes metálicos é fabricada recorrendo a tecnologias de fundição de precisão, maquinagem, fabrico rápido directo de protótipos, entre outras. Os passos que envolvem o fabrico de um implante dependem de diversos factores, tais como a geometria final do implante, as propriedades do material tendo em vista o processo de fabrico que lhes vai dar origem e os custos associados, [Enderle et al., 2005].

Estes e outros assuntos relacionados com o fabrico de próteses metálicas serão abordados com maior profundidade ao longo deste trabalho.

CAPÍTULO 3

BIOMATERIAIS METÁLICOS

3.1 Requisitos para as ligas metálicas biocompatíveis

Comparados com outros biomateriais como os cerâmicos e os polímeros, os biomateriais metálicos possuem a importante propriedade de serem capazes de suportar tensões extremamente elevadas e de natureza dinâmica. Esta é a razão pela qual várias ligas, como por exemplo aquelas que apresentam boa resistência à fadiga, são frequentemente usadas como materiais estruturais para reconstruções esqueléticas sujeitas a elevadas cargas aplicadas.

Exemplos típicos de implantes sujeitos a este tipo de cargas, são o caso das próteses de anca e joelho, placas para consolidação de fracturas, implantes dentários, etc. Os biomateriais metálicos são também usados em vários dispositivos funcionais nos quais não existem cargas aplicadas, tais como, caixas de bombas, válvulas, *pacemakers*, arames condutores, etc., [Black, Hastings, 1998].

Os principais requisitos que necessitam ser preenchidos pela generalidade dos biomateriais são, [Black, Hastings, 1998]:

- Resistência à corrosão;
- Biocompatibilidade;
- Biofuncionalidade;
- Processabilidade.

Resistência à corrosão

Alguns dos habituais produtos químicos que compõem os fluidos do corpo podem danificar alguns materiais. A corrosão ocorre no momento em que estas substâncias químicas reagem com o implante metálico, formando óxidos ou outros compostos decorrentes de uma reacção química. A corrosão pode enfraquecer o implante, e as partículas produzidas podem alojar-se nos tecidos em torno do implante metálico danificando-o, daí que a selecção de um material que possua uma resistência elevada à corrosão seja fulcral para o sucesso de um implante.

Biocompatibilidade

A biocompatibilidade destes materiais é baseada na formação superficial de filmes de óxidos (passivação), como no caso do óxido de crómio nos aços inoxidáveis e ligas de CoCr ou do dióxido de titânio nas ligas de titânio, para os proteger da corrosão, [Hin, 2004]. Estes filmes de óxidos idênticos à alumina, apresentam um comportamento inerte perante o ambiente

envolvente. Esta camada protectora deverá ser cuidadosamente preservada desde o processamento da prótese até à sua embalagem ou mesmo durante a intervenção cirúrgica, [Webster, 2006].

Biofuncionalidade

A biofuncionalidade está directamente relacionada com as propriedades mecânicas e físicas do material compatíveis com a sua função específica no corpo humano. Algumas das principais propriedades mecânicas que se deve ter em conta na selecção de uma liga metálica biocompatível são, [Smith, 1998]:

- Módulo de elasticidade: No caso concreto dos implantes, é desejável que o seu valor seja o mais aproximado possível do osso (entre 7 e 30GPa, [Davis, 2003]). Uma das limitações de algumas ligas metálicas é a sua elevada rigidez quando comparada com o osso. O facto do implante apresentar elevada rigidez impede que as cargas que lhe são aplicadas se transmitam para o osso, fazendo com que este perda densidade e fique cada vez mais fraco em resultado da falta de estímulo;

- Resistência à fadiga: Existem diversos casos de peças metálicas que submetidas a tensões repetitivas ou cíclicas sofrem ruptura a tensões muito mais baixas do que as que poderiam suportar quando submetidas a uma tensão estática simples. Os principais factores que afectam a resistência à fadiga de um metal são a concentração de tensões, a rugosidade superficial, o estado da superfície e o ambiente do meio;

- Resistência à fractura: Esta é uma importante medida da capacidade que um material tem para resistir à propagação de uma fissura até que ocorra a fractura;

- Tensão de ruptura: A tensão de ruptura descreve a capacidade que um material possui para resistir a uma tensão antes de atingir a ruptura. Esta propriedade do material é também muito importante porque pode dar algumas indicações de defeitos nas peças, tais como a presença de porosidades ou inclusões. Estes defeitos fazem normalmente com que o valor da tensão seja inferior ao habitual;

- Extensão após ruptura: A extensão após ruptura de um material permite aferir a ductilidade de um material, ou seja, indica a sua capacidade máxima de deformação plástica.

Processabilidade

Os pontos abordados anteriormente, apenas referem as principais características que os materiais devem possuir para serem bem sucedidos como implante metálico. No entanto, essas características físicas e mecânicas podem ser optimizadas em função dos processos usados para fabricar o implante. Existem vários processos de fabrico possíveis para obter um implante metálico, nomeadamente, maquinagem, estampagem, fundição, etc. Porém, alguns destes processos podem, em alguns casos, melhorar as características do material, e noutros casos podem não as alterar. Desta forma, torna-se necessário não só escolher o material de acordo com as suas propriedades, mas também seleccionar o processo de fabrico do implante de forma a tirar o melhor proveito dessas mesmas propriedades.

3.2 Principais mecanismos de degradação de ligas metálicas biocompatíveis

Existem diversos factores que contribuem para o insucesso de uma prótese metálica, dos quais se destacam:

- Corrosão;
- Desgaste por fadiga;
- Fractura por fadiga.

Corrosão

Em condições normais os fluidos presentes no corpo humano contêm 0,9% duma solução salina (cloreto de sódio) que contém aminoácidos e proteínas. O fluído do corpo humano é composto por diferentes tipos de fluidos, nomeadamente, linfáticos, sangue, etc. O pH destes fluidos é normalmente 7, mas pode ser de 4 ou 5 quando existe alguma inflamação causada por uma cirurgia ou lesão. A temperatura do corpo humano é normalmente de 37ºC. Estas características presentes no corpo humano são altamente corrosivas para os materiais metálicos, [Hin, 2004].

A reacção básica que ocorre durante a corrosão caracteriza-se pelo aumento da valência (por exemplo, perda de electrões) do átomo metálico M:

$$M \rightarrow M^{z^+} + ze^- \text{ (oxidação)} \tag{3-1}$$

A perda de electrões e aumento da valência pode resultar na libertação de iões livres da superfície do metal para a solução existente no corpo, [Yaszemski et al., 2004].

Para que ocorra a corrosão é necessário que surjam condições para se dar a oxidação dos átomos metálicos. O potencial eléctrico na interface metal/solução é uma medida da reactividade dos metais, que normalmente é apresentada sob a forma de potenciais de oxidação (Tabela 3.1). A ordem apresentada nestas séries é baseada apenas no equilíbrio termodinâmico e partindo do princípio que não existem barreiras à oxidação, [Chang, 1994; Fontana, 1986].

Alguns metais devem a sua resistência à corrosão ao facto do seu potencial ser muito positivo, como são os casos dos metais nobres. No entanto, vários metais muito utilizados em próteses têm um potencial muito negativo, dando a entender que apresentam uma grande propensão à corrosão. Por exemplo, o titânio é um dos metais com menor potencial, no entanto, a formação de óxidos superficiais (passivação) impede que o titânio puro reaja com o ambiente envolvente, [Yaszemski et al., 2004].

Desgaste por fadiga

Qualquer material metálico pode desgastar-se quando sujeito a uma acção cíclica de fricção. Por exemplo, no caso das próteses de anca, a cavidade acetabular (em polietileno) está em contacto directo com a cabeça de fémur metálica. Cada vez que se dá o movimento entre os dois componentes, o efeito da fricção entre ambos provoca a libertação de pequenas partículas

de metal e polímero conforme se pode ver na Figura 3.1. Normalmente estas partículas vão desde dimensões nanométricas até micrométricas, sendo que as mais pequenas podem entrar no fluído linfático e distanciar-se para diferentes partes do corpo. A elevada área superficial destas pequenas partículas propiciam também o aumento da possibilidade de ocorrência de corrosão por fadiga, [Webster, 2006]. Por sua vez a corrosão acelera a iniciação de fissuração bem como a sua propagação.

Tabela 3.1 - Potenciais de redução padrão a 25ºC de alguns metais.
(Fonte: [Yaszemski et al., 2004; Chang, 1994])

Reacção	Potencial
$Au^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Au$	1.42
$Pt^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Pt$	1.20
$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$	0.80
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow OH^-$	0.40
$Ti(OH)^{3+} + H^+ + e^- \Leftrightarrow Ti^{2+} + H_2O$	0.06
$H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2\ H_2$	0.00
$Fe^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Fe$	−0.04
$Co^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Co$	−0.28
$Fe^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Fe$	−0.41
$Cr^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Cr$	−0.56
$Cr^{3+} + 3e^- \Leftrightarrow Cr$	−0.74
$2H_2O + 2e^- \Leftrightarrow 2OH^-$	−0.83
$TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Ti + 2H_2O$	−0.86
$Ti^{2+} + 2e^- \Leftrightarrow Ti$	−1.60
$Mg^+ + e^- \Leftrightarrow Mg$	−2.37
$Na^+ + e^- \Leftrightarrow Na$	−2.71



Figura 3.1 - Imagem do desgaste provocado pela fricção entre a cavidade acetabular em polietileno e a cabeça do fémur metálica. (Fonte: [Webster, 2006])

Fractura por fadiga

Quando um osso é fracturado o balanço das forças é imediatamente destruído. Isto pode ser observado quando existem deslocações de ossos fracturados. Nesses casos o músculo força os fragmentos ósseos em várias direcções. Durante a intervenção cirúrgica de reconstrução do

osso fracturado, os fragmentos são estabilizados com implantes. Se o osso for perfeitamente reconstruído, todo o implante é suportado pelo osso, e as forças que nele actuam estão novamente em perfeito equilíbrio.

No entanto, se o osso não for completamente reconstruído, e existirem espaços vazios resultantes da fractura ou de fragmentos que desapareceram, o balanço das forças não é restabelecido. Como resultado, desenvolvem-se tensões de flexão e torção que se concentram em zonas do implante onde não existe suporte do osso. Desta forma, o implante sofre cargas cíclicas nessas zonas, aumentando o risco de desenvolvimento de fracturas por fadiga na superfície do implante, [ASM, 2002].

A Tabela 3.2 apresenta uma estimativa das cargas cíclicas numa perna durante uma caminhada. Para este estudo foi considerado que uma carga acontece numa perna a cada 2 segundos, o que significa que a cada segundo o passo é realizado com pernas alternadas.

Tabela 3.2 - Estimativa das cargas aplicadas numa perna durante uma caminhada. (Fonte: [ASM, 2002])

Duração da caminhada (h)	Ciclos por dia	Ciclos por mês	Ciclos por cada 4 meses	Ciclos por ano
1	1800	54000	216000	657000
3	5400	162000	658000	1971000
6	10800	324000	1296000	3942000

Uma das complicações normalmente encontradas nas próteses totais de anca é a fractura da haste do fémur. Todas as fracturas da prótese de anca são quase sempre causadas por mecanismos de dano por fadiga. A Figura 3.2 mostra um exemplo de uma fractura e desgaste de uma haste do fémur fabricada por fundição da liga ASTM F75 (liga de cobalto-crómio-molibdénio – CoCrMo).

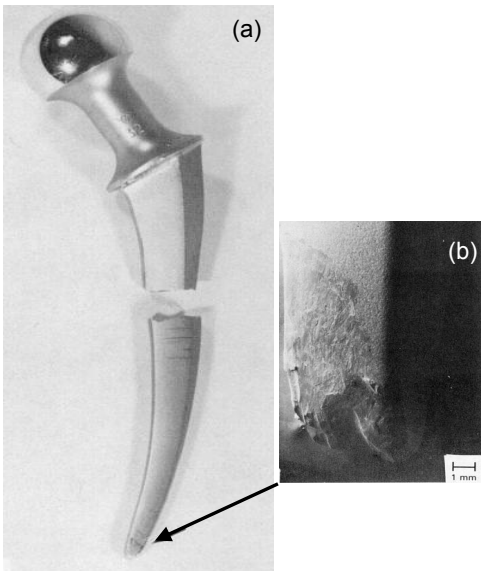


Figura 3.2 - (a) Fractura e (b) pormenor de desgaste no topo inferior de uma haste do fémur fabricada por fundição da liga ASTM F75. (Fonte: [ASM, 2002])

Outros factores

Para além dos factores enunciados anteriormente, existem outros mecanismos de degradação originados por, deficiente projecto, má selecção dos materiais, etc. De seguida faz-se uma breve descrição de alguns casos de implantação mal sucedida.

O exemplo da Figura 3.3 mostra os defeitos de fundição num parafuso fabricado numa liga de CoCrMo. É possível verificar na imagem (a) a existência de roscas danificadas, e nas imagens (b) e (c) vê-se uma radiografia longitudinal revelando porosidades, inclusões e óxidos. No entanto, com os processos actuais de fundição já é possível eliminar alguns destes problemas.

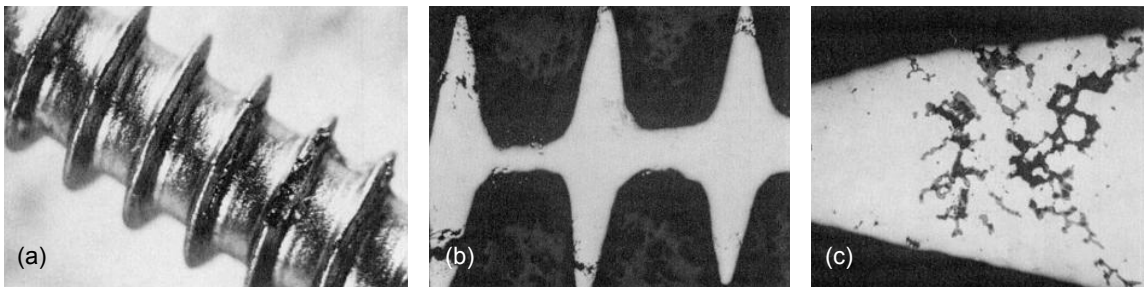


Figura 3.3 - (a) Rosca do parafuso danificada; (b) e (c) Radiografia longitudinal da rosca do parafuso. (Fonte: [ASM, 2002])

As fracturas provocadas por esforços mecânicos de corte são uma falha típica nos parafusos. A Figura 3.4 mostra um exemplo de uma fractura desse tipo num parafuso de aço inoxidável 316L fabricado pelo processo de forjamento. Nestes casos a superfície da fractura apresenta uma forma deformada em espiral.

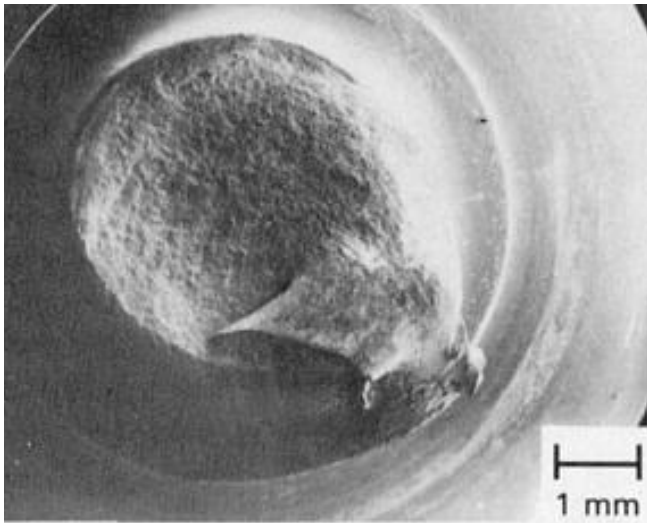


Figura 3.4 - Fractura num parafuso devida a esforços de corte. (Fonte: [ASM, 2002])

A Figura 3.5 mostra um caso de fractura por fadiga numa placa estabilizadora (aço inoxidável 316L) de uma fractura óssea e um dos respectivos parafusos de fixação da placa, partido igualmente por fadiga. Tal como se pode verificar na radiografia apresentada nas imagens (a) e (b), a fractura da placa metálica ocorreu na zona danificada do osso tendo dobrado ligeira-

mente. Na imagem (c) é bem visível a fractura na placa e no parafuso.

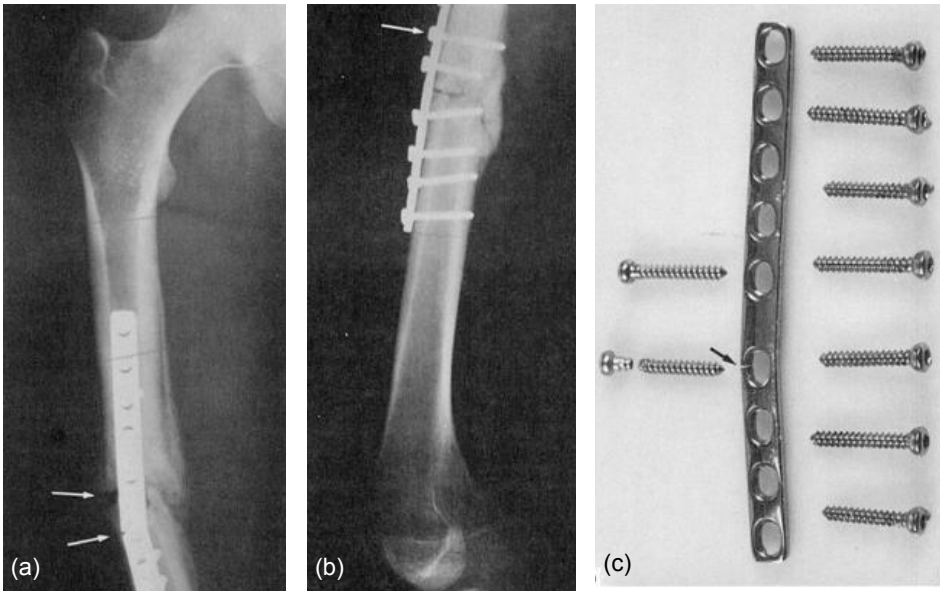


Figura 3.5 - (a) e (b) Fractura duma placa de aço 316L; (c) Fractura na placa e num dos parafusos de fixação. (Fonte: [ASM, 2002])

3.3 Principais ligas metálicas biocompatíveis

Com o advento da Revolução Industrial e da Idade do Ferro, materiais como o aço foram utilizados no século XIX sob a forma de placas e parafusos de fixação de fracturas ósseas. Este método de fixação permitiu uma melhor estabilização das fracturas em relação aos métodos anteriores que se baseavam na utilização de arames metálicos.

Placas de aço revestidas a níquel (Ni) e mais tarde o aço ao vanádio (V), foram substituindo o aço ao carbono (C) devido à sua tendência para facilmente se corroerem quando implantadas no corpo humano. No entanto, também estes materiais não se mostraram suficientemente resistentes à corrosão. Consequentemente, os aços inoxidáveis, ligas de CoCr e as ligas de titânio, foram-se tornando gradualmente como os principais materiais biomédicos usados em aplicações ortopédicas, [Hin, 2004].

3.3.1. Titânio e ligas de titânio

O titânio é um elemento de baixa densidade (aproximadamente 60% da densidade do ferro) cujas propriedades podem ser melhoradas através da adição de elementos de liga. O titânio e as suas ligas para implantes foram desenvolvidas com o objectivo de garantirem uma excelente biocompatibilidade, e uma reduzida ou inexistente reacção com os tecidos envolventes ao implante. A resistência à corrosão do titânio deriva de um filme de óxido estável que se forma à superfície. A crescente utilização deste material deve-se essencialmente ao seu baixo módu-

lo de elasticidade (855MPa, [ASM, 1988]), superior biocompatibilidade, e uma resistência à corrosão superior em comparação às ligas de aço inoxidável e CoCr. Foram estas características atractivas que catapultaram a introdução, inicialmente do titânio puro (vulgo CpTi), mais tarde as ligas α + β (Ti6Al4V) e mais recentemente as ligas β, [Davis, 2003].

O titânio puro sofre uma transformação alotrópica a 885ºC, mudando de uma estrutura cristalina hexagonal compacta (fase α) para uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (fase β). A temperatura de transformação é fortemente influenciada pelos estabilizadores de fase α (elementos intersticiais, tais como o oxigénio, azoto e carbono e por alguns metais como, o alumínio e o estanho) que a fazem subir e aumentar o seu domínio α e pelos estabilizadores de fase β (elementos de transição, tais como o molibdénio (Mo), o vanádio (V), o nióbio (Nb), o crómio (Cr), os metais nobres e o ferro) que fazem baixar a temperatura de transformação e aumentar o domínio de fase β, [Barbosa, 2001].

No diagrama de fases de uma liga de titânio (Figura 3.6), os domínios das fases α e β aparecem separados por uma região em que coexistem as 2 fases, em que o seu domínio e extensão depende da concentração dos elementos presentes. De acordo com a sua estrutura após processamento, as ligas de titânio dividem-se em ligas α, ligas β e ligas α+β, [Barbosa, 2001].

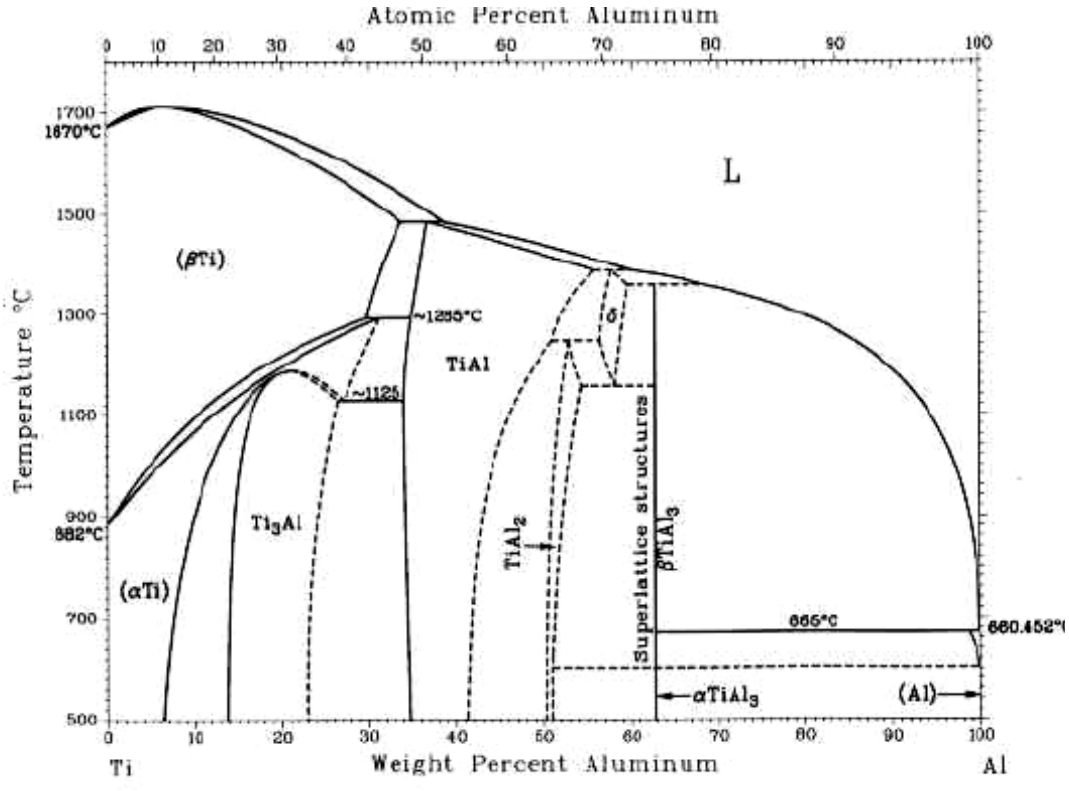


Figura 3.6 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ti-Al. (Fonte: [ASM, 1992])

As ligas α+β (na qual a liga de titânio Ti6Al4V, estudada na parte experimental deste trabalho, é a de maior aplicação dentro deste grupo de ligas) contêm um ou mais elementos estabilizadores β e possuem à temperatura ambiente uma mistura de fases α e β em equilíbrio. Estas ligas podem ter as suas características mecânicas ajustadas/controladas mediante tratamento térmico, sendo utilizadas para aplicações a temperaturas inferiores a 500ºC, [Barbosa, 2001].

Nos últimos 10 anos, tem vindo a ser feito um enorme esforço no sentido de formular novas ligas de titânio β com elementos de liga biocompatíveis tais como o Nb, Ta (tantálio), Zr (zircónio), Mo para utilização em implantes. A vantagem competitiva das ligas β relativamente às ligas α+β assenta na sua elevada resistência e no seu reduzido módulo de elasticidade. Outra vantagem em termos de fabrico por fundição de precisão de ligas β é o facto de ser possível obter características mecânicas idênticas às ligas β trabalhadas (por forjamento, por exemplo), [Lütjering, Williams, 2003].

A *Howmedica* desenvolveu a liga β Ti12Mo6Zr2Fe recomendando o uso desta na sua condição recozida mas sem tratamento de envelhecimento. Desta forma é possível obter um módulo de elasticidade extremamente baixo (75-85GPa). No entanto a desvantagem de não ser feito um tratamento de envelhecimento é o facto da sua tensão de cedência ser baixa, com consequências ao nível duma redução da resistência à fadiga, [Lütjering, Williams, 2003].

A *Timet* modificou a liga β 21S (Ti15Mo2,7Nb3Al0,2Si) eliminando os 3% de alumínio devido ao facto de existirem suspeitas acerca de potenciais características nocivas deste elemento. Dependendo dos tratamentos térmicos usados, é possível obter valores do módulo de elasticidade que variam entre os 83 e os 94GPa, [Lütjering, Williams, 2003].

Outras novas ligas β para implantes incluem a liga Ti15Mo5Zr3Al, a Ti29Nb13Ta4,6Zr e a Ti29Nb13Ta4Mo. As suas propriedades, bem como a microestrutura destas ligas são similares às descritas anteriormente, [Lütjering, Williams, 2003].

3.3.2. Ligas de CoCr

As ligas à base de cobalto (Co) foram usadas pela primeira vez na década de 30. Por sua vez as ligas de CoCrMo (vulgarmente designadas por *Vitallium*) foram usadas inicialmente como ligas de fundição para aplicações odontológicas, sendo na década de 40 adoptadas para aplicações ortopédicas, [Davis, 2003].

Existem basicamente dois grupos distintos de ligas de CoCr que podem ser usados em implantes, as fundidas e as trabalhadas (obtidas por forjamento, laminagem ou extrusão), nos quais se incluem as seguintes ligas (com designação da ASTM – *American Society for Testing and Materials*):

- Ligas fundidas de CoCr
    - ASTM F75 (Co28Cr6Mo)
- Ligas trabalhadas de CoCr (obtidas por forjamento, laminagem ou extrusão)
    - ASTM F90 (Co20Cr15W10Ni)
    - ASTM F799 (Co20Cr6Mo, esta trata-se igualmente duma liga trabalhada, mas com uma composição idêntica à liga fundida ASTM F75)
    - ASTM F562 (Co35Ni20Cr10Mo)

A composição química destas ligas está descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química das ligas de CoCr usadas no fabrico de implantes. (Fonte: [Davis, 2003])

	Composição (% em peso)										
Designação ASTM	**Co**	**Cr**	**Mo**	**Ni**	**Fe**	**C**	**Si**	**Mn**	**W**	**P**	**S**
F 75	Base	27-30	5-7	1	0,75	0,35	1	1	0,2	0,02	0,01
F 90	Base	19-21	-	9-11	3	0,05-0,15	0,4	1-2	14-16	0,04	0,03
F 562	Base	19-21	9-10,5	33-37	1	0,025	0,15	0,15	-	0,015	0,01
F 799	Base	26-30	5-7	1	0,75	0,35	1	1	-	-	-

De todas estas ligas existem duas que são exaustivamente utilizadas na produção de implantes, a liga fundida ASTM F75 (Co28Cr6Mo) e a ASTM F562 (Co35Ni20Cr10Mo), [Davis, 2003].

As ligas de CoCr são extremamente difíceis de maquinar. O forjamento em matriz fechada pode reduzir a maquinagem necessária, no entanto as peças fundidas requerem muito menos maquinagem. Consequentemente, a fundição de precisão é habitualmente usada para produzir implantes em ligas de CoCr a custos mais reduzidos. O tamanho de grão das peças fundidas é invariavelmente maior que no caso de peças trabalhadas (obtidas por forjamento, laminagem ou extrusão), por isso a resistência mecânica destas é maior. A porosidade também pode ser um problema na fundição, mas este pode ser minimizado com recurso posterior ao processo HIP (*Hot Isostatic Pressing*). O processo de obtenção de implantes em ligas de CoCr é um compromisso entre custo e propriedades mecânicas obtidas. Tendo em conta que as propriedades dos fundidos são suficientes, este é o processo que actualmente domina esta área, [Davis, 2003].

A liga ASTM F75 é comercialmente designada por *Vitallium* ou *Stellite 21* e é uma das mais usadas na fundição de implantes. O principal atributo principal desta liga é a resistência à corrosão em ambientes agressivos (como o dos fluidos existentes no corpo humano), devido ao elevado teor de crómio e do seu óxido superficial (nomeadamente o Cr2O3), [Davis, 2003].

A liga ASTM F75 recorre habitualmente ao processo de fundição de precisão para o fabrico de implantes. De modo a facilitar o processo de fusão e vazamento, esta liga contém até 0,5% de carbono, o que permite baixar a sua temperatura de fusão até 1350ºC, ao contrário da temperatura de fusão das ligas binárias CoCr, cuja temperatura de fusão varia entre 1450ºC-1500ºC. A baixa temperatura de fusão devido à adição do carbono resulta numa estrutura com tamanho de grão fino e permite um decréscimo na temperatura da moldação de 1000ºC para 900ºC. A obtenção de fundidos de qualidade superior pode ser obtida com o recurso a processos de fusão e vazamento em vácuo, com o intuito de evitar a ocorrência de oxidação, [Black, Hastings, 1998].

3.3.3. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas à base de ferro que contêm um mínimo de 10,5% de crómio, sendo este que lhes confere a característica inoxidável, ou seja, resistentes à corrosão. O aumento do teor de crómio acima dos 10,5% confere-lhes ainda maior resistência à corrosão. A adição de outros elementos de liga permitem melhorar ainda mais a sua resistência a mecanismos específicos de corrosão (por exemplo adicionando níquel) ou melhorar as propriedades mecânicas. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam entre 0,03% e 1%, [Davis, 2003].

O aço inoxidável mais usado como biomaterial em implantes está classificado como 316L pelo Instituto Americano do Ferro e do Aço. Esta liga em particular pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos, contendo uma baixa quantidade de carbono (a designação da liga com um L significa que contém pouco carbono – 0,03% no máximo), e aproximadamente 17 a 20 % de crómio (composição química do aço inoxidável 316L na Tabela 3.4). O crómio vai reagir com o oxigénio formando uma camada de um óxido de crómio resistente à corrosão, [Webster, 2006]. A presença do molibdénio está relacionada com a necessidade de melhorar a resistência à corrosão nas fronteiras de grão, [Yaszemski et al., 2004].

Tabela 3.4 - Composição química de aço inoxidável 316L. (Adaptado de [Davis, 2003])

	Composição (% em peso)								
Designação	**Fe**	**C**	**Mn**	**P**	**S**	**Si**	**Cr**	**Ni**	**Mo**
316 L	Base	0,03 máx	2 máx	0,025 máx	0,01 máx	0,75 máx	17-19	13-15	2,25-3

A maior parte dos implantes em aço inoxidável 316L são fabricados por fundição, de preferência com recurso à fusão em vácuo, permitindo dessa forma melhorar as propriedades de resistência à corrosão e obter uma estrutura livre de ferrite, [Davis, 2003].

A presença do níquel melhora a resistência à corrosão, para além de este ser o principal elemento que estabiliza a forma austenítica do ferro. No entanto, a sua presença em ligas utilizadas na fabricação de implantes, tem vindo a ser posta em causa devido à possível toxicidade do níquel para o corpo humano, [Hin, 2004]. Por isso, já têm sido feitos desenvolvimentos no sentido de evitar a utilização do níquel na composição desta liga de aço inoxidável, como é o caso da liga BioDur 108 da *Carpenter Technology Corporation*. Esta liga não contém níquel na sua composição, mas possui um elevado nível de azoto para manter a estrutura austenítica, e permite ainda melhorar as suas propriedades mecânicas, nomeadamente, a tensão limite de elasticidade, a resistência à fadiga, e resistência à corrosão comparativamente à liga 316L, [Yaszemski et al., 2004].

Comparativamente com as ligas de CoCr e as ligas de Ti, os aços inoxidáveis possuem uma tensão limite de elasticidade e de ruptura menor, no entanto apresentam uma ductilidade mais elevada. Além disso, estas ligas permitem o recurso a praticamente todos os processos de maquinagem e acabamento, sendo geralmente das mais baratas ligas metálicas biocompatíveis, [Webster, 2006].

3.3.4. Comparação das principais propriedades das diferentes ligas metálicas biocompatíveis

Relativamente aos três grandes grupos de materiais usados em implantes ortopédicos referidos anteriormente (aços inoxidáveis austeníticos, ligas de CoCr e ligas de titânio), cada um deles apresenta distintas vantagens e desvantagens. A Tabela 3.5 apresenta as principais características de cada um destes grupos.

Tabela 3.5 - Vantagens e desvantagens dos 3 grandes grupos de materiais biocompatíveis. (Adaptado de [Davis, 2003])

	Aços inoxidáveis austenícos	**Ligas de CoCr**	**Ligas de titânio**
Vantagens	▪ Custo ▪ Disponibilidade ▪ Processamento	▪ Resistência ao desgaste ▪ Resistência à corrosão ▪ Resistência à fadiga	▪ Biocompatibilidade ▪ Resistência à corrosão ▪ Baixo módulo de elasticidade ▪ Resistência à fadiga
Desvantagens	▪ Comportamento a longo prazo ▪ Elevado módulo de elasticidade	▪ Biocompatibilidade ▪ Elevado módulo de elasticidade	▪ Resistência ao desgaste ▪ Resistência a tensão de corte

Na Tabela 3.6 é apresentada a composição química das três principais ligas metálicas biocompatíveis.

Tabela 3.6 - Composição química de três das principais ligas metálicas biocompatíveis.

	Composição (% em peso)								
Designação (Comercial/ASTM)	**Co**	**Cr**	**Ni**	**Mo**	**Fe**	**Ti**	**C**	**Al**	**Outros**
316L/F138	-	17-19	13-15	2-3	Base	-	0,03	-	Máx. 0,5 Cu; 2 Mn; 0,025 P; 0,75 Si; 0,2 S; 0,1 N
Vitallium, *Stellite* 21/F75	Base	27-30	1	5-7	0,75	-	0,35	-	1 Si; 1 Mn
Ti64/F1472	-	-	-	-	0,3	Base	0,08	5,5-6,75	3,5-4,5 V; 0,2 O; 0,05 N; 0,015 H

A Tabela 3.7 permite comparar as principais propriedades físicas e mecânicas de três das principais ligas metálicas biocompatíveis.

3.4 Futuro dos materiais metálicos

A segurança dos biomateriais metálicos para o corpo humano tem a mais alta prioridade entre as suas características essenciais. É definitivamente preferível que as ligas metálicas biocompatíveis sejam desenvolvidas sem qualquer elemento que possa produzir compostos tóxicos

para o corpo humano. No entanto, para um leque alargado de elementos metálicos e para uma vasta gama de toxicidade, tais como a toxicidade aguda, carcinogenicidade, e hipersensibilidade, os dados relativos aos efeitos tóxicos dos iões metálicos e compostos ainda não estão disponíveis, [Hin, 2004].

Tabela 3.7 - Propriedades físicas e mecânicas de três ligas metálicas biocompatíveis. (Fontes: [MatWeb, 2008; Webster, 2006; Hin, 2004; Yaszemski et al., 2004; Davis, 2003; Park, Bronzino, 2003; Black, Hastings, 1998; ASM, 1988])

Designação	**Aço inoxidável austenítico 316L**	**Ligas de CoCr (F75)**	**Ti6Al4V**	**Osso cortical**
Massa volúmica (g/cm^3)	8,0	8,3	4,43	1,8
Ponto de fusão (ºC)	1375-1400	1315-1345	1604-1660ºC	-
Dureza (HVN)	130-180	300-400	310	30 - 60
Tensão de ruptura (MPa)	540-1000	758	930	50-150
Tensão limite de elasticidade - 0,2% (MPa)	792	579	855	-
Extensão após ruptura (%)	40	9	12	1
Módulo de elasticidade (GPa)	200	210	106	7-30
Resistência à fadiga (MPa) – tensão máxima ao fim de 10^7 ciclos	250-320	207-310	290-500	-
Coeficiente de fricção com o mesmo metal (em seco)	1	0,8	0,6	-
Tenacidade à fractura $\left(MPa\sqrt{m}\right)$	100	100	107	2-12
Condutividade térmica a 20ºC (W/mk)	16,2	14,7	6,5	-
Coeficiente de expansão térmica entre 30-200ºC (x $10^{-6}K^{-1}$)	15,9	14,1	8,6	-
Potencial de corrosão (mV), pH7	-400	-391	-510	-

Até à data, a toxicidade dos elementos metálicos para o corpo humano não é sistematicamente entendida. Por exemplo, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Cancro da Organização Mundial da Saúde, estima que os compostos de berílio, cádmio, crómio (VI) e níquel são cancerígenos, e afirma que existe possibilidade de compostos de cobalto, chumbo, mercúrio, e ligas de níquel também o serem. No entanto, não existe muita literatura específica sobre o potencial cancerígeno de materiais metálicos implantados no corpo humano, [Hin, 2004].

Existem novos desenvolvimentos de biomateriais metálicos isentos de elementos metálicos suspeitos de possuírem grande toxicidade para o corpo humano, tais como níquel ou vanádio. Desses últimos desenvolvimentos destacam-se os seguintes, [Hin, 2004]:

- Aços inoxidáveis isentos de níquel;
- Ligas de CoCr isentas de níquel;
- Ligas de titânio isentas de vanádio;

- Ligas amorfas – normalmente estas ligas apresentam elevada tensão de ruptura, baixo módulo de elasticidade e elevada resistência à corrosão em relação às ligas cristalinas.

Dispositivos como placas de estabilização óssea, hastes do fémur, articulações do joelho, sistema de assistência ventricular, entre outros, necessitam de uma redução das suas dimensões, dada a falta de espaço no corpo humano para acomodar tais objectos, [Hin, 2004].

CAPÍTULO 4

AQUISIÇÃO DE IMAGEM E BIOMODELAÇÃO

4.1 Próteses à medida do paciente

O osso é um órgão dinâmico, altamente vascularizado e com uma capacidade única de cicatrização e regeneração. A sua principal função é proporcionar um suporte estrutural para o corpo humano. Além disso, o esqueleto funciona também como um reservatório mineral, apoia a contracção muscular resultante da movimentação e protege os órgãos internos. Por isso, é lógico afirmar que grandes alterações na sua estrutura, devido a lesão ou doença podem alterar drasticamente o equilíbrio do corpo e a qualidade de vida, [Bártolo, Bidanda, 2008].

Normalmente existem duas abordagens no que diz respeito à reparação óssea, ou seja, esta pode ser tratada através de enxertos retirados de zonas saudáveis do próprio corpo do paciente, ou recorrendo a fontes externas, tais como bancos de dadores. O uso de substitutos ósseos sintéticos elimina a necessidade de futuras intervenções cirúrgicas para a realização de novos enxertos e reduz o risco de transmissão de doenças infecciosas no caso dos enxertos ósseos provenientes de fontes externas. Assim sendo, as limitações dos tratamentos actuais têm obrigado os investigadores a expandir a sua pesquisa em torno de alternativas sintéticas para a reconstrução óssea, nomeadamente, próteses metálicas, [Gibson, 2005].

Actualmente, e na maioria dos casos, o cirurgião efectua uma avaliação da lesão baseada em técnicas de imagiologia médica (tecnologias e processos usados para criar imagens do corpo humano para aplicações médicas) e procede à selecção do dispositivo que melhor se ajusta ao osso saudável. De um modo geral, grande parte das próteses disponíveis é fabricada em larga escala, recorrendo a processos de fabrico convencionais, tais como fundição, estampagem, forjamento, entre outros, apresentando um design de natureza modular, com possibilidade de serem escaladas para melhor se adaptarem ao osso de cada paciente. A Figura 4.1 mostra um exemplo de um sistema anatómico standard em liga de titânio de estabilização de fracturas da tíbia desenvolvido pela *Depuy Orthopedics*. No entanto, para optimizar a acomodação da prótese é necessário remover algum osso saudável destruindo assim parte de um bem precioso. O facto de não ser feita à medida do paciente, obriga igualmente a intervenções cirúrgicas de revisão mais complexas e frequentes. Desta forma, surgiu o interesse em desenvolver próteses personalizadas para cada doente, que exijam pouca ou nenhuma remoção de osso saudável, que ofereçam maior estabilidade da interface prótese/osso e que consequentemente aumentem as possibilidades de sucesso em futuras cirurgias de revisão, [Bártolo, Bidanda, 2008].

Hoje em dia, a engenharia inversa e o crescente desenvolvimento das tecnologias de modelação baseadas em imagens médicas obtidas a partir de TAC e RMN, entre outras, permite a construção de modelos de estruturas anatómicas tridimensionais (CAD 3D). Com base nesses modelos tridimensionais, avançadas técnicas de fabrico designadas por tecnologias de prototipagem rápida têm sido usadas para construir modelos físicos cujas principais aplicações são,

[Bártolo, Bidanda, 2008; Winder, Bibb, 2005]:

- Treino cirúrgico (simulação);
- Planeamento pré-operatório;
- Fornecimento de orientações durante a cirurgia;
- Melhoramento da qualidade do diagnóstico;
- Projecto de dispositivos de fixação osteo-integráveis;
- Fabricação de próteses à medida do paciente;
- Clarificação e esclarecimento do paciente/família e obter consentimento para a intervenção.



Figura 4.1 - Estabilizadores de fracturas em liga de titânio. (Fonte: [Orthopedics, 2008])

Em síntese, o fabrico de uma prótese à medida do paciente apresenta inúmeras vantagens, designadamente:

- Redução do tempo necessário para a execução do procedimento cirúrgico;
- Redução do risco e sofrimento para o paciente;
- Montagem mais eficaz, sendo aplicada directamente na zona danificada sem necessidade de remoção de grande quantidade de osso saudável;
- Reparação de grandes áreas afectadas (grandes vazios);
- Fabricação de formas complexas;
- Redução do número de revisões cirúrgicas.

A Figura 4.2 mostra o exemplo de uma mandíbula em titânio fabricada à medida do paciente, montada num modelo em ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) e posteriormente durante a cirurgia.

A Figura 4.3 descreve sucintamente um diagrama de fluxo associado ao desenvolvimento de

uma prótese feita à medida do paciente.



Figura 4.2 - Prótese à medida do paciente em liga de titânio. (Fonte: [Janssens, Poukens, 2007])

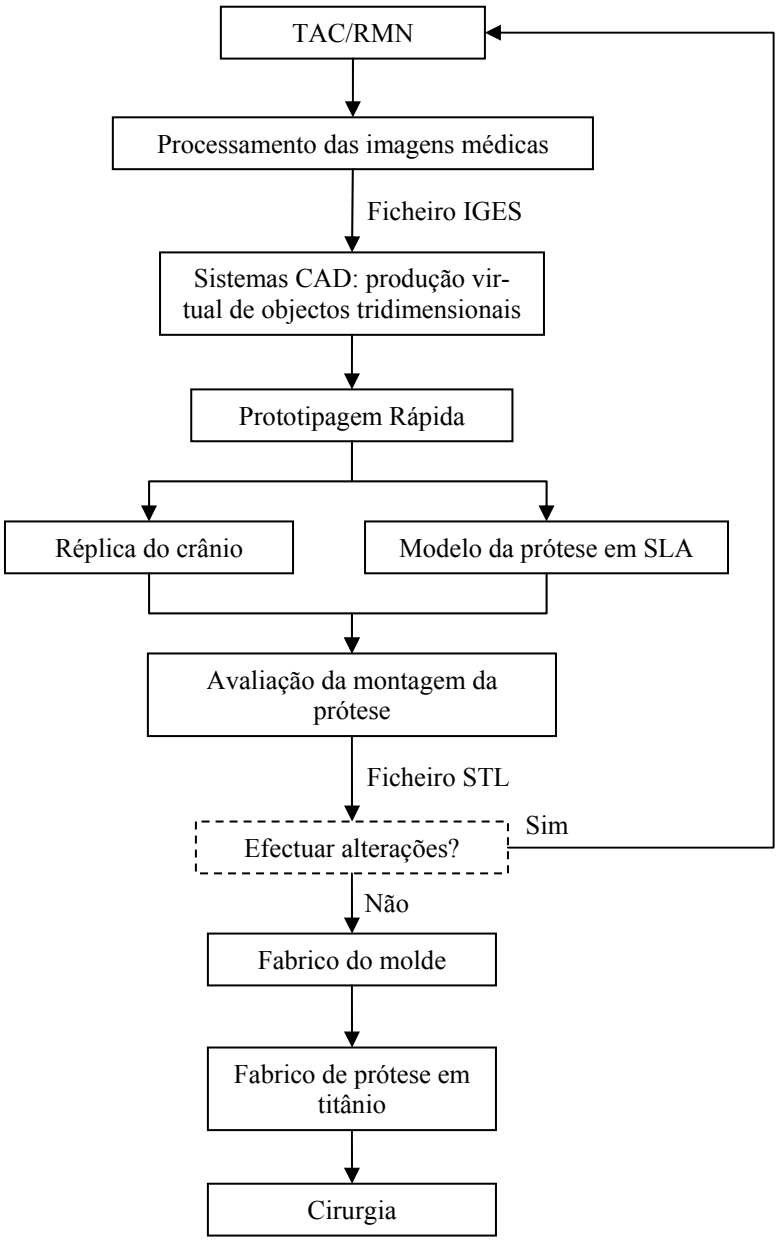


Figura 4.3 - Diagrama de fluxo do desenvolvimento de uma prótese feita à medida do paciente. (Adaptado de [Singare et al., 2006])

4.2 Principais métodos de aquisição de imagem

Como já referido anteriormente, a evolução nas técnicas de imagiologia médica como a tomografia axial computorizada (TAC) ou a ressonância magnética nuclear (RMN), entre outras, tem facultado aos clínicos, os meios necessários para a obtenção de análises detalhadas da estrutura e função anatómica do paciente. Cada uma dessas técnicas usa diferentes princípios físicos de modo a gerar um conjunto de imagens transversais do corpo humano.

Com o intuito de padronizar a formatação destas imagens diagnósticas, foi criado o DICOM – *Digital Imaging Communications in Medicine*. O DICOM é um conjunto de normas para tratamento, armazenamento e transmissão de informação médica (nomeadamente imagens médicas) num formato electrónico, entre equipamentos de marcas diferentes, que podem ou não ser compatíveis, e entre equipamentos de imagem e computadores, estejam estes em hospitais, clínicas ou laboratórios.

Tipicamente o procedimento usado nestes meios de diagnostico, consiste em colocar o doente deitado numa banca que entra dentro de um canal com cerca de 70cm de diâmetro enquanto são tiradas as sucessivas imagens perpendiculares ao eixo da banca. Estas imagens transversais são tratadas para que o computador possa construir modelos tridimensionais das estruturas anatómicas em análise.

Através do uso de *softwares* adequados, como os da *Materialise*, é possível isolar determinados órgãos ou tecidos, obtendo um conjunto de dados que podem ser usados para o fabrico de réplicas exactas do órgão através de tecnologias de prototipagem rápida.

Tomografia axial computorizada

Desenvolvido em 1967 pelo engenheiro electrónico britânico Godfrey Hounsfield, a TAC tem revolucionado por completo o campo da medicina diagnóstica. Hounsfield ligou sensores de raios-X a um computador e desenvolveu uma técnica matemática chamada reconstrução algébrica que permitia a montagem de imagens obtidas a partir transmissão dos dados recolhidos dos raios-X em diferentes ângulos, [RSNA, 2008].

Em 1973 começou a funcionar a primeira máquina nos Estados Unidos. Rapidamente surgiram as primeiras máquinas digitais capazes de obter imagens com 100 vezes mais clareza que os tradicionais métodos de raios-X. Posteriormente a velocidade e a precisão destas máquinas tem vindo a melhorar significativamente. A Figura 4.4 mostra um exemplo de um moderno equipamento de TAC.

Como referido, a TAC baseia-se no princípio dos raios-X, ou seja, à medida que estes atravessam o corpo, são absorvidos em diferentes níveis de radiação em função da densidade local do tecido. Desta forma, é criada uma imagem numa escala de cinzentos em que cada pixel desta corresponde a diferentes níveis de absorção de raios-X, tal como se pode ver na Figura 4.5.

As tonalidades da imagem podem ser ajustadas para destacar tecidos de densidade semelhante, e, através de *softwares* gráficos, os dados obtidos a partir de múltiplas secções transversais do corpo podem ser montadas em imagens tridimensionais, como se pode ver na Figura 4.6, podendo revelar tanto ossos como tecidos moles, incluindo os órgãos, músculos, possíveis

tumores, entre outras patologias.



Figura 4.4 - Equipamento de TAC. (Fonte: [RSNA, 2008])



Figura 4.5 - Imagem do crânio obtida por TAC. (Fonte: [RSNA, 2008])

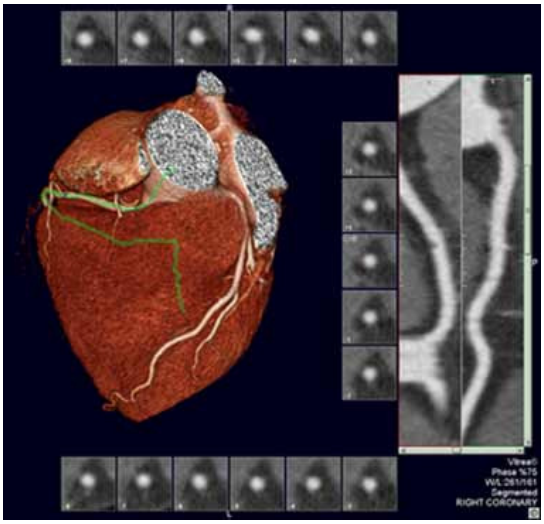


Figura 4.6 - Reconstrução 3D do coração com imagens representatives de secções tranversais de uma artéria coronária normal. (Fonte: [RSNA, 2008])

Ressonância magnética nuclear

Os princípios da RMN foram inicialmente investigados na década de 50, mostrando que diferentes materiais ressoavam em função de diferentes níveis de campos magnéticos. No entanto, só nos inícios da década de 70 foi inicialmente investigada a imagiologia por RMN, tendo os primeiros protótipos sido testados em pacientes por volta de 1980, [Bibb, 2006].

A imagem (a) da Figura 4.7 mostra um moderno equipamento de RMN, enquanto a imagem (b) apresenta um equipamento idêntico, mas com uma configuração aberta, destinada a pessoas que sofram de claustrofobia.

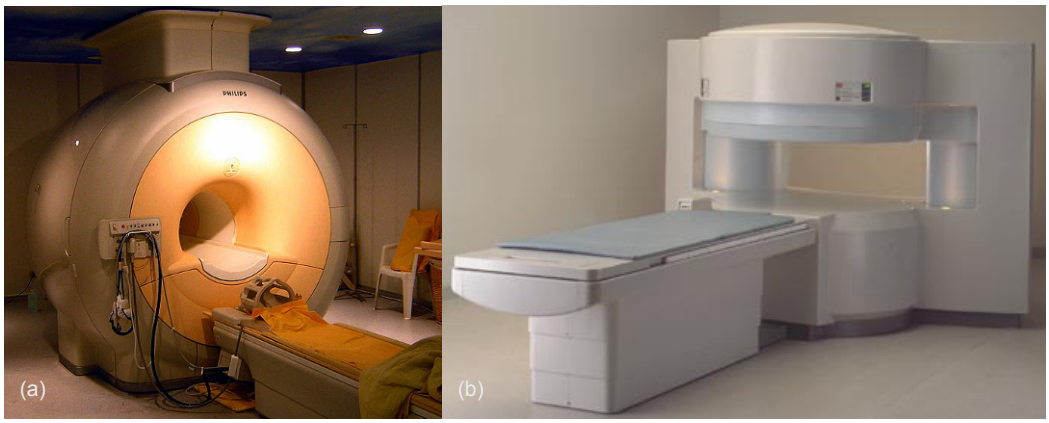


Figura 4.7 - Equipamentos de RMN: (a) convencional; (b) destinado a pessoas que sofrem de claustrofobia. (Fonte: [RSNA, 2008]

A RMN explora o fenómeno de que todos os átomos possuem um campo magnético que pode ser afectado por ondas de radiofrequência. Os átomos têm um alinhamento natural, e a ressonância magnética trabalha através do uso de poderosas ondas de radiofrequência que alteram temporariamente esse alinhamento. Quando essas ondas são desligadas, os átomos regressam ao seu alinhamento natural, libertando a energia absorvida, [Bibb, 2006].

Para se obter uma imagem, a intensidade das ondas de radiofrequência emitidas pelos átomos é medida em localizações precisas. Através da colecção dos sinais associados a essas diferentes localizações, uma imagem representativa de uma secção transversal pode ser criada. Tal como no caso da TAC, a imagem obtida é apresentada numa escala de cinzentos, em que a sua tonalidade é proporcional à intensidade do sinal, [Bibb, 2006].

Como o corpo humano é maioritariamente constituído por água, a RMN capta o núcleo de hidrogénio presente nas moléculas de água. Logo, as regiões que tenham maior concentração de água apresentam escalas de cinzento mais claras e áreas contendo menos água ou nenhuma apresentam-se mais escuras. Por exemplo, o ar surge quase negro, enquanto a gordura apresenta-se quase branca (porque possui grande quantidade de água).

Em ambas as tecnologias de aquisição de imagem existem obstáculos que impossibilitam a obtenção de imagens de extrema qualidade e que posteriormente podem trazer problemas quando do fabrico dos modelos físicos, entre os quais se destacam os mais comuns aos dois processos (TAC e RMN), [Bibb, 2006]:

- Efeito do pixel parcial: a imagem obtida é constituída por um conjunto de píxeis com um tamanho definido, em que cada um possui um determinado nível na escala de cinzentos em função da densidade. Se a fronteira entre os dois órgãos de diferentes densidades intersectar apenas um píxel, pode ficar difusa, com esse pixel a assumir um nível intermédio na escala de cinzentos conforme se pode ver no exemplo da Figura 4.8;

- Falta de informação em determinadas zonas do objecto devido a:

  - ♦ Falta de varrimento de toda a secção;

  - ♦ Elementos demasiado finos podem não ser captados devido à distância entre imagens captadas originando zonas de elementos dispersos em que a percepção do elemento é ambígua. (Figura 4.9);

  - ♦ Distância entre as imagens obtidas demasiado grande (tipicamente este afastamento é de 1 a 1,5mm, com resultados satisfatórios);

- Interferências externas:

  - ♦ Movimento do objecto durante a aquisição das imagens, provocando distorção. Na aquisição de múltiplas imagens é possível, por exemplo, sincronizar a respiração com o espaço de tempo entre a aquisição das imagens;

  - ♦ Objectos metálicos como implantes dentários, pulseiras, parafusos, etc., afectam o campo magnético, originando zonas difusas escuras que se podem confundir com zonas mais densas relativas ao objecto a analisar criando algumas distorções no modelo CAD 3D (Figura 4.10).

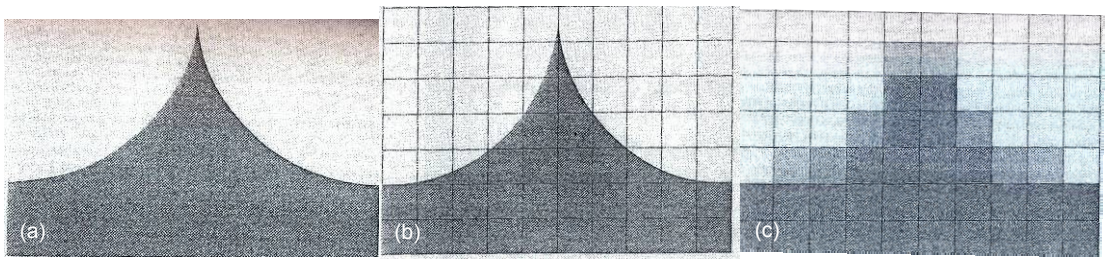


Figura 4.8 - (a) Contorno real do objecto; (b) Efeito do tamanho do pixel; (c) Imagem tomográfica. (Fonte: [Bibb, 2006])

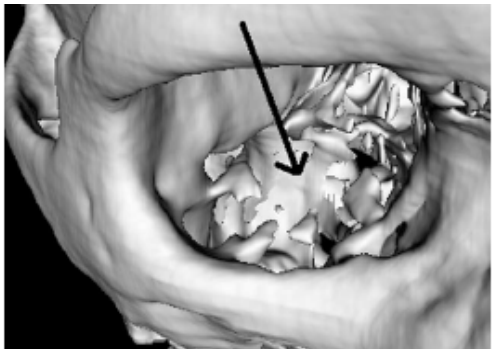


Figura 4.9 - Elementos dispersos devido a má aquisição de imagem. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005])

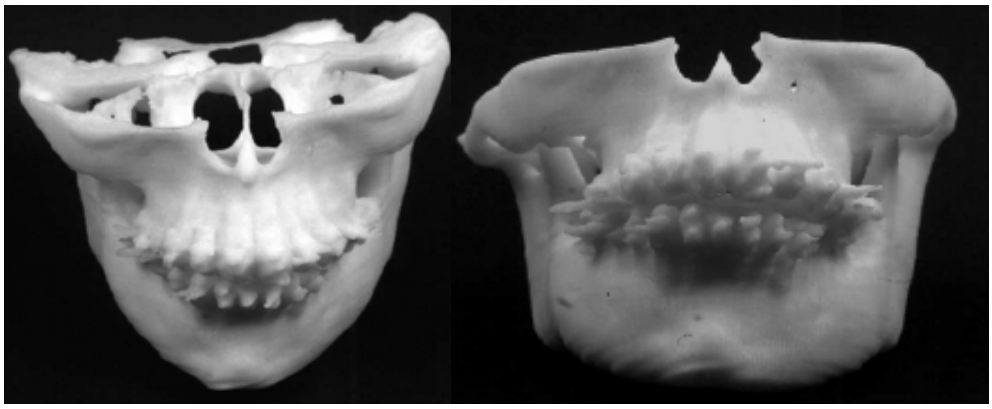


Figura 4.10 - Ruído provocado pela presença de objectos metálicos. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005])

4.3 *Software* para processamento de imagens médicas

Um dos programas de controlo e transferência de dados médicos mais utilizados e poderosos actualmente é o *MIMICS – Materialise's Interactive Medical Image Control System*. Trata-se de uma ferramenta interactiva para a visualização e segmentação de imagens obtidas por TAC ou RMN e para "renderização" (imagem processada por computador) de objectos 3D. Assim, no campo médico este pode ser usados para diagnóstico, planeamento ou simulação de intervenções cirúrgicas. O *software* permite que o cirurgião ou o radiologista possam controlar e corrigir a segmentação do TAC ou da RMN sem grande necessidade de conhecimentos técnicos de criação de objectos tridimensionais. Por exemplo, as imagens de artifícios provenientes de implantes metálicos podem ser facilmente removidas obtendo um objecto isento de perturbações externas. A Figura 4.11 mostra um exemplo de imagens obtidas por TAC e respectiva "renderização" 3D de uma mandíbula recorrendo ao *software MIMICS*.

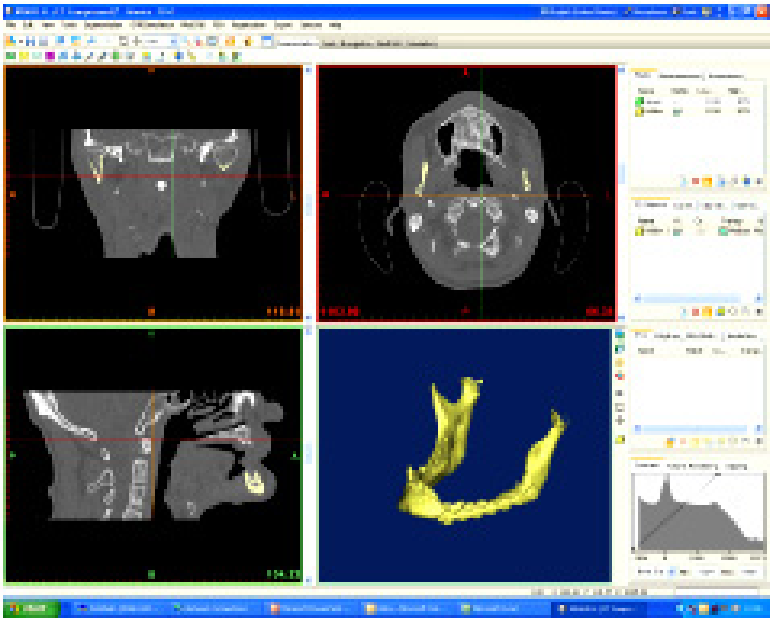


Figura 4.11 - Ambiente de trabalho do software MIMICS. (Fonte: [Janssens, Poukens, 2007])

4.4 Biomodelação de próteses a partir de ficheiros em STL

O projecto de uma prótese requer por si só a possibilidade de ser facilmente manipulado a partir de imagens médicas. Sendo, por exemplo, os modelos do crânio extremamente complexos no que diz respeito à sua forma, tornam-se extremamente difíceis de modelar com sistemas CAD convencionais. Os modelos obtidos a partir do *MIMICS* apresentam a sua superfície constituída por pequenas faces triangulares, devido ao facto de se tratar de ficheiros transferidos no formato STL (*Standard Template Library*). O recurso a *softwares* convencionais para manipular este tipo de objectos obriga a um exaustivo trabalho de conversão das facetas triangulares do modelo em superfícies, como de um trabalho de engenharia inversa se tratasse. Para evitar este problema, o projecto da prótese pode ser feito directamente sobre o ficheiro STL recorrendo a outro *software* da *Materialise*, designado por *3-MATIC*.

Estudos demonstram que trabalhos de projecto de próteses realizados a partir de *softwares* convencionais de CAD 3D podem demorar cerca de 3 vezes mais do que a modelação no *3-MATIC*. No caso do projecto de implantes de mandíbula ou de placas cranianas, o trabalho de modelação é extremamente complexo nos sistemas convencionais de CAD devido ao facto de se ter de combinar elementos orgânicos com elementos de engenharia, como os elementos de fixação do implante ao osso saudável, [Janssens, Poukens, 2007].

CAPÍTULO 5

PROTOTIPAGEM RÁPIDA

5.1 Introdução

Em 11 de Março de 1986, Charles Hull recebeu o número 4575330 (ver Figura 5.1) para a sua patente designada "*Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography*", marcando o início da indústria da prototipagem rápida. Nesse mesmo ano foi fundada a *3D Systems*, tendo comercializado a sua primeira máquina no ano seguinte, a *SLA-1*, [Grim, 2004].

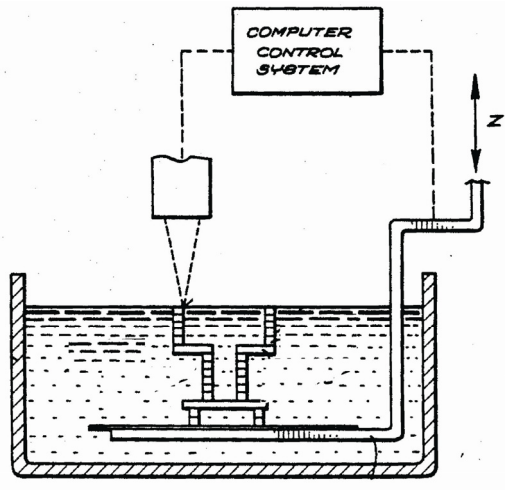


Figura 5.1 - Projecto do primeiro equipamento de prototipagem rápida. (Fonte: [Hull, 1986])

O termo prototipagem rápida é uma designação genérica de uma variedade de tecnologias que podem ser usadas para o fabrico de modelos físicos directamente a partir de um ficheiro CAD 3D usando processos aditivos. A utilização de sistemas de prototipagem rápida tem a vantagem de permitir fabricar e avaliar o design de um modelo muito mais rapidamente que os tradicionais processos de prototipagem, [Winder, Bibb, 2005].

Sendo esta uma tecnologia, em que o modelo é obtido a partir da adição de material, camada a camada, é habitual que as peças apresentem irregularidades superficiais, correspondentes à espessura de cada camada. Este fenómeno é designado por "efeito de escada" (Figura 5.2) obrigando a posterior acabamento superficial, [Alves et al., 2001].

Outro factor que obriga normalmente a acabamento superficial, é provocado pela necessidade que alguns sistemas têm de usar suportes para as zonas em balanço durante o processo de fabrico. Esses suportes são após a construção do modelo, limpos manualmente com muita facilidade, no entanto provocam na superfície onde estão ancorados alguma rugosidade sub-

milimétrica (Figura 5.3) que não afecta de um modo geral a precisão, mas obriga igualmente a um acabamento posterior.

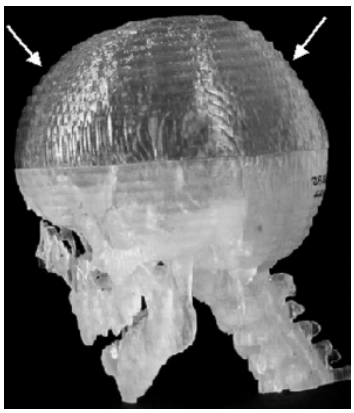


Figura 5.2 - Efeito de escada num modelo em estereolitografia. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005])

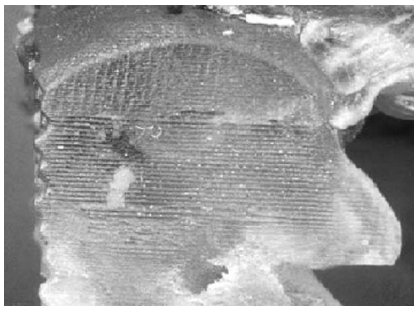


Figura 5.3 - Superfície rugosa de um modelo em estereolitografia devido aos suportes. (Fonte: [Winder, Bibb, 2005])

5.2 Principais processos de prototipagem rápida

5.2.1. Estereolitografia

Neste processo, o objecto vai sendo construído a partir da fotopolimerização de uma resina epóxida com recurso a um feixe laser de raios ultravioleta. O feixe laser percorre uma determinada zona provocando uma reacção de polimerização fotoquímica. A extensão desta reacção depende da potência do laser, do seu diâmetro e da velocidade de varrimento, [Alves et al., 2001].

O seu sistema elevatório extremamente preciso, permite que o modelo vá sendo construído com o laser a fazer o varrimento correspondente à secção do modelo a uma dada cota (Figura 5.4).

No final da construção o modelo está totalmente imerso na resina líquida sendo posteriormente elevado pela plataforma elevatória. A resina não polimerizada escorre facilmente de todos os locais, excepto dos "volumes fechados" (este é um problema associado a esta tecnologia).

Como o meio envolvente é líquido, é necessária a construção (procedimento realizado automaticamente pelo *software*) de suportes físicos para apoio do modelo e das zonas em balanço.

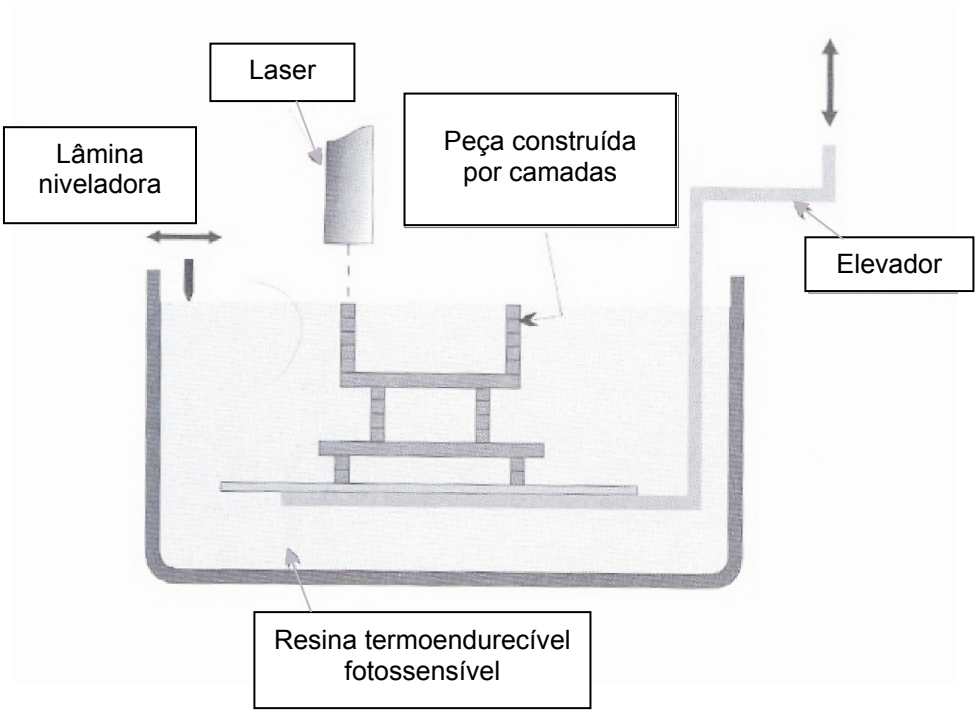


Figura 5.4 - Principio de funcionamento de uma máquina de estereolitografia.
(Fonte: [Alves et al., 2001])

Durante este processo de construção do modelo, estima-se que cerca de 90 a 95% do modelo fica polimerizado, sendo necessário completar o processo de cura numa câmara de luz ultravioleta.

Na Tabela 5.1 apresentam-se as principais vantagens e desvantagens do processo de estereolitografia (SLA - *stereolitography*).

A Figura 5.5 mostra um exemplo de aplicação da estereolitografia em modelos médicos.

QuickCast

Trata-se de uma variante do processo de estereolitografia, em que os modelos são baseados numa estrutura tridimensional oca em forma de ninho de abelha (Figura 5.6). Esta estrutura é definida automaticamente pelo *software*, permitindo reduzir a densidade relativa do modelo em cerca de 70 a 80%, [Alves et al., 2001].

Para além de serem mais económicos, por terem menos resina e menos tempo de construção, estes modelos apresentam uma grande vantagem que está relacionada com o facto de poderem ser usados como modelos perdidos no processo de fundição de precisão. A substituição das paredes maciças em resina por uma estrutura interna em ninho de abelha de paredes finas facilita o processo de eliminação, por calcinação, do modelo que está no interior da carapaça cerâmica, [Alves et al., 2001].

Tabela 5.1 - Vantagens e desvantagens do processo de estereolitografia.
(Fonte: [Bibb, 2006; Alves et al., 2001])

Vantagens
Excelente precisão dimensional e de acabamento superficial
Sistema consistente com máquinas e *softwares* fiáveis
Permite obter formas complexas com excelente detalhe
Pouco desperdício de material
Possibilidade de usar materiais para aplicações médicas
Diversidade de materiais (Resistentes a altas temperaturas, flexíveis, transparentes, etc.)
Desvantagens
Elevado custo do equipamento e dos materiais
Elevados custos de manutenção
Tempo de fabrico relativamente elevado
Necessidade de pós-cura
Necessidade de suportes
Problema dos volumes fechados

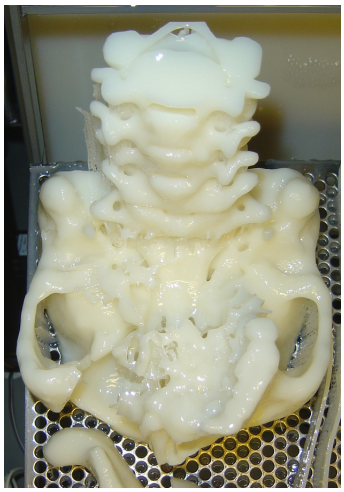


Figura 5.5 - Modelo de um crânio fabricado em estereolitografia.

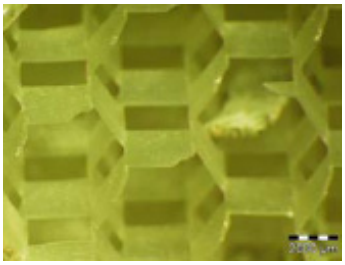


Figura 5.6 - Estrutura interna de um modelo em estilo QuickCast.

5.2.2. Sinterização selectiva por laser

A sinterização selectiva por laser (SLS) é um processo que utiliza pós de baixa granulometria de diversos materiais, nomeadamente, plásticos, compósitos de matriz polimérica, metais ou cerâmicas revestidos a termoplástico ou ligas metálicas, os quais são ligados entre si através de um varrimento de um feixe de laser de potência (calor), [Alves et al., 2001].

Na câmara de construção previamente aquecida, é distribuída uma camada de pó correspondente à espessura de cada camada de construção. Através de sistemas electromecânicos de elevada precisão, o feixe de laser incide sobre as partículas, dando origem à fusão parcial das interfaces dos pós, de forma a obter um sólido, semelhante às estruturas de produtos obtidos por compactação seguida de sinterização (pulverometalurgia), [Alves et al., 2001].

Ao contrário de que acontece com a estereolitografia, tratando-se de um meio de construção sólido, não há necessidade de construção de estruturas de suporte do modelo.

A Figura 5.7 apresenta o princípio de funcionamento do processo de SLS.

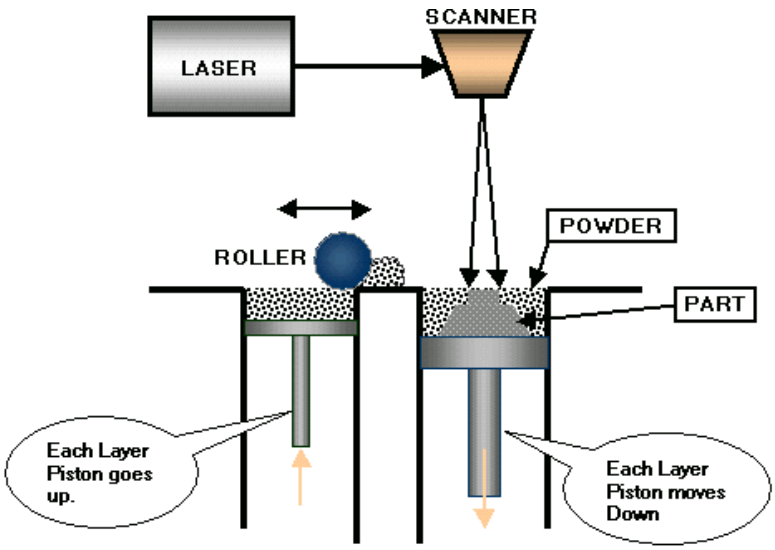


Figura 5.7 - Princípio de funcionamento do processo de SLS. (Fonte: [Arptech, 2008])

Após a obtenção dos modelos, este apresentam alguma rugosidade superficial, que obriga a operações de acabamento, nomeadamente, impregnação com resinas ou tintas que permitam garantir impermeabilidade e baixa rugosidade dos componentes. A Tabela 5.2 apresenta as vantagens e desvantagens do processo de sinterização selectiva por laser.

A Figura 5.8 mostra um exemplo de aplicação da SLS em modelos médicos.

5.2.3. Impressão tridimensional

O processo de impressão tridimensional (TDP – *Tridimensional Printing*) consiste na distribuição de uma camada uniforme de pó sobre a superfície de trabalho, sendo de seguida depo-

sitado o ligante sobre essa camada, na zona correspondente ao corte local da peça, [Alves et al., 2001].

Tabela 5.2 - Vantagens e desvantagens do processo de SLS. (Fonte: [Alves et al., 2001])

Vantagens
Um dos melhores processos de obtenção de protótipos funcionais em material termoplástico
Elevada resistência mecânica e térmica
Rapidez de execução das peças
Não necessita de suportes
Não necessita de pós-cura no caso de materiais termoplásticos
Desvantagens
Rugosidade superficial
Porosidade
Baixa precisão dimensional
Elevado custo de matéria-prima



Figura 5.8 - Parte de um crânio fabricado em SLS.

Este procedimento repete-se até que, camada após camada o objecto esteja totalmente construído. Por fim, o modelo é retirado da área de trabalho, ficando apenas solto o pó não aglutinado pelo ligante. Alguns excessos que permaneçam no interior do modelo podem ser removidos através da aplicação de ar comprimido.

A Figura 5.9 apresenta um esquema exemplificativo do princípio de funcionamento deste processo.

Numa segunda fase do processo, é necessário submeter o protótipo a uma infiltração com o objectivo de fortalecer a ligação entre as partículas, aumentando assim a sua resistência, [Alves et al., 2001]. A Tabela 5.3 apresenta as vantagens e desvantagens do processo de impressão tridimensional.

A Figura 5.10 mostra um exemplo de aplicação do processo TDP em modelos médicos.

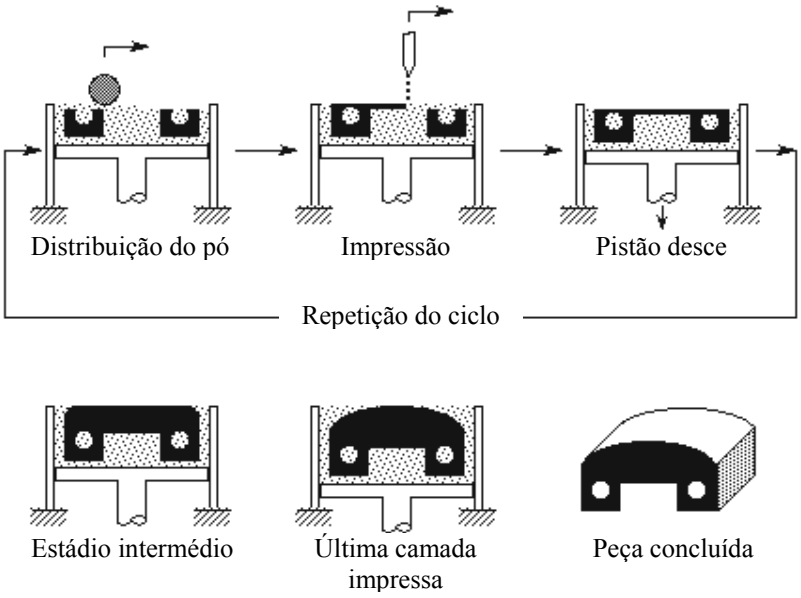


Figura 5.9 - Principio de funcionamento do processo de impressão tridimensional. (Fonte: [Kaczinsky, 2000])

Tabela 5.3 - Vantagens e desvantagens do processo de impressão tridimensional. (Fonte: [Pereira, 2007; Simões, 2007; Alves et al., 2001])

Vantagens
Não necessita de suportes físicos para construir o modelo
Permite qualquer tipo de geometria
Possibilidade de obter diferentes cores num modelo
Elevada velocidade
Versatilidade
Desvantagens
Elevada granulometria – mau acabamento superficial
Peças frágeis em verde
Formas intrincadas dificultam a remoção do pó



Figura 5.10 - Modelo médico fabricado no processo TDP. (Fonte: [3D-DOCTOR, 2008])

5.2.4. Fabrico de objectos por camadas

O fabrico de objectos por camadas (LOM – *Layer Object Manufacturing*) consiste na obtenção de protótipos a partir de folhas de papel cortadas por laser. Neste processo, os modelos são fabricados a partir da colagem de sucessivas folhas de papel, nas quais são cortados, através do feixe de laser, os contornos correspondentes aos cortes locais da peça, [Alves et al., 2001].

Através de um alimentador, um rolo de papel impregnado com cola termoplástica na superfície inferior é aplicado numa plataforma elevatória, seguidamente, um rolo pré-aquecido a cerca de 300ºC comprime a folha de papel sobre as camadas anteriores activando a cola. Entre cada colagem das sucessivas camadas de papel, um feixe de laser efectua o corte do contorno da peça. Durante esta operação de corte, o feixe de laser efectua também o corte do papel em quadrados ou rectângulos, correspondentes às zonas que não fazem parte do modelo que se pretende obter. Desta forma a operação de remoção do excesso de papel (descubicagem) é efectuada mais facilmente, [Alves et al., 2001].

A Figura 5.11 apresenta um esquema exemplificativo do princípio de funcionamento deste processo.

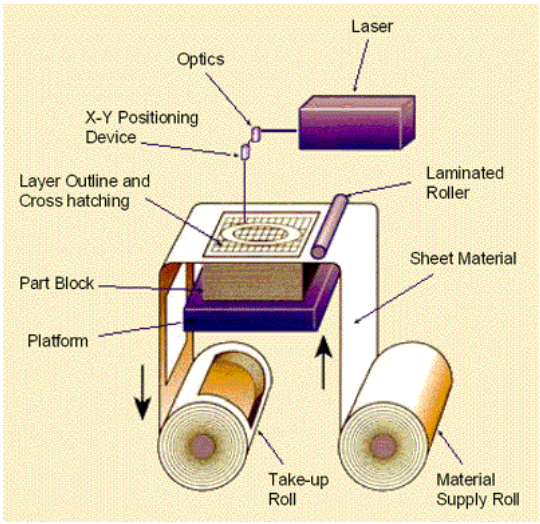


Figura 5.11 - Princípio de funcionamento do processo de LOM. (Fonte: [PolyU, 2000])

A Tabela 5.4 apresenta as vantagens e desvantagens do processo de fabrico de objectos por camadas.

A Figura 5.12 mostra um exemplo de aplicação do LOM em modelos médicos.

5.2.5. Modelação por extrusão de plástico

A modelação por extrusão de plástico (FDM – *Fused Deposition Modeling*) consiste em construir um modelo por adição de material em camadas, formadas pela extrusão de um material

termoplástico através de uma fieira. O equipamento possui duas cabeças extrusoras, uma para construir o modelo, e outra para depositar o material de suporte. Como a alimentação se processa de forma contínua, não há desperdício de material, gastando-se apenas o estritamente necessário para a construção do modelo, [Alves et al., 2001].

Tabela 5.4 - Vantagens e desvantagens do processo de LOM. (Fonte: [Alves et al., 2001])

Vantagens
Volumetria até 800 x 500 x 500mm
Boa precisão dimensional nos eixos xx e yy
Possibilidade de usar modelos em LOM como modelos perdidos na fundição de precisão
Baixo custo de matéria-prima
Baixo custo do processo
Desvantagens
Sensibilidade à humidade
Baixa precisão dimensional no eixo dos zz
Dificuldade em produzir espessuras inferiores a 2mm
Elevada necessidade de mão-de-obra nas operações de acabamento



Figura 5.12 - Modelo médico fabricado em LOM.

A Figura 5.13 apresenta um esquema do princípio de funcionamento deste processo.

A Tabela 5.5 apresenta as vantagens e desvantagens do processo de modelação por extrusão de plástico.

A Figura 5.14 mostra um exemplo de aplicação do FDM em modelos médicos.

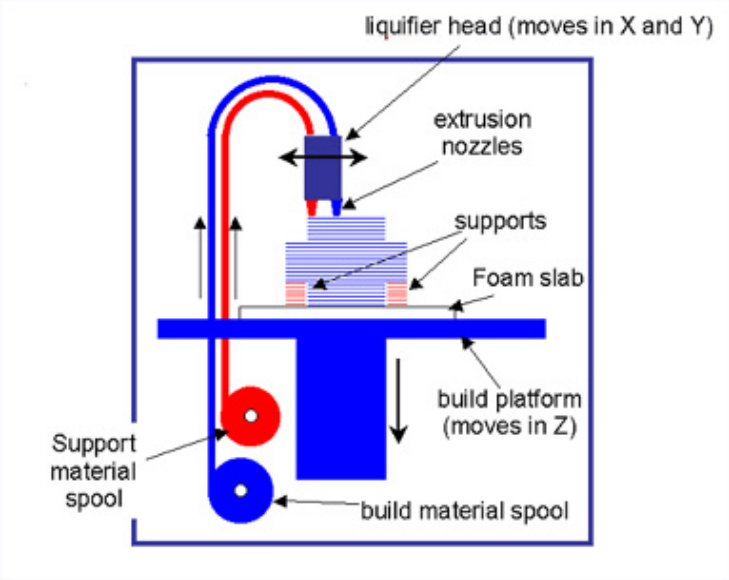


Figura 5.13 - Principio de funcionamento de um equipamento de FDM. (Fonte: [Xpress_3D, 2005])

Tabela 5.5 - Vantagens e desvantagens do processo de modelação por extrusão de plástico. (Fonte: [Alves et al., 2001])

Vantagens
Excelentes propriedades dos protótipos em termoplástico
Permite usar modelos em cera no processo de fundição de precisão
Boa precisão dimensional nos 3 eixos
Permite o uso simultâneo de dois materiais, desde que estes sejam compatíveis entre si
Desvantagens
Processo lento
Elevado custo dos modelos
Elevado custo do equipamento



Figura 5.14 - Modelo médico fabricado em ABS pelo processo FDM. (Fonte: [UCL, 2005])

5.3 Principais processos de fabrico directo de protótipos metálicos

As duas principais companhias no mercado do fabrico directo de protótipos metálicos para fabricar objectos completamente densos são a *Arcam* (Mölndal, Suécia) e a *EOS* (Munique, Alemanha). Estas permitem o fabrico directo de dispositivos médicos e implantes metálicos em materiais como, liga de titânio, aço inoxidável, ligas de CoCr entre outros. A *Arcam* usa o EBM (*Electron Beam Melting*) para o fabrico dos seus protótipos. A *EOS* usa a energia laser para fundir materiais metálicos ou *nylon* para o fabrico dos seus protótipos (processo DMLS – *Direct Metal Laser Sintering*), [Kucklick, 2007]). Ambas as tecnologias permitem o fabrico de protótipos em metais susceptíveis de utilizar no corpo humano.

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram dois exemplos de peças metálicas fabricadas pela *EOS*, cujas propriedades, segundo o fabricante, se podem comparar às das peças obtidas por fundição.



Figura 5.15 - Copa acetabular fabricada em titânio pelo processo DMLS. (Fonte: [Kucklick, 2007])

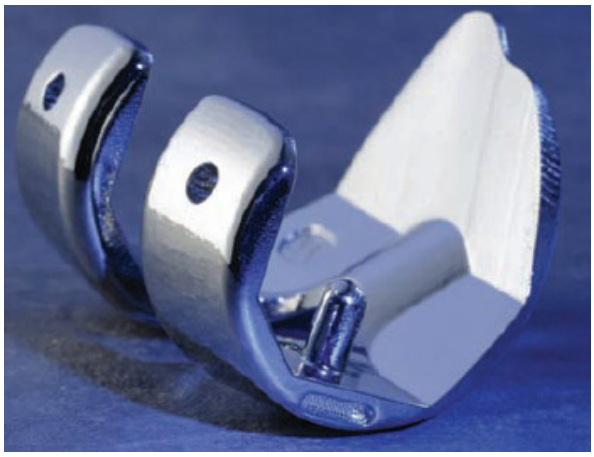


Figura 5.16 - Prótese da articulação do joelho fabricada em titânio pelo processo DMLS. (Fonte: [Kucklick, 2007])

Está em grande evolução a área que envolve o fabrico de peças em ligas de titânio por prototipagem rápida, nomeadamente para a indústria aeronáutica e médica. A *Accufusion*, a *Arcam*,

a *AeroMet*, a *EOS* e a *MCP* estão numa enorme disputa pela liderança do mercado do fabrico directo de componentes em titânio, [Grimm, 2005].

Apesar dos elevados custos dos equipamentos e das matérias primas (~400€/kg) para o fabrico de peças em ligas de titânio, estas tecnologias podem a curto prazo tornar-se fortes concorrentes e eventualmente sobrepor-se em certos nichos de mercado a tecnologias ditas mais convencionais, tais como, a fundição de ligas de titânio, maquinagem ou soldadura. A sua grande vantagem reside no facto de possibilitar o fabrico de componentes de geometria complexa, num espaço de tempo relativamente curto, [Grimm, 2005]. Nesta perspectiva, também o fabrico de próteses à medida, por fundição de precisão recorrendo a modelos obtidos por estereolitografia, nomeadamente *QuikCast*, pode oferecer os mesmos ou melhores resultados, e com a vantagem adicional de oferecer um processo muito mais flexível porque permite também fabricar componentes em larga escala num curto espaço de tempo e a custos interessantes.

5.4 Moldes de silicone

O silicone, devido às suas características de elevada flexibilidade, transparência e resistência à temperatura, é bastante utilizado em tecnologias de fabrico rápido de ferramentas (por processo indirecto). A produção de ferramentas em borracha RTV (*Room Temperature Vulcanizing*) é um processo rápido e económico de fabrico de moldes a baixa temperatura. Estes moldes, também conhecidos por VCM – *Vacuum Cast Moulding*, permitem produzir pequenas séries de 5 a 20 peças. O processo consiste em vazar o silicone sobre um modelo obtido por prototipagem rápida, para obter um molde que seguidamente é curado. Após cortar o molde e retirar o modelo do seu interior, este fica pronto para o vazamento de vários materiais, nomeadamente, poliuretano, ceras, etc., [Vasconcelos, 2004].

O acabamento superficial destes protótipos é elevado, obtendo-se uma boa reprodução de detalhes e texturas. A flexibilidade da borracha facilita a desmoldagem de formas complexas, com reentrâncias e sem ângulos de saída, [Vasconcelos, 2004].

CAPÍTULO 6

FUNDIÇÃO DE PRECISÃO

6.1 Introdução ao processo de fundição de precisão

O processo de fundição de precisão por cera "perdida" (também designado por microfusão ou *investment casting*) consiste em aplicar sobre um modelo "perdido", normalmente em cera ou qualquer outro material fácil de eliminar, uma barbotina cerâmica que ao endurecer forma uma moldação não permanente. O termo "perdido" é aplicado porque o modelo é destruído durante a sua remoção do molde cerâmico, [Beeley, Smart, 1995].

As etapas do processo de fundição de precisão estão ilustradas na Figura 6.1.

Relativamente à designação de fundição de precisão, esta deve-se ao facto de este processo abarcar não somente os aspectos relacionados com a precisão dimensional e as tolerâncias, mas também a qualidade superficial e a capacidade de reproduzir detalhes intrincados, [Beeley, Smart, 1995].

O processo de fundição de precisão, usando cera perdida ou modelos perdidos obtidos por prototipagem rápida (por exemplo, modelos em *QuickCast*) permite aos projectistas uma grande liberdade de criação de formas e rapidez na produção de fundidos de elevada precisão dimensional e excelente qualidade superficial adequadas a diversas aplicações. A maior parte dos fundidos obtidos por este processo está imediatamente pronta a usar, evitando custos acrescidos de maquinagem ou soldadura. Estes factores tornam este processo extremamente atractivo para a produção de peças de precisão em Ti ou outras ligas reactivas, [Duarte et al., 2008].

No capítulo 11, é apresentada uma descrição mais aprofundada do procedimento experimental usado durante o fabrico de carapaças cerâmicas neste trabalho.

6.2 Carapaças cerâmicas

6.2.1. Requisitos para o fabrico cadinhos e carapaças cerâmicas

A procura por componentes fundidos em ligas de elevado ponto de fusão, nomeadamente ligas reactivas como a Ti6Al4V, tem vindo a crescer nas últimas décadas devido às interessantes propriedades térmicas, mecânicas e químicas destas ligas, [Frye, Yasrebi, 2001].

Desde os seus primeiros desenvolvimentos nos finais da década de 40, início de 50, o processo de fundição de precisão por cera perdida de ligas de elevado ponto de fusão e elevada reac-

tividade tem gozado de um crescimento em mercados como o aeroespacial, médico, joalharia, entre outros, [Frye, Yasrebi, 2001]. No entanto, a elevada reactividade destas ligas, nomeadamente as ligas de titânio, acarreta inúmeros problemas de compatibilidade com os materiais tradicionais utilizados no fabrico de carapaças cerâmicas para vazamento de aço inoxidável ou de ligas leves, [Duarte et al., 2008].

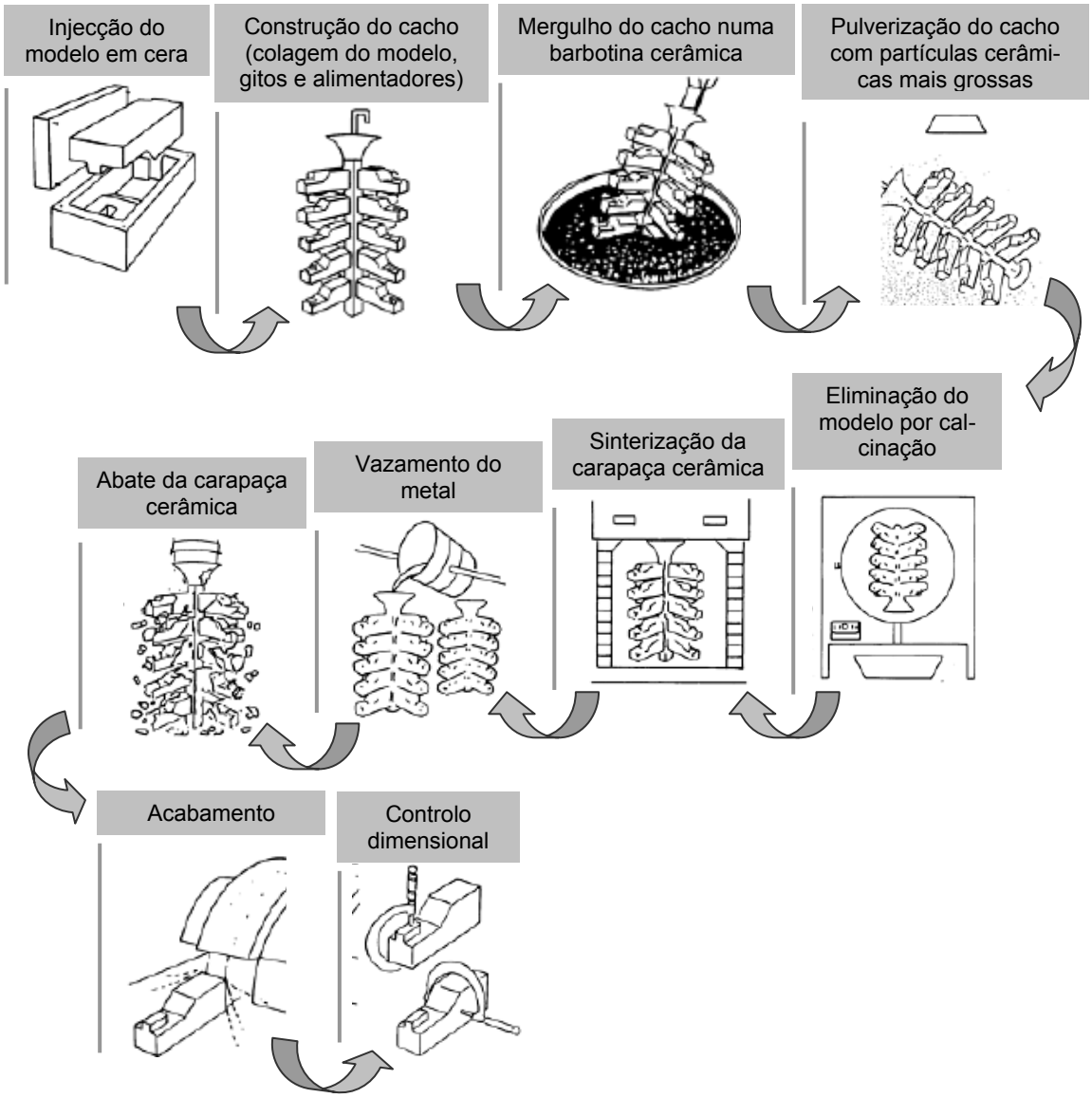


Figura 6.1 - Etapas do processo de fundição de precisão. (Adaptado de [ASM, 1988])

A frágil camada superficial obtida na interface titânio / moldação cerâmica, resulta da reacção do metal com a moldação e com o meio, a qual reduz significativamente as propriedades mecânicas das peças fundidas inutilizando-as, [Duarte et al., 2008].

Para a obtenção de fundidos de qualidade torna-se necessário corresponder a determinados requisitos de fabrico de cadinhos e carapaças cerâmicas, entre eles, [Barbosa, 2001]:

- Os materiais deverão ter uma temperatura de "amolecimento" superior à temperatura de fusão da liga;

- Tendo em conta a elevada reactividade e elevado ponto de fusão destas ligas reactivas, a fusão deverá ser feita o mais rapidamente possível;
- Os materiais deverão ser quimicamente inertes perante a liga metálica de forma a não afectar a qualidade da peça fundida;
- Economicamente viável de aplicar em processo industrial.

A necessidade de obter carapaças (moldações e cadinhos) cerâmicas quimicamente estáveis e com elevada refractariedade, traz um desafio adicional ao fabrico destas, que consiste no facto das barbotinas feitas com materiais com estas características serem extremamente instáveis, apresentando uma durabilidade demasiado curta, [Frye, Yasrebi, 2001].

Mais adiante neste capítulo, abordar-se-ão os mecanismos de estabilização de barbotinas que deverão permitir atingir os objectivos propostos.

6.2.2. Interacção metal/moldação

Na fundição de ligas altamente reactivas, nomeadamente a Ti6Al4V, as interacções que se dão entre o metal fundido e o material da moldação ou cadinho cerâmico, poderão dar origem a defeitos, nomeadamente diferenças de estrutura e de composição entre o centro do fundido e a periferia, [Barbosa, 2001].

Esta heterogeneidade estrutural e de composição pode resultar também num aumento da susceptibilidade à ocorrência de corrosão ou mesmo diminuição da biocompatibilidade da liga, [Atwooda et al., 2005].

A classificação dos principais tipos de reacções entre a moldação e o metal nos processos de fundição de precisão pode ser enunciada a partir das seguintes reacções, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001]:

$$M_xO_y = xM\ (\text{dissolvido}) + yO\ (\text{dissolvido}) \quad (6\text{-}1)$$

$$M_xO_y + zMA\ (\text{dissolvido}) = MA_zO_y(g) + xM\ (\text{dissolvido}) \quad (6\text{-}2)$$

$$M_xO_y + zMA\ (\text{dissolvido}) = MA_zO_y + xM\ (\text{dissolvido}) \quad (6\text{-}3)$$

$$M_xO_y + zMA\ (\text{dissolvido}) = MA_zM_{x-w}O_y + wM\ (\text{dissolvido}) \quad (6\text{-}4)$$

$$M_xO_y = xM(g) + yO\ (\text{dissolvido}) \quad (6\text{-}5)$$

$$M_xO_y = M_xO_y(l) \quad (6\text{-}6)$$

Sendo:

- M_xO_y um óxido;
- MA um elemento na liga.

A reacção da Equação 6-1 descreve a dissolução do material da carapaça ou cadinho no metal líquido. No caso da liga de titânio ser fundida num cadinho de alumina (Al_2O_3), uma parte substancial de oxigénio e alumínio dissolve-se no titânio líquido devido ao facto da energia livre de formação dos elementos/compostos (ΔG^o) ser mais negativa que o TiO_2. No entanto, a ΔG^o de sub-óxidos do titânio (por exemplo o TiO) é mais negativa que a alumina. Por conseguinte, é possível prever que o banho de titânio vá reagir com os materiais da moldação. Um dos poucos óxidos com ΔG^o mais negativa que o TiO é a ítria (Y_2O_3), conforme se pode verificar na Figura 6.2, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001].

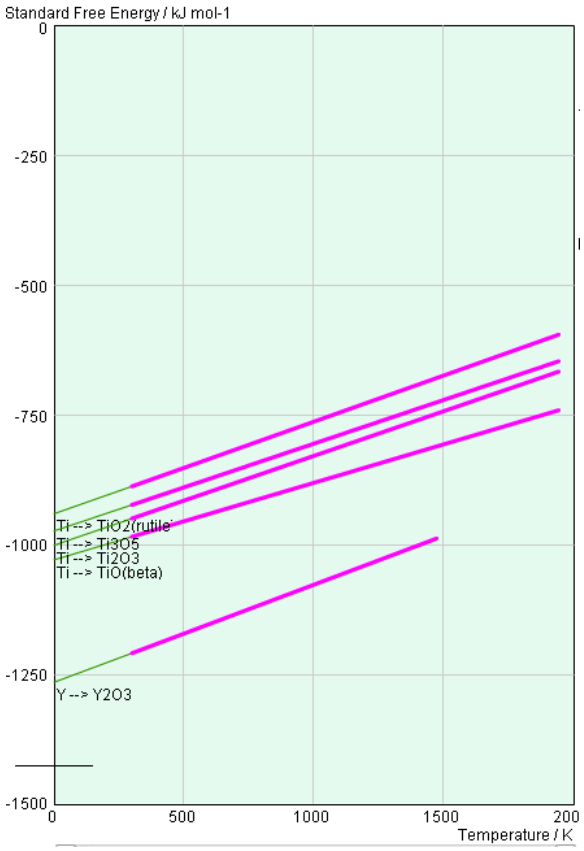


Figura 6.2 - Energia livre de formação da ítria e de alguns óxidos e sub-óxidos de titânio. (Fonte: [UC, 2008])

As Equações 6-2, 6-3 e 6-4 caracterizam a reacção do metal fundido com o material da moldação ou cadinho. Um exemplo elucidativo da reacção 6-2 é a rápida descarburização da liga NiTaC baseada na seguinte reacção, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001]:

$$M_xO_y + zC \text{ (presente na liga)} = yCO(g) + xM \text{ (dissolved)} \qquad (6\text{-}7)$$

A reacção 6-3 envolve a redução da moldação pelo metal para formar outro óxido metálico. Um bom exemplo para esta reacção é o que acontece entre o titânio fundido formando TiO ou TiO_2. A detecção destes nos fundidos não é muito frequente devido à sua rápida dissolução no metal líquido. No caso de produtos de reacção não solúveis ou com taxa de dissolução mais lenta, será possível encontrar na superfície dos fundidos um filme de impurezas. No caso do oxigénio estar presente nos constituintes do molde ou cadinho, este dissolve-se para o banho, formando-se um gradiente de oxigénio para o interior do fundido, após o início da solidifica-

ção (Figura 6.3), [Cingi, 2006; Barbosa, 2001; Frye, Yasrebi, 2001].

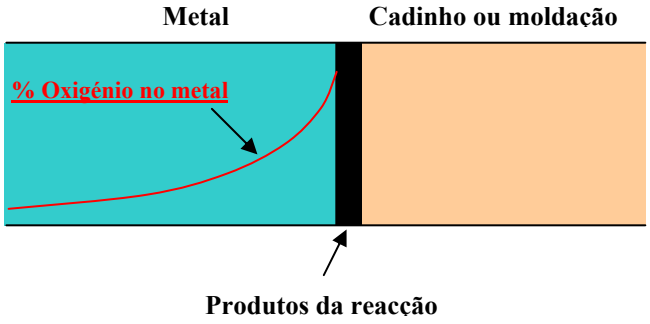


Figura 6.3 - Redução da moldação pelo metal fundido. (Adaptado de [Barbosa, 2001])

A reacção 6-4 descreve a situação em que o metal fundido pode formar óxidos duplos com o material da moldação. Um exemplo é a reacção entre o alumínio e os óxidos das terras raras:

$$Y_2O_3 + Al = YAlO_3 + Y \quad (6\text{-}8)$$

A ΔG^o dos das terras raras é normalmente mais negativa que a ΔG^o da alumina. Deste modo, a ΔG^o dos óxidos duplos compostos de Al_2O_3 e de óxidos de terras raras é mais negativa que a Al_2O_3 pura. Isto explica o porquê do banho de alumínio ser mais reactivo com os materiais das moldações à base de terras raras do que poderia parecer ao analisar a ΔG^o do óxido simples, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001].

A reacção 6-5 caracteriza um produto de reacção gasoso na peça fundida. Um exemplo para esta reacção é o caso das moldações em $CaSO_4$-SiO_2 normalmente usados para a fundição de ligas de Ouro ou Paládio em que o material da moldação se decompõe de acordo com a seguinte reacção:

$$CaSO_4 = CaO + SO_2\,(g) + O \quad (6\text{-}9)$$

O oxigénio resultante dissolve-se na liga formando óxidos com elementos de liga tais como, cobre, prata e zinco. Por exemplo:

$$O\ (\text{dissolvido}) + Zn = ZnO \quad (6\text{-}10)$$

A reacção descrita na equação (6-9) é adicionalmente catalizada pela presença de SiO_2 e pelos óxidos formados no banho de metal líquido, resultando uma grande concentração de SO_2 no fundido, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001].

A reacção 6-6 representa a transformação sólido-líquido dos componentes cerâmicos presentes na moldação ou cadinho cerâmico. Esta transformação não contribui para uma alteração significativa da ΔG^o dos óxidos. No entanto, a formação de fase líquida, aumenta a mobilidade dos óxidos. Consequentemente, a cinética da reacção aumenta.

A formação de fase líquida originas várias consequências negativas, entre as quais, [Cingi, 2006; Frye, Yasrebi, 2001]:

- Diminuição da estabilidade mecânica da carapaça;

- Erosão superficial;
- Penetração de metal na carapaça.

6.2.3. Penetração do metal na superfície da moldação ou do cadinho cerâmico

Para além dos problemas causados pelas reacções químicas entre a moldação ou o cadinho cerâmico e o banho do metal existem outras fontes de defeitos causadas pelas interacções físicas entre os mesmos.

Os defeitos de rugosidade superficial dos fundidos podem ser originados quando o metal penetra dentro das porosidades da carapaça cerâmica. Esta interacção entre os poros da carapaça e o metal fundido pode ser expressa pela seguinte equação, [Frye, Yasrebi, 2001]:

$$P = -2\, g_{lv} \cos(q/r) \qquad (6\text{-}11)$$

onde,

- P - pressão necessária para forçar o metal fundido para o interior dos poros de raio r;
- g_{lv} - tensão superficial do metal fundido;
- q - ângulo de contacto entre o metal fundido e a carapaça.

De acordo com a Equação 6-11, quanto maior for o raio r, menor será a pressão necessária para forçar o metal a penetrar nos poros. Ângulos de contacto inferiores a 90º indicam atracção capilar, ou seja, o metal fundido molha o molde penetrando no poro sem que seja necessária aplicação de qualquer força. Por outro lado, ângulos de contacto superiores a 90º indicam uma situação de não molhabilidade sendo necessária aplicação de força para forçar o metal para o poro. O ângulo de contacto q está relacionado com as energias superficiais e de interface de acordo com a seguinte equação, [Frye, Yasrebi, 2001]:

$$\cos q = g_{sv} - g_{sl} / g_{lv} \qquad (6\text{-}12)$$

onde,

- g_{sv} - tensão superficial do refractário;
- g_{sl} - tensão da interface entre o refractário e o metal fundido. Esta tensão é o factor que mais influencia o valor do ângulo de contacto entre o metal fundido e a moldação cerâmica, sendo que g_{sl} normalmente decresce com a ocorrência de uma reacção química na interface. É por isto que ligas reactivas como as de titânio, são mais susceptíveis à penetração metálica quando comparada com outras ligas.

Para além destes factores, a formação de fase líquida ou a ocorrência de microfissuração na superfície da carapaça cerâmica aumenta drasticamente o raio dos poros aumentando consequentemente a penetração metálica.

O método de vazamento também pode ser uma causa de penetração metálica na moldação cerâmica, por exemplo no caso do vazamento assistido por centrifugação, em que a pressão aumenta substancialmente podendo causar rebarbas nos fundidos em consequência de moldações microfissuradas.

6.2.4. Formação de *α-case*

O titânio e as suas ligas dissolvem intersticialmente uma grande quantidade de impurezas tais como, oxigénio e azoto, que degradam as propriedades mecânicas e físicas das ligas, [Kostov, Friedrich, 2005].

Como consequência da dissolução do oxigénio no metal durante a solidificação, dá-se à superfície do fundido, a formação de uma zona rica em oxigénio habitualmente designada por *α-case*. Esta camada dura e frágil, reduz a ductilidade do fundido podendo ser iniciadora da propagação de fendas de fadiga, [Barbosa, 2001]. Esta camada é normalmente retirada através do processo de maquinagem química.

A extensão e espessura do *α-case* dependem de vários factores, entre os quais se destacam, [Barbosa, 2001]:

- Material da moldação e cadinho cerâmico;
- Tempo de contacto entre o metal e a moldação e cadinho cerâmicos a elevadas temperaturas.

A temperaturas inferiores a 500ºC, pode considerar-se desprezável a difusão do oxigénio no titânio, pelo que se pode concluir que os factores que controlam a velocidade de arrefecimento do fundido são directamente responsáveis pelo tempo de contacto metal/cadinho e moldação a temperaturas elevadas e consequentemente pela extensão da camada contaminada, entre os quais se destacam, [Barbosa, 2001]:

- Material do cadinho e da moldação;
- Tipo de liga metálica;
- Temperatura da liga no momento do vazamento;
- Temperatura de pré-aquecimento do cadinho e da moldação;
- Geometria e espessura do fundido;
- Geometria da moldação.

Um dos processos habitualmente usados para determinação da extensão do *α-case* é a medição da dureza através de um perfil de microdurezas ao longo da espessura do fundido. O perfil de microdurezas de um fundido com *α-case* apresenta normalmente uma curva característica de microdureza/distância da superfície do tipo da apresentada na Figura 6.4. A curva de varia-

ção de microdurezas em função da distância à superfície do fundido acompanha a curva de variação do teor de oxigénio ao longo da mesma zona.

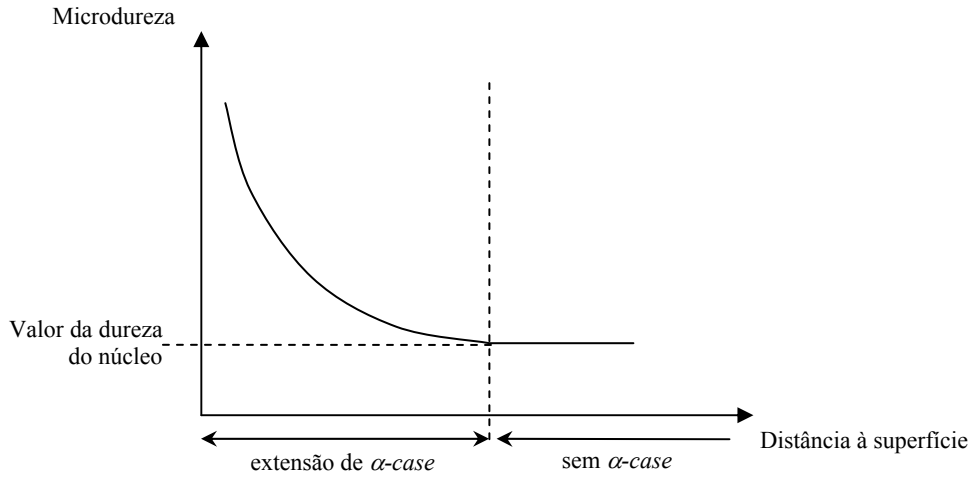


Figura 6.4 - Variação da microdureza em função da distância à superfície de um fundido com *α-case*. (Adaptado de [Barbosa, 2001])

6.2.5. Materiais

Em qualquer processo de fundição a selecção das matérias-primas correctas, é fulcral para a obtenção de uma peça fundida de qualidade superior. No caso da fundição de ligas reactivas e em particular a fundição de ligas de titânio, esta acção assume uma dimensão superior, porque neste caso em particular, haverá a necessidade de desenvolver novas metodologias de fabrico de cadinhos e moldações em carapaça cerâmica que conciliem o uso de diferentes materiais para o fabrico da camada de contacto (normalmente designado por *facecoat*) e para o material de enchimento (normalmente designado por *backup*) por forma a minimizar a reacção do metal com a superfície do cadinho e da moldação.

Os critérios de selecção de materiais cerâmicos para fabrico dos cadinhos e carapaças cerâmicas, baseiam-se essencialmente na comparação de diversas características que determinados materiais possuem, nomeadamente:

- Energia livre de formação;
- Temperatura de fusão/amolecimento;
- Propriedades térmicas;
- Disponibilidade/custo.

No caso da fundição de ligas reactivas, como é o caso da liga Ti6Al4V, existem vários óxidos com potencial em termos de propriedades termodinâmicas que os colocam como principais candidatos ao fabrico de cadinhos e carapaças cerâmicas.

Energia livre de formação

Relativamente à energia livre de formação (-ΔGº), quanto mais negativa esta for maior será a estabilidade do óxido. Uma excelente forma de seleccionar possíveis materiais a utilizar é analisando os diagramas de Ellingham, que nos dão indicações sobre a variação da energia livre em função da temperatura.

No caso concreto do fabrico de cadinhos e carapaças cerâmicas para ligas reactivas, surgem os óxidos metálicos com valores muito negativos de energia livre de formação, tal como se pode ver na Figura 6.5. Esta apresenta a variação da energia livre de formação de alguns óxidos em função da temperatura.

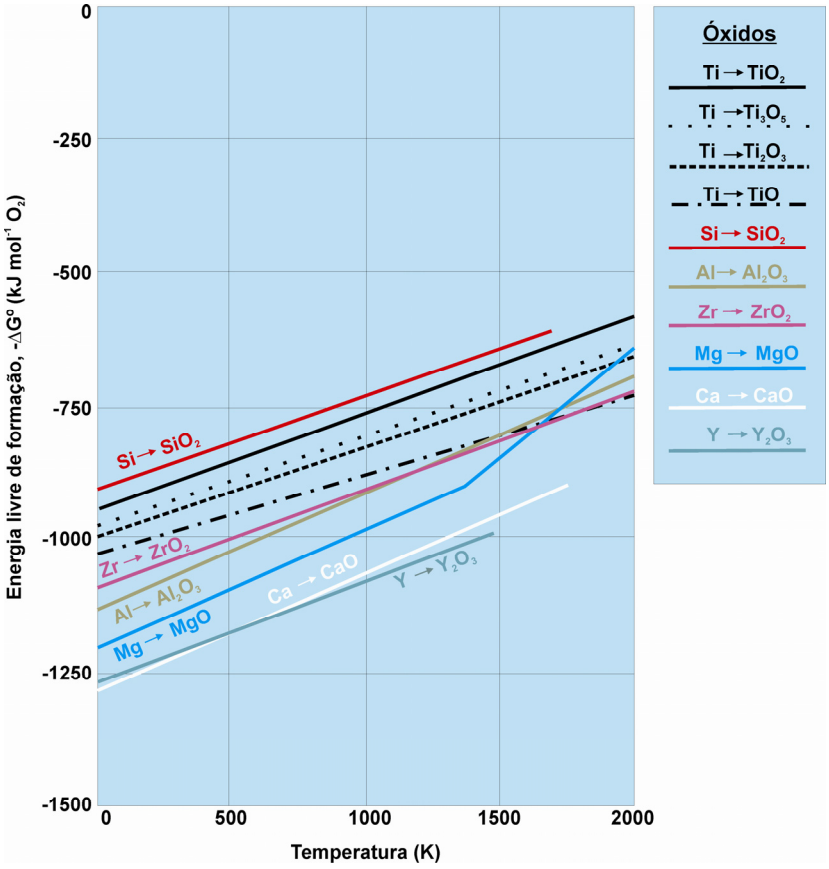


Figura 6.5 - Diagrama de Ellingham de alguns óxidos. (Adaptado de [UC, 2008])

Relativamente à análise do diagrama de Ellingham, devemos ter em atenção que a estabilidade de um óxido é tanto maior quanto mais abaixo no diagrama ele estiver. Assim sendo para verificar a compatibilidade entre um óxido e um elemento, devemos ter em consideração que a curva de energia livre do óxido deve estar sempre abaixo da curva de energia livre relativa aos óxidos do elemento em questão, caso contrário, o óxido pode ser reduzido pelo elemento em causa, [Barbosa, 2001].

Temperatura de fusão/amolecimento

A temperatura de fusão de compostos refractários é uma das principais propriedades a ter em conta num processo de selecção deste tipo. No entanto, existe outra propriedade associada que

importa ter em conta, a temperatura de *Tamman* ou temperatura de amolecimento. Esta temperatura corresponde aproximadamente a ¾ da temperatura de fusão do material cerâmico, e estabelece um limite acima do qual ocorrem diversos mecanismos que podem ser nefastos para a sanidade do componente refractário, nomeadamente, deformações permanentes, ruptura após aplicação de baixas solicitações, etc. Existem ainda propriedades que são marcadamente afectadas quando se ultrapassa a temperatura de amolecimento, nomeadamente a condutividade térmica e eléctrica e o calor específico, [Carniglia, Barna, 1992].

A Tabela 6.1 mostra a temperatura de fusão e amolecimento de alguns óxidos por ordem decrescente.

Tabela 6.1 - Temperatura de fusão e amolecimento de alguns óxidos.
(Fonte: [Carniglia, Barna, 1992; Feagin, 1986])

Óxido	**Temperatura de fusão (ºC)**	**Temperatura de amolecimento (ºC)**
Cálcia – CaO	2927	2195
Magnésia – MgO	2852	2139
Zircónia – ZrO_2	2715	2036
Ítria – Y_2O_3	2415	1811
Alumina – Al_2O_3	2054	1541
Sílica – SiO_2	1723	1292

Propriedades térmicas

Existem duas importantes propriedades térmicas na selecção de materiais para fabrico de cadinhos e carapaças cerâmicas: o coeficiente de expansão térmica e a condutibilidade térmica. A Tabela 6.2 apresenta os valores destas propriedades para diferentes óxidos. A correcta selecção dos materiais tendo em conta estas propriedades pode influenciar a resposta em trabalho de determinado componente refractário, nomeadamente no que diz respeito ao choque térmico ou até mesmo em relação à compatibilidade de diferentes materiais que compõem a carapaça ou cadinho cerâmico, como por exemplo o caso de carapaças ou cadinhos compostos por *facecoat* feito num material diferente do *backup*.

Disponibilidade/custo

Alguns óxidos embora possuam uma energia livre de formação bastante negativa e uma elevada refractariedade, têm outras características que inviabilizam a sua aplicação, nomeadamente, a radioactividade, a toxicidade, higroscopicidade (tornando os componentes esboroáveis) e o seu elevado custo. A Tabela 6.3 mostra os óxidos cujas características nocivas ou o custo inviabilizam a sua aplicação.

Tabela 6.2 - Coeficientes de expansão térmica e condutividade térmica de vários óxidos. (Fonte: [Goodfellow, 2007]

Óxido	**Coeficiente de expansão térmica (x $10^{-6}K^{-1}$) 20-1000ºC**	**Condutividade térmica (Wm^{-1} K^{-1}) 20ºC**
Zircónia estabilizada com ítria – ZrO_2 (Y_2O_3)	10	2,5
Ítria – Y_2O_3	8,1	8-12
Alumina – Al_2O_3	8,0	28-35
Sílica – SiO_2	0,5-0,75	1,2-1,4

Tabela 6.3 - Tabela de características de alguns óxidos que inviabilizam a sua aplicação. (Fonte: [Carniglia, Barna, 1992])

Óxidos	**Toxicidade**	**Radioactividade**	**Higroscopicidade**	**Custo**
BeO	X	-	-	X
ThO	-	X	-	X
UO_2	-	X	-	X
BaO	-	-	X	X
SrO	-	-	X	X
La_2O_3	-	-	-	X
CeO_2	-	-	-	X
HfO_2	-	-	-	X

6.2.5.1 Refractários

De acordo com os dados apresentados no ponto anterior, existem vários óxidos metálicos com elevado potencial para o fabrico do *facecoat* de cadinhos e carapaças cerâmicas, nomeadamente a ítria, a zircónia, a cálcia e a magnésia. A Tabela 6.4 apresenta-nos uma síntese das propriedades anteriormente referidas.

Alumina

De entre os óxidos referidos na Tabela 6.4, a alumina apesar de apresentar uma energia livre de formação muito negativa, possui uma temperatura de amolecimento inferior à temperatura de fusão da liga Ti6Al4V, praticamente inviabilizando a sua utilização como material para *facecoat*. No entanto este parece ser um material interessante para ser utilizado como *backup*, quer pela sua proximidade com a ítria no que diz respeito ao coeficiente de expansão térmico, quer pelo seu custo reduzido.

Tabela 6.4 - Síntese das principais propriedades de alguns óxidos.
(Fonte: [Goodfellow, 2007; Carniglia, Barna, 1992])

Óxidos	Energia livre de formação, -ΔGº a 1000K (kJ mol^{-1} O_2)	Temperatura de amolecimento (ºC)	Coeficiente de expansão térmica (x $10^{-6}K^{-1}$) 20-1000ºC	Condutividade térmica ($Wm^{-1}K^{-1}$) 20ºC
Y_2O_3	1079,1	1811	8,1	8 -12
ZrO_2	895,1	2036	10 (ZrO2 / 6% CaO)	2,5(ZrO2 / 6% CaO)
CaO	1069,4	2195	-	-
MgO	997,2	2139	-	-
Al_2O_3	906,6	1541	8,0	28 – 35

Cálcia

Relativamente à cálcia, quer a sua energia livre de formação (-1069,4 kJ mol^{-1} de O_2), quer a sua temperatura de amolecimento (2195ºC) tornam este material como um forte candidato a ser utilizado no fabrico de *facecoat* para carapaças cerâmicas. No entanto, o facto de ser altamente higroscópico, torna-o difícil de utilizar em aplicações industriais sendo necessário o recurso a técnicas de vácuo durante o seu processamento, [Barbosa, 2001].

Magnésia

Tal como a cálcia, a magnésia apresenta valores de energia livre de formação interessantes (-997,2 kJ mol^{-1} de O_2), bem como uma temperatura de amolecimento bastante elevada (2139ºC). No entanto, existem vários estudos, nomeadamente feitos por Sato, [Barbosa, 2001], que indicam um fraco comportamento face ao choque térmico resultando numa frequente destruição do cadinho por fractura e também uma elevada penetração de metal na parede do cadinho.

Zircónia

A zircónia, dado o valor de energia livre de formação (-895,1 kJ mol^{-1} de O_2) que possui, a par duma elevada temperatura de amolecimento (2036ºC), surge com um dos mais fortes candidatos a material de *facecoat* para carapaças cerâmicas.

O potencial da zircónia pura como refractário é no entanto dificultado pelo facto desta sofrer um conjunto de transformações, desde a sua forma monoclínica à temperatura ambiente, tornando-se tetragonal a 1170ºC e, finalmente cúbica acima dos 2300ºC. A transformação de monoclínica para tetragonal é acompanhada por uma contracção volumétrica de cerca de 9% que pode levar à ruptura das carapaças cerâmicas, [Barbosa, 2001].

Este comportamento pode ser controlado através da adição (em quantidades que variam entre 5 e 15%) de elementos estabilizadores como a cálcia, a magnésia e a ítria, reduzindo significativamente a variação volumétrica que ocorre durante a transformação monoclínica/tetragonal. Desta forma, é possível usar zircónia parcial ou totalmente estabilizada, [Barbosa, 2001].

Ítria

Tal como se pode verificar pela análise dos dados apresentados na Tabela 6.5, a ítria é sem dúvida o material mais promissor para o fabrico de carapaças cerâmicas. O facto de possuir um valor de energia livre de formação muito negativo (-1079,1 kJ mol^{-1} de O_2), torna-a o material quimicamente mais inerte relativamente ao titânio, a par de uma temperatura de amolecimento (1811ºC) superior à temperatura de fusão da liga Ti6Al4V.

Estudos realizados por diversos investigadores descrevem a ítria como sendo o óxido que permite obter os melhores resultados, nomeadamente, [Barbosa, 2001]:

- Reduzida extensão de *α-case*;
- Baixos valores de teores de oxigénio;
- Reduzida incorporação de ítria nos fundidos.

No entanto, a construção de cadinhos integralmente em ítria acarreta problemas de fragilidade por choque térmico e torna extremamente dispendioso o seu processo de fabrico, [Barbosa, 2001]. Estes factores poderiam à partida inviabilizar qualquer tentativa de fabrico de carapaças cerâmicas com este material, contudo, desenvolveram-se metodologias que permitem desenvolver carapaças com uma camada de contacto à base de ítria com cerca de duas camadas, sendo as restantes camadas que constituem a carapaça feitas à base de outro material menos dispendioso e com maior resistência ao choque térmico. Existe também a possibilidade de desenvolver a camada de *facecoat* em ítria sobre um cadinho pré existente, [Barbosa, 2001].

6.2.5.2 Ligantes

Na fundição de precisão por cera perdida utilizam-se essencialmente ligantes à base de sílica coloidal. No entanto, após análise do diagrama de Ellingham apresentado na Figura 6.5, é possível verificar que é previsível a existência de reacção entre a sílica e os óxidos de titânio, dada a elevada estabilidade destes.

Desta forma, e após inúmeras tentativas de diversos investigadores com o objectivo de desenvolverem carapaças cerâmicas com valores reduzidos de extensão de *α-case* (na obtenção de fundidos em liga Ti6Al4V), surgiram na década de 80 os melhores resultados recorrendo a ligantes como a zircónia e a ítria coloidal, [Barbosa, 2001]. Estes trabalhos resultaram na obtenção de fundidos com valores de extensão de *α-case* que variaram entre 2,5 e 180μm, no entanto foi igualmente referida a dificuldade em obter um processo de moldação consistente devido à elevada instabilidade destes ligante provocando a rápida gelificação das barbotinas.

Foram igualmente referenciados por Calvert bons resultados a partir de sistemas de zircónia coloidal em combinação com zircónia estabilizada com CaO em que os valores de extensão de *α-case* variaram entre os 25 e os 75μm. Tal como Feagin, também Calvert teve problemas em estabilizar as barbotinas, tendo ainda referido problemas de destruição de moldações cerâmicas durante o processamento térmico, [Barbosa, 2001].

Tendo em conta que, tal como referimos anteriormente, a ítria e a zircónia estabilizada parecem ser os mais fortes candidatos a materiais refractários para fabrico do *facecoat* das carapaças cerâmicas, então devem utilizar-se ligantes que constituam um sistema ligante/refractário adequado sob o ponto de vista de evitar possíveis deformações ou ruptura das carapaças cerâmicas. Assim sendo, a ítria coloidal e a zircónia coloidal apresentam-se como fortes candidatas a serem utilizadas como ligantes nestes sistemas, embora não seja prudente colocar de lado outras alternativas, tais como a sílica coloidal. Para isso será necessário desenvolver esforços no que diz respeito ao desenvolvimento de barbotinas estáveis e métodos de fabrico de carapaças cerâmicas que minimizem os efeitos nefastos de algumas propriedades destes materiais que à primeira vista não são os mais adequadas.

6.2.6. Estabilização de barbotinas

Nos sistemas coloidais a colisão entre as partículas é algo que ocorre frequentemente. No entanto, quando tal acontece desencadeia-se uma interacção entre ambas que importa ser conhecida para um melhor entendimento da estabilidade deste tipo de sistemas.

Existem basicamente dois tipos de interacção entre partículas: atracção ou repulsão. Quando as forças de atracão dominam, as partículas vão aderir entre elas até à coalescência de toda a dispersão. Por outro lado, enquanto as forças de repulsão prevalecerem, a suspensão permanecerá estável, [Shi, 2002].

A primeira causa de atracão das partículas coloidais é a acção das forças de Van Der Waals. Ou seja, uma dispersão será considerada estável quando as forças de repulsão forem suficientemente elevadas para contrariarem as forças de Van Der Waals. A estabilidade pode ser obtida da forma apresentada na Figura 6.6.

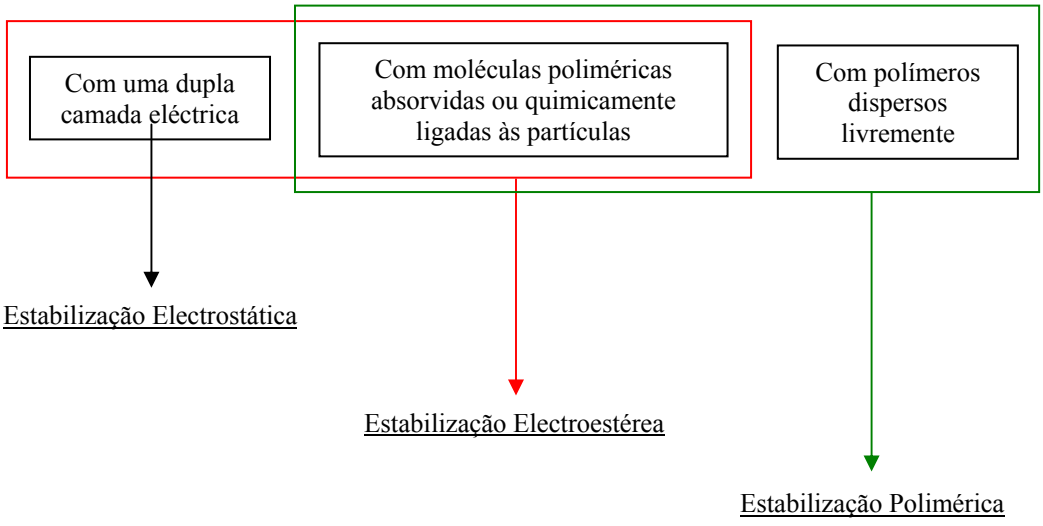


Figura 6.6 - Métodos de estabilização de barbotinas.

A combinação dos dois primeiros mecanismos de estabilização leva à estabilização electroestérica, enquanto que a combinação dos dois últimos mecanismos é realizada pela adição de

polímeros sendo normalmente designada por estabilização polimérica, [Shi, 2002].

Estabilização Electrostática

Para melhor entender o mecanismo de estabilização electrostática, importa conhecer o modelo da dupla camada. Este modelo, apresentado na Figura 6.7, serve para visualizar a atmosfera iónica na proximidade do colóide carregado e para explicar como actuam as forças eléctricas de repulsão. A metade esquerda da figura mostra a variação da carga em redor do colóide, enquanto a metade direita mostra a distribuição de iões positivos e negativos em redor do colóide carregado.

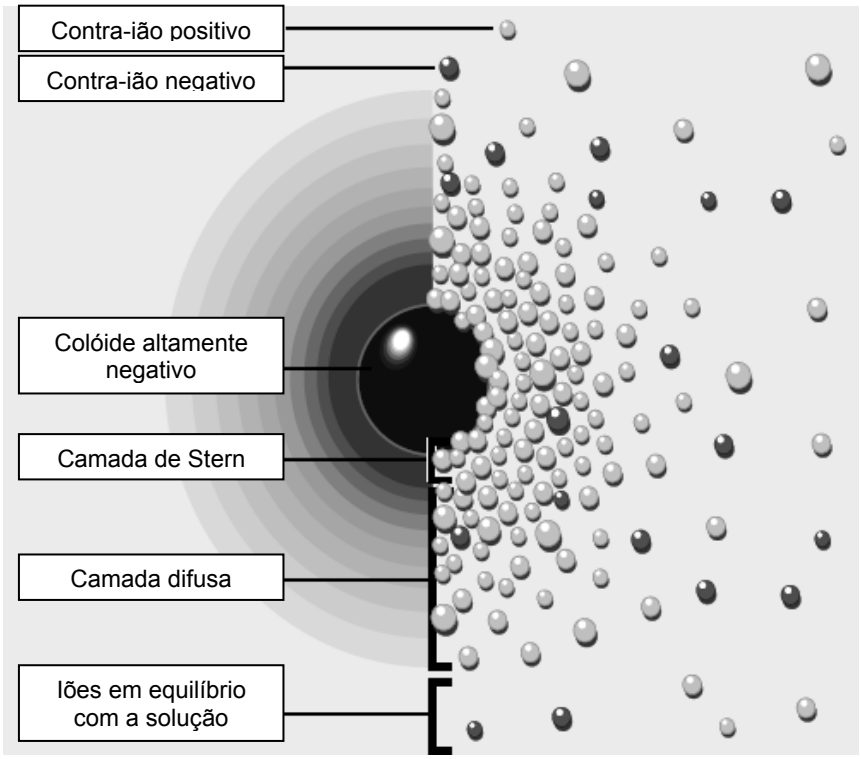


Figura 6.7 - Modelo da dupla camada eléctrica. (Fonte: [Zeta-Meter])

Inicialmente, a atracão do colóide negativo faz com que alguns iões positivos formem uma camada em redor do colóide. Esta camada de contra-iões é designada por *Camada de Stern*. Existem ainda outros iões positivos que são igualmente atraídos pelo colóide negativo, no entanto estes são agora repelidos pela camada de Stern. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma "camada difusa" de contra-iões, sendo esta que garante a estabilidade do sistema, [Shi, 2002; Zeta-Meter].

O colóide negativo e a sua atmosfera carregada positivamente produzem um potencial eléctrico relativo à solução. Este apresenta um valor máximo na superfície, diminuindo gradualmente com a distância, aproximando-se de zero fora da capa difusa. Tendo em conta que não é possível medir os valores da carga na superfície e o seu potencial, recorre-se à medição num ponto que corresponde ao potencial onde se unem a camada difusa e a de Stern. O potencial neste ponto é designado por "potencial zeta". A medição do potencial zeta pode ser uma maneira efectiva de controlar o comportamento da dispersão coloidal, [Shi, 2002; Zeta-

Meter].

Uma grande vantagem da estabilização deste tipo de suspensões é a sua grande sensibilidade em relação à força iónica da dispersão e ao seu pH. Por outro lado, este mecanismo de estabilização é ainda um dos mais usados devido à sua simplicidade e custo reduzido.

Estabilização Polimérica

A estabilização polimérica é um termo genérico para descrever todos os aspectos da estabilização de partículas coloidais por moléculas poliméricas orgânicas. A estabilização polimérica é nos dias de hoje usada em diversas áreas de actividade, que vão desde as tintas, colas, detergentes, etc., [Rahaman, 1995].

A estabilização polimérica pode ser obtida por duas vias, [Rahaman, 1995]:

- Estabilização estérea: a mais comum das duas e em que a estabilidade é garantida pela adsorção de moléculas poliméricas na superfície das partículas coloidais. Estas moléculas são normalmente constituídas por duas partes: uma que normalmente actua como âncora na partícula e outra que é solúvel no líquido. O papel da parte âncora é prevenir a desadsorção do polímero quando sob o efeito de esforços de corte resultantes da aproximação de outra partícula. A outra parte da molécula actua como um conjunto de cadeias que produzem a repulsão entre as partículas;

- Estabilização por depleção: é obtida pela incorporação de moléculas poliméricas dispersas livremente na suspensão.

A Figura 6.8 mostra um esquema de estabilização estérea e outro de estabilização por depleção.

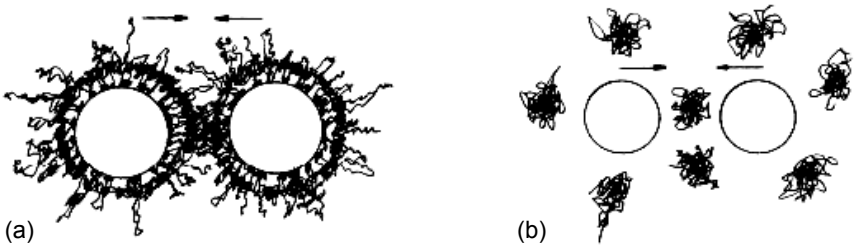


Figura 6.8 - (a) Esquema de estabilização estérea; (b) Esquema de estabilização por depleção (

A estabilização electrostática e estérea podem ainda ser combinadas dando origem a um tipo de estabilização designado por electroestérea. A origem da componente electrostática pode ser uma carga eléctrica na superfície da partícula e/ou cargas eléctricas associadas ao polímero ligado à superfície (por exemplo, um polielectrólito). É igualmente possível ter combinações de estabilização por depleção com estabilização estérea e/ou electrostática. A combinação da estabilização por depleção e estérea é comum quando existem grandes concentrações de polímeros livres na dispersão, [Shi, 2002]. A Figura 6.9 mostra dois exemplos de estabilização electrostérica.

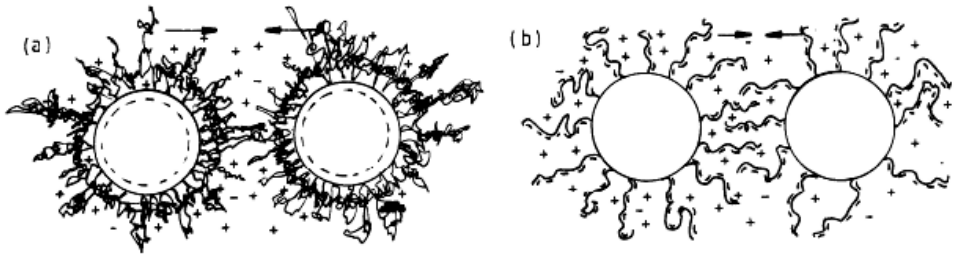


Figura 6.9 - Esquemas de estabilização electrostérica. (a) Partículas carregadas electricamente ligadas com polímeros sem carga eléctrica; (b) Polielectrólitos ligados a partículas sem carga eléctrica.

6.2.6.1 Envelhecimento das barbotinas

Devido à própria natureza do processo de fabrico de carapaças cerâmicas, as barbotinas passam obrigatoriamente por um processo de envelhecimento. À medida que tal acontece, vão perdendo as suas principais características, tornando-se ineficazes, comprometendo a qualidade das carapaças cerâmicas, [Frye, Yasrebi, 2001].

Uma das razões pelas quais as barbotinas envelhecem é a interacção entre os diferentes componentes da barbotina que causam ao longo do tempo o seu envelhecimento. O grau de interacção entre os diferentes componentes duma barbotina aquosa (por exemplo, à base de sílica coloidal) difere duma barbotina para outra. Este mecanismo de envelhecimento, deve-se à dissolução dos iões catiónicos polivalentes dos óxidos e consequente adsorção destes iões na superfície das partículas de sílica coloidal (carregadas negativamente), neutralizando a sua carga superficial de acordo com a seguinte equação:

$$MO^{-}_{(superfície)} + M^{+}_{(solução)} \rightarrow MOM_{(superfície)} \qquad (6\text{-}13)$$

Este processo de envelhecimento pode também ser estimado a partir do conhecimento prévio do diagrama que nos dá a taxa de dissolução dos óxidos usados como farinhas em função do pH. O exemplo da Figura 6.10 compara a dissolução da ítria, da magnésia e da alumina.

Da análise da Figura 6.10 verifica-se que a um pH de 10,5 a dissolução da alumina é muito menor que a dissolução da ítria. Por outro lado, a magnésia é o óxido que apresenta maior taxa de dissolução para o mesmo valor de pH. Um método para aumentar a vida útil duma barbotina passa por evitar a preparação de barbotinas a valores demasiado baixos de pH. Assim pode-se concluir que à medida que o pH aumenta, a concentração de iões dissolvidos decresce, diminuindo também a tendência para a gelificação da barbotina, [Frye, Yasrebi, 2001].

Para além deste mecanismo de envelhecimento, existe ainda outro factor que pode contribuir para a ocorrência de envelhecimento da barbotina, e que está relacionado com o facto dos ligantes como a sílica coloidal serem quimicamente reactivos. Enquanto permanecem em suspensão na barbotina, a possibilidade de contacto directo entre as superfícies das partículas de sílica coloidal é baixa devido à dupla camada difusa em torno de cada partícula. No entanto, quando estas partículas secam, as suas superfícies entram em contacto provocando a adesão entre elas. Esta ligação entre as partículas devido à secagem pode ocorrer em diversas etapas

do processo de fabrico de carapaças cerâmicas, nomeadamente nas situações em que se promove a formação de uma interface barbotina/ar que fomenta a evaporação da água da superfície das partículas. Um exemplo típico ocorre quando um cacho é mergulhado na barbotina e posteriormente se aguarda que o excesso de barbotina escorra novamente para dentro das tinas. À medida que a barbotina escorre, uma grande área superficial das partículas da barbotina é exposta ao ar iniciando a ligação entre elas, promovendo o envelhecimento da barbotina, [Frye, Yasrebi, 2001].

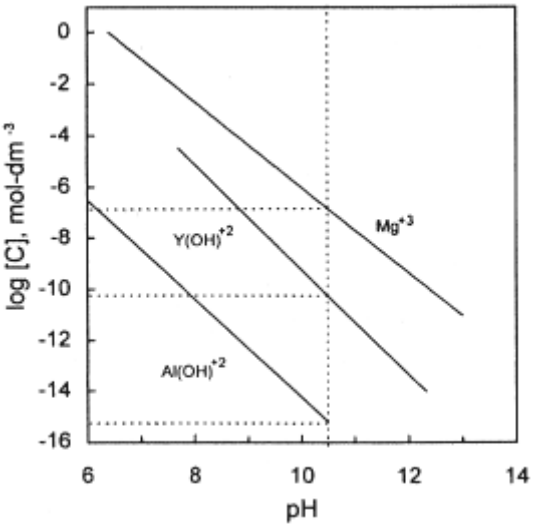


Figura 6.10 - Relação entre a taxa de dissolução em função do pH, em que C é a concentração molar. (Fonte: [Frye, Yasrebi, 2001])

6.3 Processos de fusão

Neste ponto abordam-se fundamentalmente os processos de fusão e vazamento de ligas de titânio, já que estas apresentam maiores dificuldades em relação às outras ligas metálicas abordadas (aços inoxidáveis austeníticos e ligas de CoCr). Esses processos e metodologias devem contemplar, nomeadamente, os seguintes aspectos, [Barbosa, 2001]:

- Necessidade de efectuar a fusão em vácuo ou com atmosfera de gás inerte devido à elevada reactividade das ligas titânio líquido com o oxigénio e o azoto;

- Devido à elevada reactividade das ligas de titânio líquido com a maior parte dos refractários, é fundamental a selecção de processos que minimizem o contacto físico entre o metal fundido e o cadinho, bem como recorrer à utilização destes fabricados em refractários inertes face à liga a fundir.

A selecção dos diferentes processos de fusão de ligas de titânio deve ter em consideração diversos factores, nomeadamente, a composição da liga, a geometria e dimensão da peça a obter, custo e as condições operatórias, [Sung, Kim, 2007].

A Tabela 6.5 apresenta uma listagem dos principais processos de fusão de ligas de titânio em

função do tipo de fusa, sendo cada um desses processos abordadado nas secções seguintes.

Tabela 6.5 - Principais processos de fusão de ligas de titânio. (Fonte: [Sung, Kim, 2007])

<table>
<tr><th colspan="2">Tipo de forno</th><th>Tipo de cadinho</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Forno de fusão por arco eléctrico</td><td>Eléctrodo consumível</td><td rowspan="3">Cadinho de cobre refrigerado a água</td></tr>
<tr><td>Eléctrodo permanente</td></tr>
<tr><td colspan="2">Forno de fusão por feixe de electrões</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Forno eléctrico de fusão por indução</td><td>Cadinho cerâmico</td></tr>
</table>

6.3.1. Forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado a água

Breve descrição do processo

Este processo baseia-se na fusão contínua de um eléctrodo consumível (com composição idêntica à da liga final que se pretende) numa câmara de vácuo com atmosfera controlada (atmosfera de gás inerte). A fusão dá-se quando um potente arco de corrente contínua é criado entre o eléctrodo e um cadinho de cobre arrefecido a água. O calor do arco funde o eléctrodo depositando-se no cadinho de cobre, que ao arrefecer o metal, forma uma carapaça metálica sólida na parede interior do cadinho impedindo o contacto entre este e o metal líquido que vai sendo fundido, [Sung, Kim, 2007; Barbosa, 2001].

A Figura 6.11 mostra uma representação esquemática de um forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado a água.

Vantagens, [Barbosa, 2001]

- Formação de uma película de metal sólido na superfície interior do cadinho que impede o contacto deste com o metal líquido;
- Apresenta normalmente fundidos com baixo grau de contaminação.

Desvantagens, [Sung, Kim, 2007; Barbosa, 2001]

- Impossibilidade de desenvolver novas ligas, ou fazer adições às ligas que constituem o eléctrodo;
- Dificuldade em obter sobreaquecimento da liga devido à utilização de cadinho de cobre;
- Dificuldade de obter fundidos com a forma pretendida devido à limitação da temperatura de fusão;

- Dificuldade de controlo da potência;
- A possibilidade de descontrolo do arco eléctrico e perfuração do cadinho torna este processo perigoso devido à proximidade do metal líquido;
- Necessidade de posterior tratamento das peças por HIP para minimizar porosidades;
- Custo elevado do produto final.

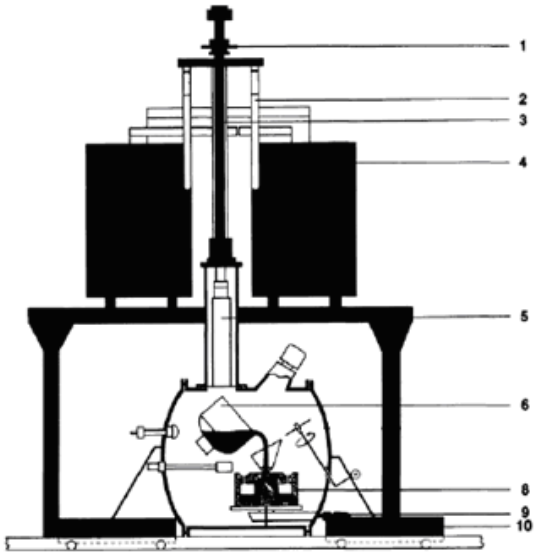


Figura 6.11 - Esquema de forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo consumível e cadinho de cobre refrigerado a água. 1 - Sistema de retracção; 2 - Cabos eléctricos; 3 - Alimentador do eléctrodo; 4 - Unidades de potência; 5 - Eléctrodo consumível; 6 - Cadinho de cobre refrigerado; 8 - Moldação; 9 - Sistema de centrifuçação; 10 - Carris de movimentação da câmara. (Fonte: [ASM, 1988])

6.3.2. Forno de fusão por arco eléctrico com eléctrodo permanente e cadinho de cobre refrigerado a água

Breve descrição do processo

Este processo é em grande parte semelhante ao descrito anteriormente, no entanto este utiliza um eléctrodo permanente, normalmente de grafite, cobre ou de uma liga de tungsténio. Neste processo a carga a fundir é colocada dentro de um cadinho de cobre refrigerado a água, e em que ao iniciar-se a fusão, é igualmente criada uma carapaça sólida de metal que impede o contacto do cadinho com o metal que entretanto continua a fundir. Tal como no processo anterior também neste, a fusão é desencadeada numa câmara de vácuo com atmosfera controlada, [Barbosa, 2001].

Vantagens, [Barbosa, 2001]

- Formação de uma película de metal sólido na superfície interior do cadinho que impede o contacto deste com o metal líquido;

- Possibilidade de misturar diferentes elementos na carga;
- Possibilidade de utilização de retornos;
- Possibilidade de obter algum sobreaquecimento.

Desvantagens, [Barbosa, 2001]

- A possibilidade de descontrolo do arco eléctrico e perfuração do cadinho torna este processo perigoso devido à proximidade do metal líquido;
- A fusão localizada dos diversos constituintes da carga origina alguma heterogeneidade do metal obtido devido à falta de agitação do banho líquido;
- Processo limitado à obtenção de fundidos de pequena dimensão.

6.3.3. Forno de fusão por feixe de electrões e cadinho de cobre refrigerado a água

Breve descrição do processo

As tecnologias de fundição baseadas na fusão por meio de um feixe de electrões em cadinhos de cobre refrigerados a água têm sido usadas para a produção de peças em ligas de titânio, fabrico de monocristais, etc. Com este processo é possível o sobreaquecimento do metal imediatamente antes e durante o vazamento, aumentando desta forma a fluidez deste. As principais características deste processo são o controlo da temperatura e velocidade do processo, diversificação das ligas quer seja a partir de sucata ou de eléctrodos consumíveis, sendo um processo económico quando se trata de fundir grandes quantidades com o mesmo peso e dimensão. A Figura 6.12 apresenta um esquema do procedimento habitualmente usado na fusão de ligas de titânio a partir de sucata ou de eléctrodos consumíveis.

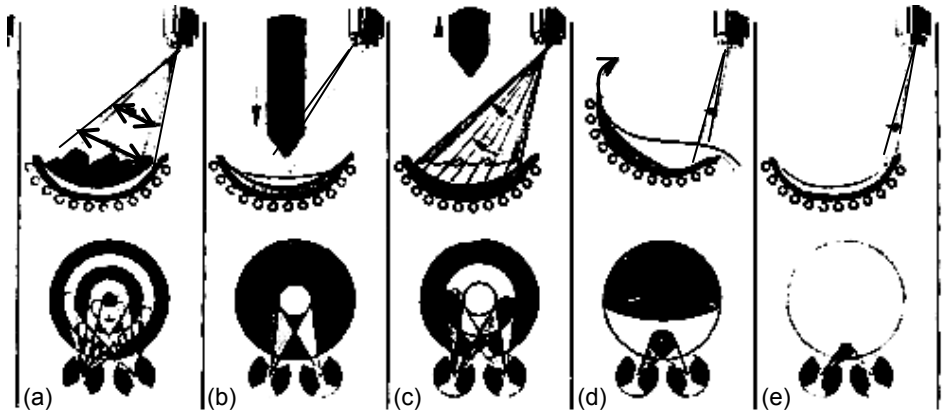


Figura 6.12 - Esquema do procedimento usado na fusão por feixe de electrões e vazamento de ligas de titânio. (a) fusão da sucata com dois feixes movimentando-se em círculos (500kW, 7 minutos); (b) fusão do eléctrodo consumível com dois feixes localizados (500kW, 6 minutos); (c) sobreaquecimento do banho com dois feixes de electrões movimentando-se em círculos (500kW, 3 minutos); (d) sobreaquecimento do fluxo de metal durante o vazamento com dois feixes localizados (500kW, 10 segundos); (e) limpeza do bico de vazamento com dois feixes de fraca potência. (Fonte: [ASM, 1988])

Vantagens

- Económico e competitivo para a produção em larga escala;
- Possibilidade de fundir sucata ou eléctrodos consumíveis;
- Sobreaquecimento do banho de metal antes e durante o vazamento do metal fundido;
- Automatização do processo permite uma elevada reprodutibilidade.

Desvantagens

- Dispendioso quando se trata de pequenas séries;
- Porosidade nos fundidos que obriga a posterior tratamento por HIP;
- Quando se efectua o sobreaquecimento do banho, este é mais sentido na zona de incidência dos feixes, pelo que é normal existirem gradientes de temperatura à medida que se aproxima da periferia;
- Dificuldade em controlar alguns elementos de liga (Al, Sn - estanho e Cr, por exemplo) devido às suas elevadas pressões de evaporação.

6.3.4. Forno eléctrico de fusão por indução e cadinho de cobre refrigerado a água

Breve descrição do processo

Ao contrário dos casos anteriores, em que o sobreaquecimento do metal líquido é muito baixo ou quase inexistente, este processo, mesmo utilizando um cadinho de cobre refrigerado a água, consegue um sobreaquecimento superior bem como uma maior homogeneidade da liga. Isto deve-se ao facto da energia não ser localizada numa determinada região, mas sim em todo o volume do líquido. Para além disso, o campo magnético provoca uma agitação no banho que facilita a homogeneização dos componentes da carga de fusão. Tal como nos processos anteriores, a fusão é feita numa câmara com ambiente controlado tal como se pode ver na Figura 6.13.

Vantagens

- Boa homogeneização da liga;
- Ciclos de processamento mais rápido;
- Custo de matéria-prima mais reduzidos, permitindo a utilização de sucata;
- Possibilidade de adicionar elementos de liga ao banho;
- Possibilidade de sobreaquecimento do banho de metal;

- Reduzida contaminação da liga.

Desvantagens

- Elevado custo do equipamento;
- Baixo rendimento energético (cerca de 30%) devido à elevada potência absorvida pelo cadinho;
- Tamanho do cadinho limita as cargas de fusão.

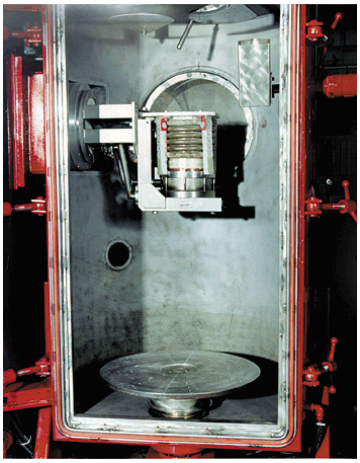


Figura 6.13 - Câmara de vazamento com um sistema de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado a água. (Fonte: Consarc Corporation)

6.3.5. Forno eléctrico de fusão por indução e cadinho cerâmico

Breve descrição do processo

A fusão em fornos de indução equipados com cadinhos cerâmicos é actualmente uma das melhores alternativas aos processos descritos anteriormente.

Actualmente o grande desafio que se impõe a esta tecnologia é a procura de materiais inertes para o fabrico dos cadinhos cerâmicos.

Vantagens

- Baixo custo do equipamento;
- Necessidade de pouco espaço físico para a instalação do equipamento;
- Facilidade de controlo da temperatura;
- Facilidade de obtenção de sobreaquecimento;

- Maior simplicidade de operações;
- Diversidade de ligas possíveis de fundir.

Desvantagens

- Dificuldade de fabrico de cadinhos inertes perante ligas reactivas como as de titânio.

Para além dos processos aqui referidos, existem outros passíveis de serem utilizados na fundição de ligas de titânio, entre eles destaca-se o processo de fusão por plasma. No entanto, este processo acarreta elevados custos de investimento e operação. Actualmente, a utilização desta tecnologia está vocacionada para o fabrico de lingotes em ligas de titânio ou outras, [ASM, 1988].

2ª PARTE: TRABALHO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 7

SELECÇÃO DE PARTES PARA PRODUÇÃO DE PRÓTESES UTILIZANDO TÉCNICAS DE CAD 3D

O crânio que servirá de modelo para o desenvolvimento das próteses à medida foi gentilmente cedido pela empresa *Medmat Innovation* para divulgação científica no INEGI.

Numa abordagem puramente académica e fundamentalmente com o objectivo de adquirir alguns conhecimentos na manipulação de *softwares* de biomodelação, iniciou-se o processo de selecção das áreas que necessitam de próteses para se realizar a reconstrução maxilofacial do modelo em causa.

Como já se referiu, a metodologia usada na abordagem a este tipo de problemas terá de ser sempre implementada através do recurso a equipas multidisciplinares de profissionais de diversas áreas tais como a medicina, engenharia, entre outras. Assim, e tendo em conta que o objectivo deste trabalho se centra essencialmente no desenvolvimento de um processo de obtenção de carapaças cerâmicas inertes para vazamento de ligas biocompatíveis (com especial relevância para o vazamento de ligas de titânio), houve a preocupação de apenas modelar próteses que teoricamente corrigissem os defeitos do modelo em causa garantindo uma perfeita adaptação e fixação ao osso saudável e que também possibilitassem a aquisição de conhecimento em etapas posteriores, tais como o enchimento de peças de paredes finas.

Em todas as fases de modelação do crânio recorreu-se a versões de demonstração de *softwares* da empresa *Materialise*, nomeadamente o *MIMICS*, o *3-Matic* e o *Magics*.

Apesar do ficheiro do crânio em estudo já ter sido fornecido ao INEGI pela *Medmat Innovation* no formato STL, houve a possibilidade de testar o *software MIMICS* com imagens de outro crânio que o INEGI já possuía para estudo (pertencente ao Laboratório de Óptica e Mecânica Experimental do INEGI), o qual submeteram à tecnologia de TAC existente no laboratório *GAER* para obter as imagens bidimensionais correspondentes a cada secção do crânio (Figura 7.1). A utilização deste *software* destina-se a transformar imagens obtidas a partir de sistemas de aquisição de imagem tais como TAC ou RMN, em ficheiros CAD 3D possibilitando a execução de um conjunto de procedimentos de uma forma mais célere, tais como a detecção e identificação de anomalias existentes, planeamento cirúrgico entre outros.

Voltando ao modelo em causa e partindo do ficheiro tridimensional (em STL) fornecido pela *Medmat Innovation* utilizou-se a seguinte metodologia para o desenvolvimento das próteses baseada nas seguintes etapas:

- Avaliação do modelo tridimensional e identificação das zonas danificadas do crânio;
- Definição de um plano de simetria do crânio;

- Selecção das partes saudáveis do crânio para cópia em espelho para as zonas danificadas do crânio;
- Cópia em espelho das partes saudáveis, de forma a obter pré-formas das futuras próteses;
- Subtracção das zonas de intersecção (excesso de material) entre o osso já existente e as futuras próteses;
- Modelação das futuras próteses:
  - ♦ Obtenção de paredes finas uniformes;
  - ♦ Suavização de arestas vivas;
  - ♦ Definição das zonas de fixação ao osso saudável.

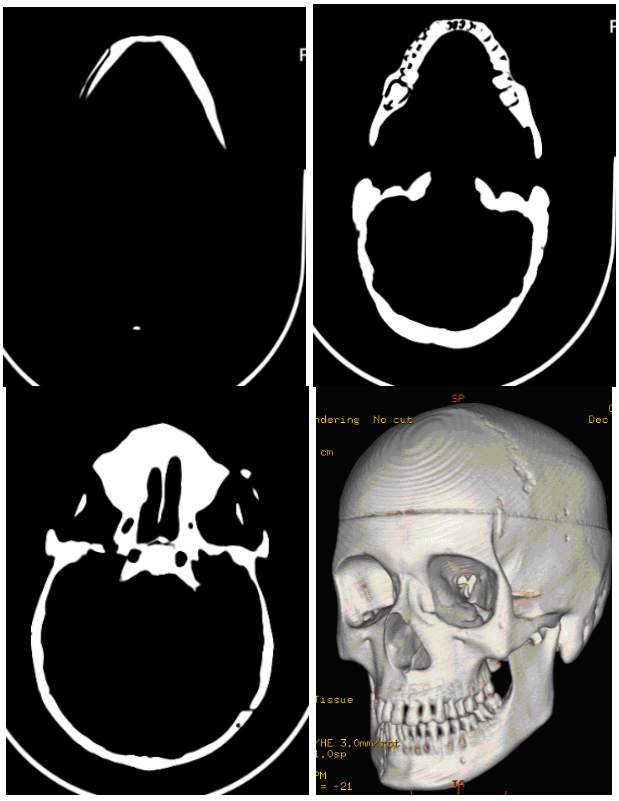


Figura 7.1 - Tomografia axial computorizada de um crânio existente no INEGI.

Avaliação do modelo tridimensional e identificação das zonas danificadas do crânio

Tal como referido anteriormente, esta etapa, bem como toda a metodologia deveria ser realizada através de uma equipa multidisciplinar, no entanto, tendo em conta os objectivos propostos para este trabalho, apenas se desenvolveram próteses interessantes sob o ponto de vista de prossecução do restante trabalho inerente ao processo de fundição de precisão.

Nesta perspectiva, identificaram-se duas zonas que necessitam de intervenção ao nível da reconstrução maxilofacial (Figura 7.2). É evidente a destruição de cerca de metade da mandí-

bula do lado esquerdo da face com perda da função de mastigação, e também a zona óssea sob o olho esquerdo da face que por sua vez torna difícil a sustentação do olho na sua cavidade ocular.

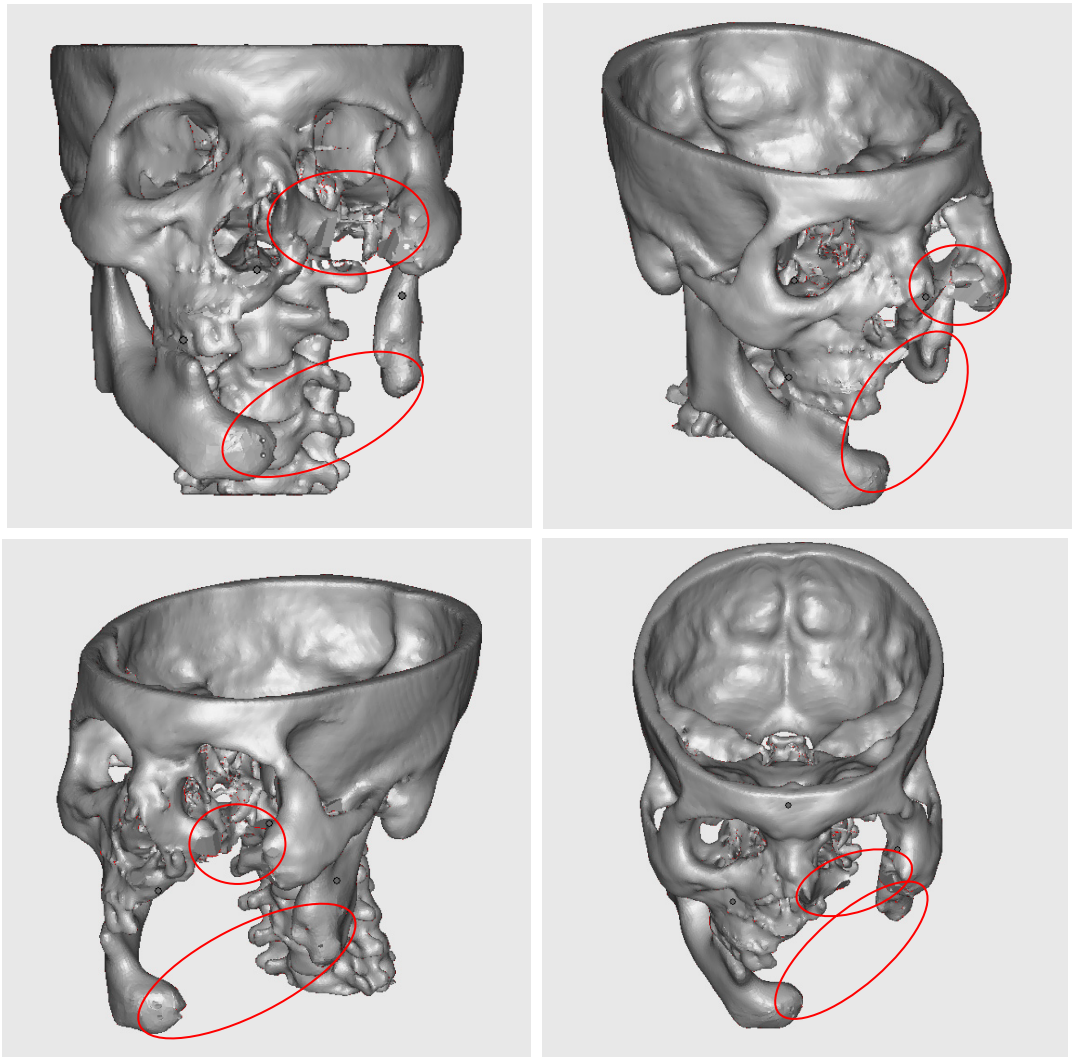


Figura 7.2 - Identificação das zonas danificadas do crânio

Definição de um plano de simetria do crânio

Como se trata de um defeito unilateral, que não atravessa o plano de simetria do crânio, a reconstrução virtual do implante pode basear-se em técnicas de espelho de imagem.

Assim sendo, e com recurso ao *software* de modelação *3-Matic*, definiu-se um plano de simetria (Figura 7.3) do crânio de modo a permitir seleccionar na zona saudável deste, as partes que são necessárias copiar em espelho (definido pelo plano de simetria) para a zona lesada de forma a obter-se próteses com a maior precisão possível e feitas à medida do paciente.

Selecção das partes sãs do crânio para cópia em espelho para as zonas danificadas do crânio

Foi realizada a definição dos contornos aproximados (Figura 7.4) das zonas saudáveis para copiar para a zona danificada. Estes contornos são definidos por excesso para *a posteriori*

serem subtraídas as partes em excesso.

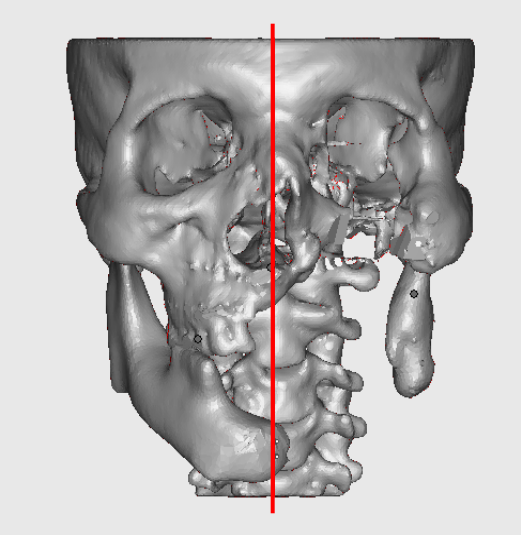


Figura 7.3 - Definição do plano de simetria do crânio

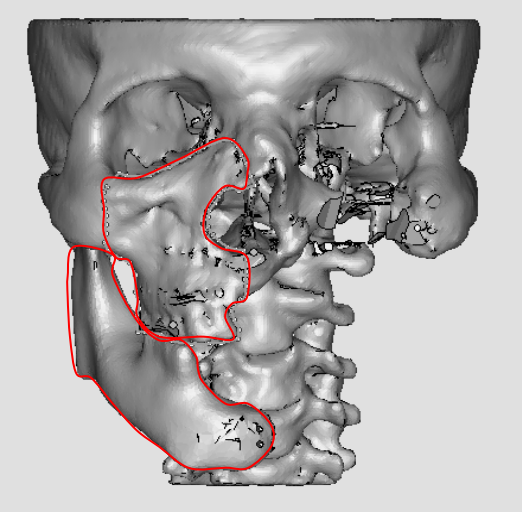


Figura 7.4 - Definição dos contornos a copiar.

Cópia em espelho das partes sãs, de modo a obter pré-formas das futuras próteses

Nesta etapa copiam-se em espelho as partes saudáveis, sobrepondo-as nas zonas defeituosas de modo a obtermos uma simetria perfeita (Figura 7.5). Caso a simetria não seja perfeita, isto significa que o plano definido anteriormente para funcionar como espelho foi mal definido, tendo este de ser reposicionado. Nesta fase da modelação já é possível visualizar o resultado que se espera obter após a aplicação das próteses no paciente.

Subtracção das zonas de intersecção (excesso de material) entre o osso já existente e as futuras próteses

Após a sobreposição das partes copiadas, existem zonas de intersecção que têm de ser identificadas e removidas para se garantir uma montagem perfeita no osso saudável. Esta é uma

operação extremamente simples desde que o posicionamento das partes esteja correctamente definido.

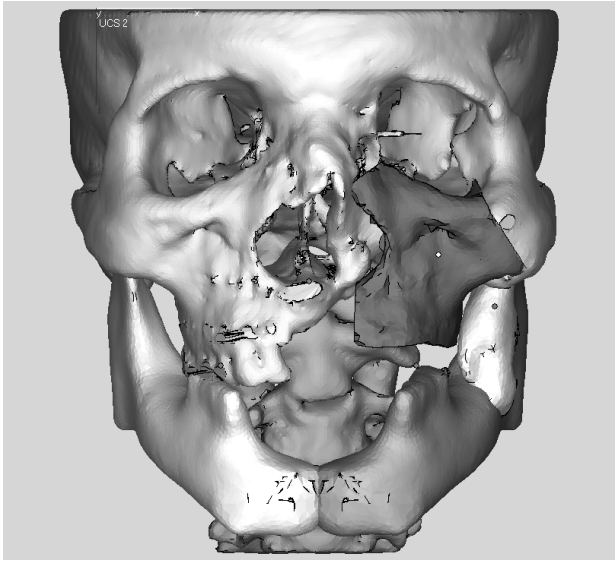


Figura 7.5 - Cópia das zonas saudáveis para a zona danificada.

Modelação das futuras próteses

Após a obtenção da geometria correspondente à prótese, realizou-se um trabalho de modelação com o objectivo de lhe conferir uma espessura constante com cerca de 2mm, e com a preocupação de suavizar esquinas de modo a minimizar as concentrações de tensões. Nesta fase realizou-se também o desenvolvimento de pequenas abas que servirão de pontos de fixação da prótese ao osso saudável (Figura 7.6). Na Figura 7.7 é apresentado um aspecto geral do crânio com as próteses montadas nas suas posições finais.

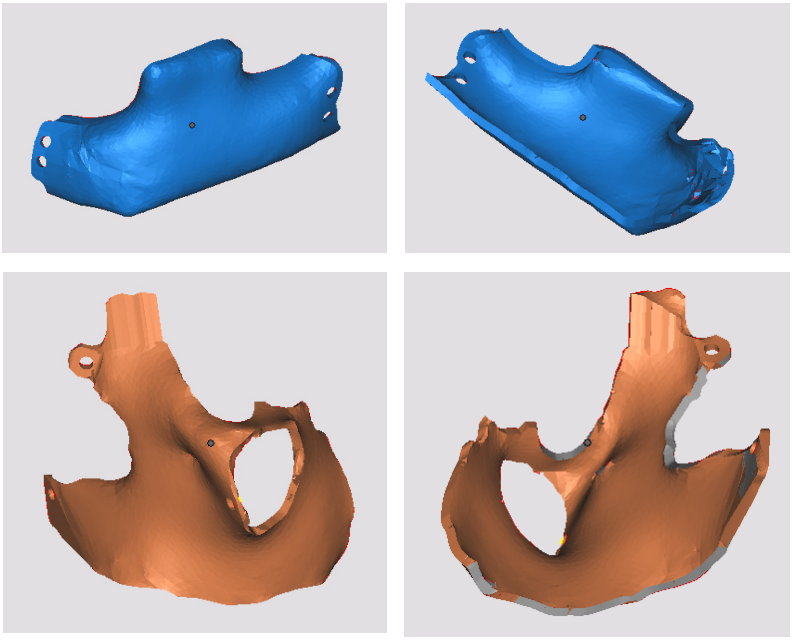


Figura 7.6 - Próteses com espessura uniforme de 2mm e abas para fixação.

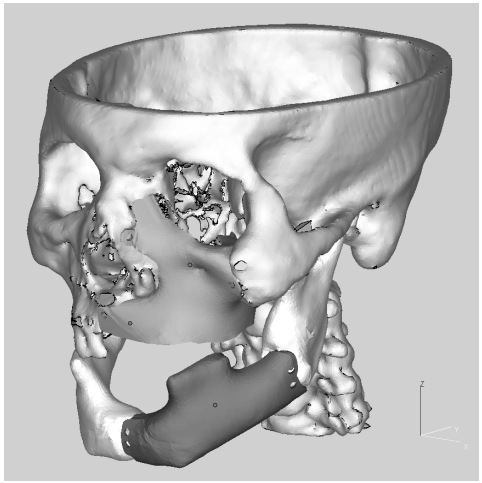


Figura 7.7 - Montagem das próteses no crânio.

O procedimento definido anteriormente pretendeu demonstrar uma metodologia possível para o desenvolvimento de próteses feitas à medida, tendo em conta algumas preocupações ao nível do design, tais como, a definição de uma espessura constante, suavização de arestas vivas de forma a minimizar tensões, perfeita acomodação ao osso saudável e definição de elementos de ligação.

No entanto, enquanto se aguardavam as licenças da *Materialise* para a utilização dos *softwares* usados no desenvolvimento desta metodologia, optou-se por retirar, através de um *software* convencional existente no INEGI, três geometrias aleatórias do crânio (Figura 7.8) de forma a poder iniciar mais rapidamente o processo de fabrico de carapaças cerâmicas. Desta forma era possível, enquanto se definiam as novas próteses (que entrariam mais tarde no processo de fabrico de carapaças), ir realizando o trabalho experimental de fabrico de carapaças e vazamentos com estas geometrias.

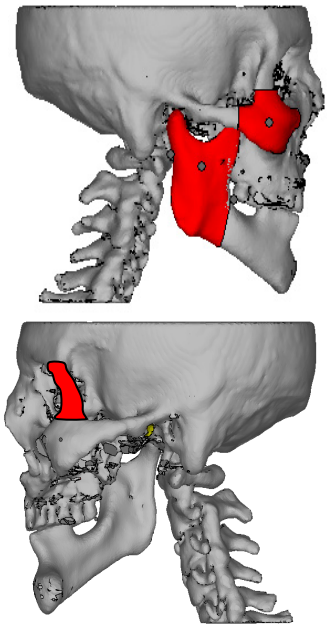
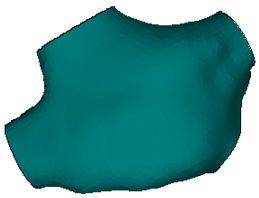
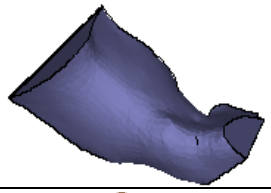
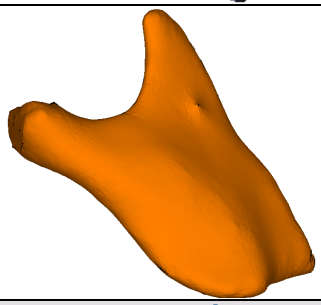
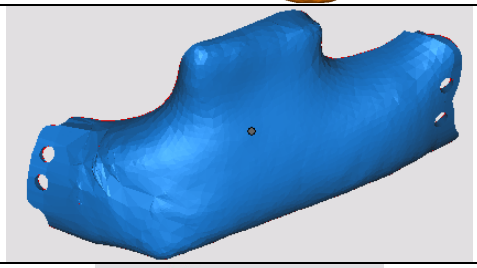
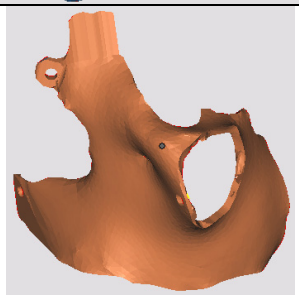


Figura 7.8 - Selecção de três geometrias do crânio (próteses maciças) para iniciar fabrico de carapaças.

A Tabela 7.1 apresenta todas as próteses definidas neste trabalho e a designação adoptada para cada uma, que servirá para as enunciar até ao fim deste trabalho.

Tabela 7.1 - Designações das próteses desenvolvidas.

Designação	Imagem
P1	
P2	
P3	
P4	
P5	

CAPÍTULO 8

SELECÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS

8.1 Selecção de ligas biocompatíveis para fabrico de próteses/implantes

Para a realização deste trabalho seleccionaram-se as ligas tendo em conta os pressupostos descritos no capítulo 3, ou seja, procurou-se seleccionar ligas biocompatíveis possíveis de utilizar na aplicação em desenvolvimento.

No entanto, sabendo que o consumo destas ligas seria muito grande tendo em conta a quantidade de testes e fusões que se pretendiam fazer, optou-se inicialmente por comprar ligas mais convencionais e mais económicas, mas com uma composição semelhante às ligas biocompatíveis (algumas ligas biocompatíveis atingem os 80€/kg) para os ensaios de validação dos materiais cerâmicos. Numa fase mais avançada do processo, adquiriram-se as ligas definitivas para serem usadas em ensaios mais focalizados. Tendo em conta a estratégia usada, foi possível obter resultados mais rápidos, devido à maior disponibilidade das matérias-primas mais convencionais, sendo que duas delas foram obtidas na *Zollern* (CoCr) e a outra (liga Ti10V2Fe3Al) numa empresa nacional de maquinagem (vendida como sucata a 25€/kg). Na Tabela 8.1 apresentam-se as ligas biocompatíveis adequadas e as ligas usadas nos ensaios preliminares.

Tabela 8.1 - Ligas metálicas biocompatíveis usados no desenvolvimento deste trabalho.

Ligas biocompatíveis			**Ligas análogas**	
Designação	**Fornecedor**		**Designação**	**Fornecedor**
Ti6Al4V	*Airco*	→	Ti10V2Fe3Al	*Pousada Hds, Lda*.
Stellite 21 *	*Deloro Stellite*	→	*Zollern Super N*	*Zollern* - Sigmaringen
316 L	*Aços Boixareu*	→	Aço 8330	*Zollern* & Comandita

* Dada a dificuldade em adquirir a liga CoCrMo - ASTM F75 (mais indicada para aplicações médicas) em pequenas quantidades e dentro de um prazo admissível, optou-se por adquirir a *Stellite 21*.

Após a recepção das ligas metálicas, efectuou-se a análise microestrutural com registo fotográfico e medição da dureza de acordo com os procedimentos enunciados a seguir.

Análise microestrutural

Para a análise microestrutural efectuou-se o seguinte procedimento de preparação de amostras:

- Cortaram-se pequenas amostras num equipamento de marca *Struers*, modelo *Exotom* (INEGI-CETECOFF) (disco de corte 83 EXO);

- Montagem em vácuo das amostras cortadas, em suporte de resina epoxídica com cerca de 30mm de diâmetro. Para isso usou-se um equipamento marca *Struers*, modelo *Epo-vac* (INEGI-CETECOFF);

- Realização das fases de desbaste e polimento num equipamento *Struers*, modelo *Planopol 3* (polidora semi-automática) / *Pedemax 2* (braço de polimento) (INEGI-CETECOFF);

- Limpeza das amostras com álcool em tina de ultra-som;

- Ataque químico

  - *Ligas de titânio*: 3ml de ácido de fluorídrico / 6ml de ácido nítrico / 1000ml de água;

  - *Ligas de CoCrMo*: 15ml de ácido nítrico / 15ml de ácido acético / 60ml de ácido clorídrico;

  - *Ligas de aço inoxidável austenítico*: 15ml de ácido clorídrico / 5ml de ácido nítrico / 100ml de água;

- Registos fotográficos: fotografias obtidas com um microscópio metalográfico marca *Olympus*, modelo *PMG3* (INEGI-CETECOFF) equipado com *software* de tratamento de imagem *Dp-Soft Olympus* e lupa estereoscópica *Olympus SZH*.

Medição de durezas

A medição da dureza das amostras das ligas metálicas, realizaram-se ensaios de dureza, num durómetro marca *Enconest*, modelo *M4U-075* (INEGI-CETECOFF), com os seguintes parâmetros:

- Penetrador: *Vickers* (HV5);

- Força aplicada durante o ensaio: 5kgf;

- Tempo de aplicação da força: 30seg.

8.1.1. Ligas de Titânio

De seguida apresentam-se os resultados obtidos após registo das microestruturas, dureza e composição química (valores dados pelo fornecedor por não haver equipamento no INEGI que permita fazer a análise química das ligas em estudo) das diferentes ligas utilizadas neste trabalho.

Ti6Al4V

A Tabela 8.2 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química da liga Ti6Al4V.

Tabela 8.2 - Composição química da liga Ti6Al4V.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor							
Elemento	Ti	Al	V	Fe	N	O	H
(%)	Base	6,5	4,0	0,05	0,02	0,16	0,003

Os ensaios de durezas, revelaram um valor de 338 (HV5).

As imagens da Figura 8.1 mostram a microestrutura da liga Ti6Al4V, constituída por fase α equiaxial (clara) e fase β (escura), [ASM, 1992].

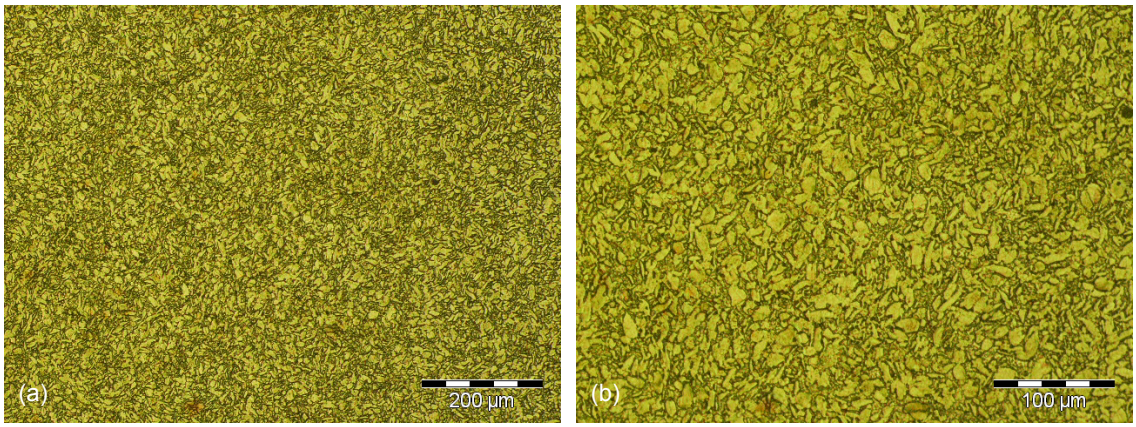


Figura 8.1 - Registo da microestrutura da liga Ti6Al4V (reagente Kroll).
(a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

Ti10V2Fe3Al

A Tabela 8.3 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química da liga Ti10V2Fe3Al.

Tabela 8.3 - Composição química da liga Ti10V2Fe3Al.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor								
Elemento	Ti	Al	V	Fe	N2	C	H2	O2
(%)	base	3,0	10,0	2,0	<0,05	<0,05	0,015	<0,13

Os ensaios de medição de durezas, revelaram um valor de 377 (HV5).

As imagens da Figura 8.2 mostram a microestrutura da liga Ti10V2Fe3Al, constituída por fase α equiaxial (clara) embebida numa matriz de fase β (escura), [ASM, 1992].

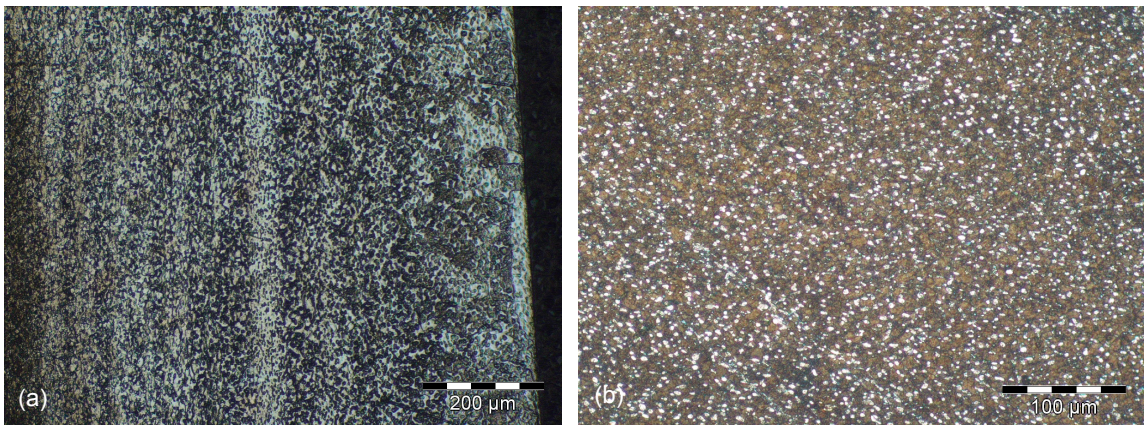


Figura 8.2 - Registo da microestrutura da liga Ti10V2Fe3Al (reagente Kroll).
(a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

8.1.2. Ligas de CoCrMo

Zollern Super N

A Tabela 8.4 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química da liga *Zollern Super N*.

Tabela 8.4 - Composição química da liga *Zollern Super N*.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor													
Elemento	C	Cr	Mo	N2	Co	Si	Mn	Ni	W	Ti	Al	Fe	O2
(%)	0,15-0,2	28-30	6-7	0,2-0,25	base	<1	<1	<0,5	<0,2	<0,1	<0,1	<0,7	<20ppm

Os ensaios de dureza, revelaram um valor de 370 (HV5).

As imagens da Figura 8.3 mostram a microestrutura da liga *Zollern Super N*. Neste caso não foi possível fazer o ataque químico.

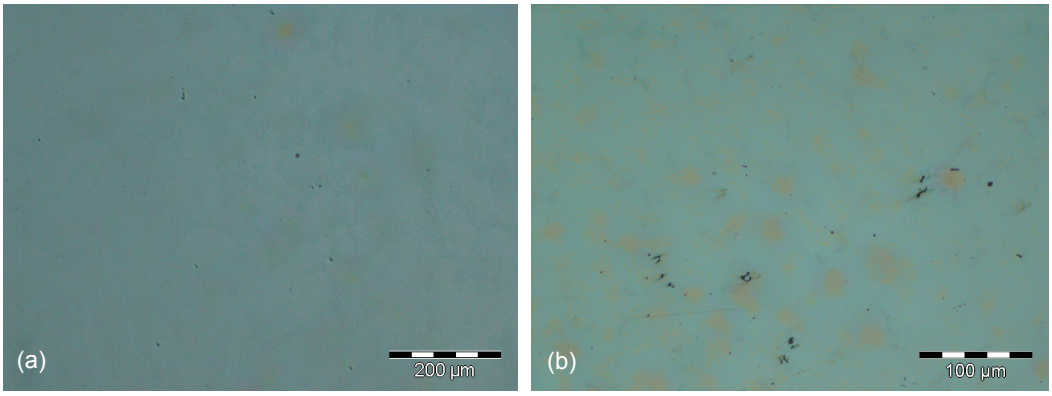


Figura 8.3 - Registo da microestrutura da liga *Zollern Super N*.
(a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

Stellite 21

A Tabela 8.5 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química da liga *Stellite 21*.

Tabela 8.5 - Composição química da liga *Stellite 21*.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor									
Elemento	C	Cr	Mo	Co	Si	Mn	Ni	B	Fe
(%)	0,25	27,0	5,5	base	1,5	1	2,5	<0,007	1,5

Os ensaios de medição de durezas, revelaram um valor de 321 (HV5).

As imagens da Figura 8.4 mostram a microestrutura da liga *Stellite 21*, constituída por matriz de solução sólida de CoCrMo e carbonetos nas zonas intergranulares, [ASM, 1992].

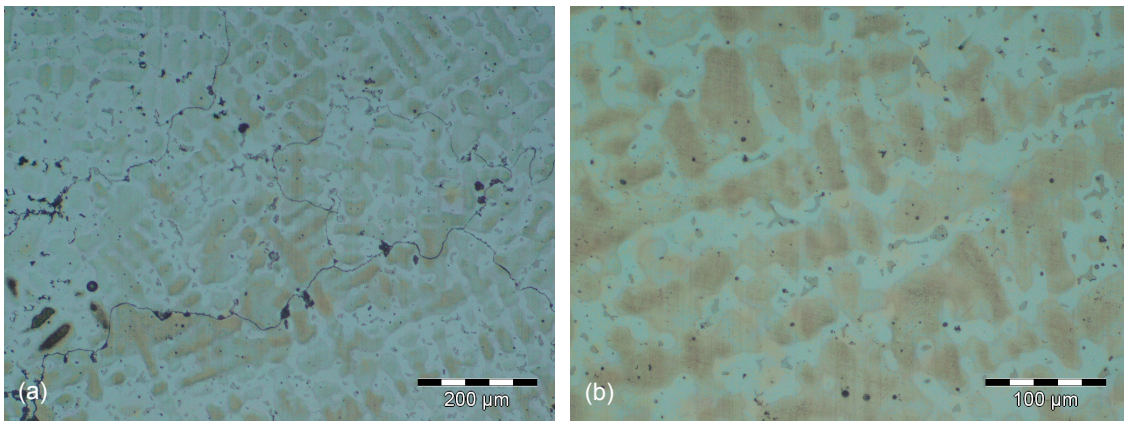


Figura 8.4 - Registo da microestrutura da liga *Stellite 21* (reagente 15ml de ácido nítrico / 15ml de ácido acético / 60ml de ácido clorídrico). (a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

8.1.3. Ligas de aço inoxidável

Aço 316L

A Tabela 8.6 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química da liga de aço 316L.

Tabela 8.6 - Composição química da liga de aço 316L.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor									
Elemento	C	Cr	Mo	Si	Mn	P	S	Ni	Fe
(%)	0,03	17,0	2,5	1,0	2,0	0,045	0,03	12,0	65,0

Os ensaios de dureza revelaram um valor de 161 (HV5).

As imagens da Figura 8.5 mostram a microestrutura da liga de aço 316L essencialmente constituída por cristais de austenite equiaxiais.

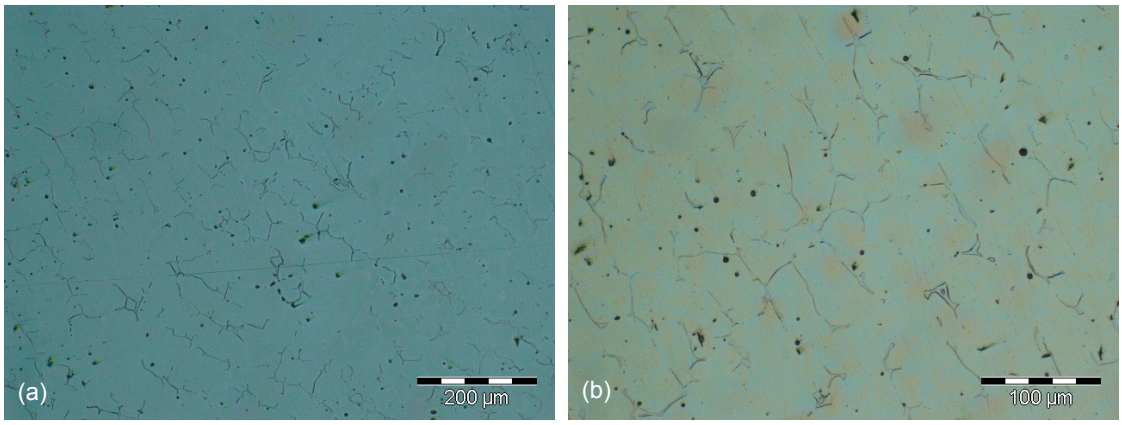


Figura 8.5 - Registo da microestrutura da liga de aço 316L (reagente 15ml de ácido clorídrico / 5ml de ácido nítrico / 100ml de água). (a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

Inox 8330

A Tabela 8.7 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativamente à composição química do aço inoxidável 8330.

Tabela 8.7 - Composição química do aço inoxidável 8330.

Composição química (% ponderal) – valores dados pelo fornecedor									
Elemento	C	Cr	Mo	Si	Mn	P	S	Ni	V
(%)	0,04	18,65	0,045	1,382	0,469	0,012	0,005	8,91	0,037

Os ensaios de dureza revelaram um valor de 256 (HV5).

As imagens da Figura 8.6 mostram a microestrutura do aço inoxidável 8330, constituída por uma matriz austenítica com rede intergranular de ferrite e carbonetos.

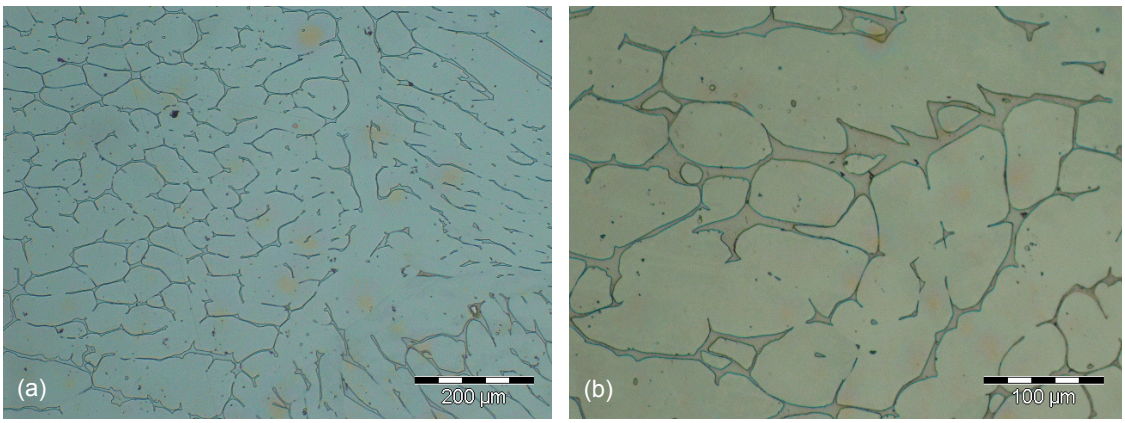


Figura 8.6 - Registo da microestrutura do aço inoxidável 8330 (reagente 15ml de ácido clorídrico / 5ml de ácido nítrico / 100ml de água). (a) Ampliação 80x; (b) Ampliação 160x.

8.2 Selecção de ligantes e refractários para carapaças e cadinhos cerâmicos

A selecção dos ligantes e refractários foi fundamentada através de uma exaustiva pesquisa bibliográfica que incidiu principalmente no domínio do vazamento de ligas de titânio. Com base neste pressuposto, concluiu-se que desenvolvendo carapaças cerâmicas e cadinhos capazes de suportar a elevada temperatura de fusão e a reactividade do titânio, com certeza que os problemas com os vazamentos das outras ligas biocompatíveis (CoCrMo e aço inox 316L) estarão à partida resolvidos, embora, obviamente, a custos desnecessários para o efeito.

Os principais critérios de selecção dos ligantes e refractários utilizados foram baseados nos seguintes pressupostos:

- Custo (trata-se de um factor importante e que deve ser considerado à partida, sob pena de inviabilizar a futura industrialização do processo);
- Estabilidade química (o valor da energia livre de formação de óxidos deve sempre ser inferior ao valor da energia livre de formação dos compostos que se formam por reacção);
- A temperatura de fusão dos materiais seleccionados deve ser superior à temperatura de fusão das ligas em causa, nomeadamente o Ti6Al4V;
- Elevada resistência ao choque térmico (principalmente na fusão das ligas de titânio, os gradientes de temperatura que estão em causa são extremamente elevados).

Neste contexto, e tal como ficou demonstrado no capítulo 6 deste trabalho, são os óxidos metálicos, particularmente a ítria e a zircónia, que satisfazem boa parte dos pressupostos enunciados.

8.3 Refractários

Neste ponto apresenta-se o resultado das análises efectuadas no INEGI, relativamente a, ensaios de análise granulométrica por crivagem, análise morfológica dos pós cerâmicos, [Duarte, 2002]. Apresenta-se ainda a análise química e a densidade de cada farinha, cujos dados foram fornecidos pelo fornecedor.

Os ensaios foram realizados segundo a norma ASTM E 11-95 "*Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes*". Utilizou-se um aparelho da marca *Retsch*, modelo *AS200* (INEGI – CETECOFF), com peneiros de 250 mm de diâmetro e 50 mm de altura, com malha metálica de abertura quadrada. As sequências de crivos utilizadas em cada ensaio são as indicadas nos gráficos posteriormente apresentados.

Na Tabela 8.8 apresenta-se a correspondência entre a abertura de malha (em mesh) e a granulometria (em μm) para os crivos utilizados. Realizaram-se quatro ensaios com cada matéria-prima cerâmica. Relativamente a estes ensaios, obtiveram-se algumas diferenças relativamente aos valores dados pelos fornecedores devido ao método que foi usado neste trabalho. Tendo em conta a reduzida dimensão das partículas a analisar, talvez fosse mais adequado recorrer ao método de difracção por raios laser para obter a análise granulométrica. Nos gráficos presentes nesta secção, apresentam-se os valores médios desses ensaios. Os resultados são apresentados sob duas formas:

- Gráfico de barras: percentagem da quantidade retida em cada crivo e no fundo;
- Gráfico linear: percentagem parcial acumulada nos sucessivos crivos.

A determinação da morfologia dos pós cerâmicos foi avaliada a partir da observação feita através de uma lupa estereoscópica marca *Olympus*, modelo *SZH* (INEGI – CETECOFF). No entanto, para partículas com esta reduzida dimensão seria mais aconselhável recorrer à microscopia electrónica de varrimento para ser possível uma melhor avaliação da forma das partículas. Infelizmente, o recurso a este equipamento não foi possível por falta de tempo.

Tabela 8.8 - Correspondência entre a abertura de malha dos crivos em mesh e μm. (Fonte: [Duarte, 2002])

Abertura de malha dos crivos segundo Norma ASTM E 11 – 1995 (mesh)	**Correspondência (μm)**
18	1000
20	850
30	600
40	425
50	300
60	250
70	212

80	180
100	150
120	125
140	106
170	90
200	75
230	63
270	53
325	45
400	38

Zircónia estabilizada com cálcia -325mesh

A Tabela 8.9 apresenta os valores dados pelos fornecedores relativos à composição química da farinha de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh.

Tabela 8.9 - Análise química da farinha de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh.

Composição química (% em peso) – valores dados pelo fornecedor							
Elemento	$ZrO_2 + HfO_2$	HfO_2	CaO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	U + Th
	95,9%	2%	3,2%	0,35%	0,19%	0,2%	351ppm

A densidade da farinha de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh, segundo indicação do fornecedor, é de 5,75g/cm^3.

Na Figura 8.7 é possível verificar o aspecto macroscópico das partículas de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh.

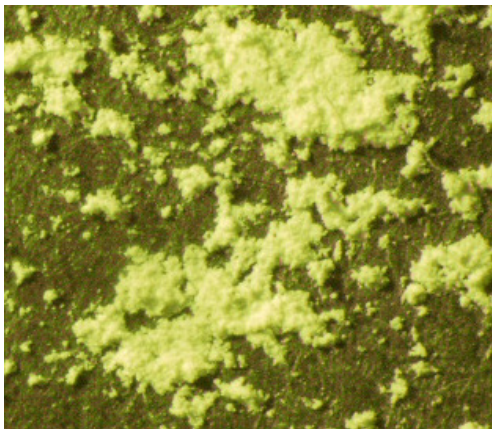


Figura 8.7 - Partículas de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh (ampliação 15 x).

Na Figura 8.8 apresenta-se a análise granulométrica efectuada no INEGI para a zircónia estabilizada com cálcia -325mesh.

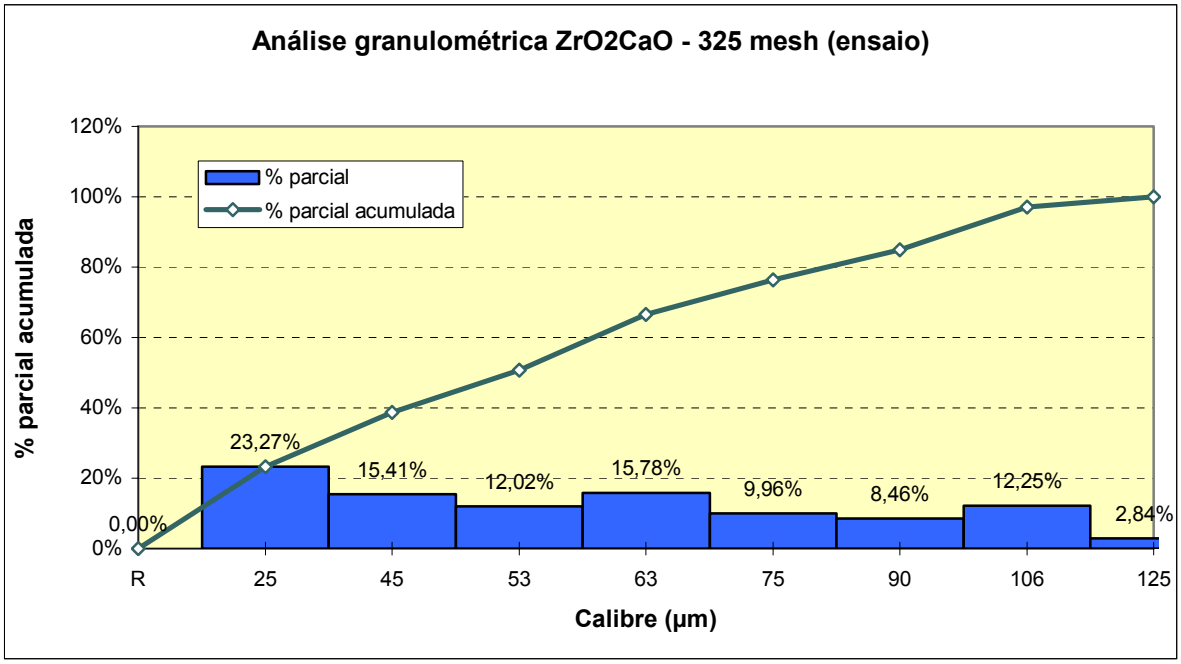


Figura 8.8 - Análise granulométrica por crivagem da zircónia estabilizada com cálcia -325mesh.

Zircónia estabilizada com ítria -325mesh

A Tabela 8.10 apresenta os valores dados pelos fornecedores relativos à composição química da farinha de zircónia estabilizada com ítria -325mesh.

Tabela 8.10 - Análise química da farinha de zircónia estabilizada com ítria -325mesh.

Composição química (% em peso) – valores dados pelo fornecedor						
Elemento	$ZrO_2 + HfO_2$	Y_2O	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
(%)	94,82	6,35	0,07	0,29	0,02	0,04

A densidade da farinha de zircónia estabilizada com cálcia -325mesh, segundo indicação do fornecedor, é de $6g/cm^3$.

Na Figura 8.9 é possível verificar o aspecto da partícula de zircónia estabilizada com ítria -325mesh.

No Figura 8.10 apresenta-se a análise granulométrica efectuada no INEGI para a zircónia estabilizada com ítria -325mesh.

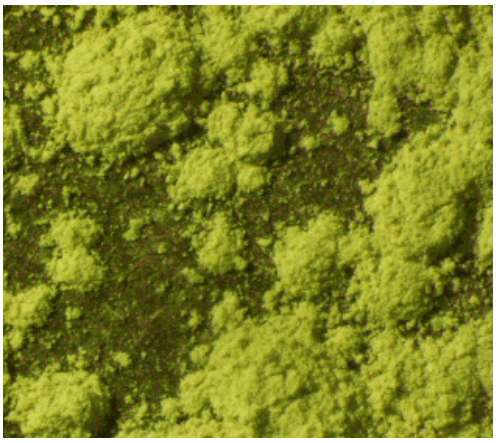


Figura 8.9 - Partículas de zircónia estabilizada com ítria -325mesh (ampliação 15 x).

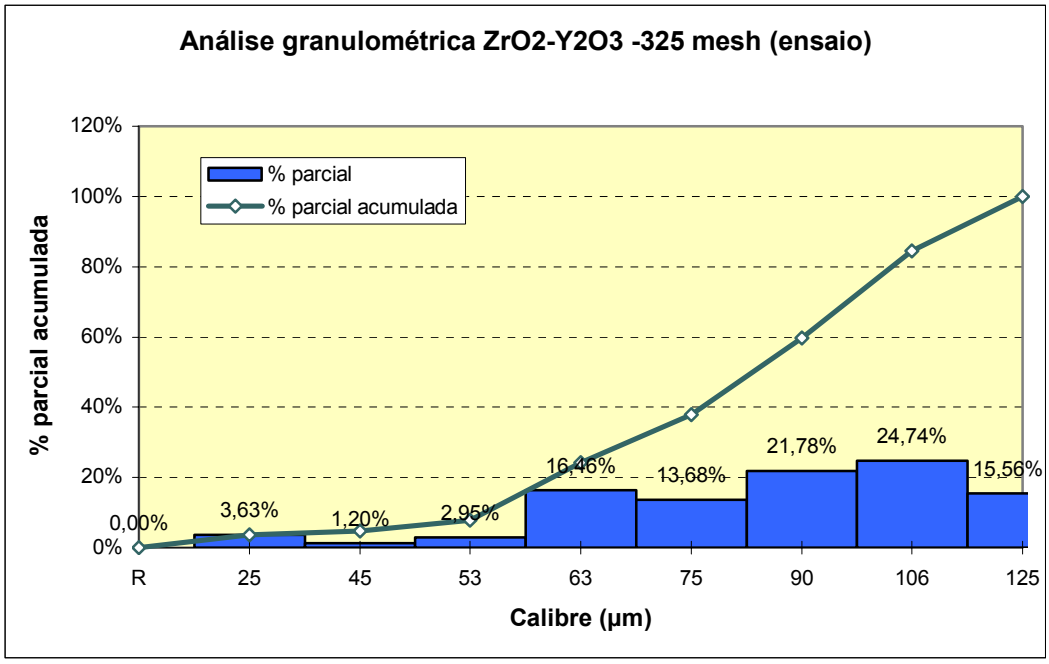


Figura 8.10 - Análise granulométrica por crivagem da zircónia estabilizada com ítria -325mesh.

Ítria (chinesa) 4 µm

Os valores dados pelos fornecedores relativos à composição química da farinha de ítria de 4µm apenas têm a indicação da quantidade de 99,99% de Y_2O_3.

Relativamente à densidade desta farinha, não nos foram dadas quaisquer indicações.

No que diz respeito à distribuição granulométrica, não temos dados relativos a esta resina por se tratar duma granulometria demasiado pequena para ser medida no nosso sistema de crivos.

Em termos de observação do aspecto desta farinha de ítria, obtiveram-se os registos fotográficos apresentados na Figura 8.11.

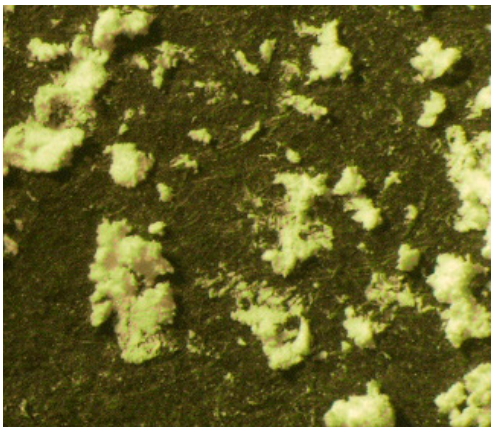


Figura 8.11 - Partículas de ítria (chinesa) de 4 □m (ampliação: 15 x)

Ítria (INEGI) 150 μm obtida a partir de ítria (chinesa) de 20-100μm

Na sequência da aquisição da farinha de ítria (chinesa) de 4μm, decidiu-se comprar também na China uma farinha de ítria com uma granulometria superior que fosse mais indicada para utilização no fabrico de carapaças cerâmicas (a granulometria indicada pelo fornecedor apresentava um tamanho de partícula entre 20-100μm). No entanto, após a recepção dessa farinha, efectuou-se uma análise morfológica da mesma tendo-se verificado que a estrutura das partículas se assemelhava a um floco de neve (Figura 8.12), esboroando facilmente com uma ligeira fricção entre os dedos. Isto deve-se ao facto desta farinha ser obtida a partir de processos químicos de aglomeração de partículas mais finas e não a partir da sua fusão e posterior moagem.

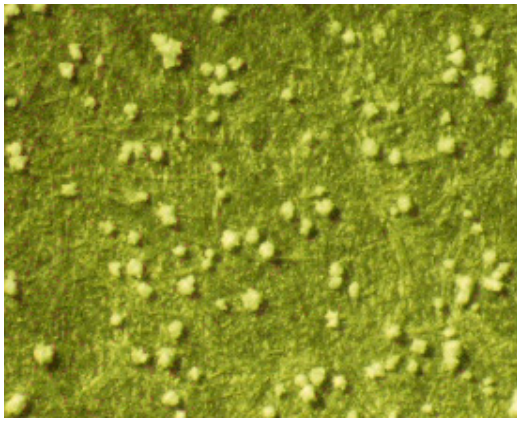


Figura 8.12 - Partículas de ítria (chinesa) de 20-100□m (ampliação 15x).

Tendo em conta que este tipo de partículas apresenta uma elevada área superficial (devido à sua extrema porosidade), qualquer líquido que seja misturado com a farinha será imediatamente absorvido por esta, dificultando a realização de suspensões coloidais satisfatórias.

Numa tentativa de aproveitar esta farinha para a aplicação que se pretende, desenvolveu-se um processo para obter uma farinha de ítria de maior granulometria (maior do que a farinha de ítria de 4μm já existente) a partir da mistura de farinha de 20-100μm e ítria coloidal. Assim, optou-se por uma metodologia que se descreve na Figura 8.13.

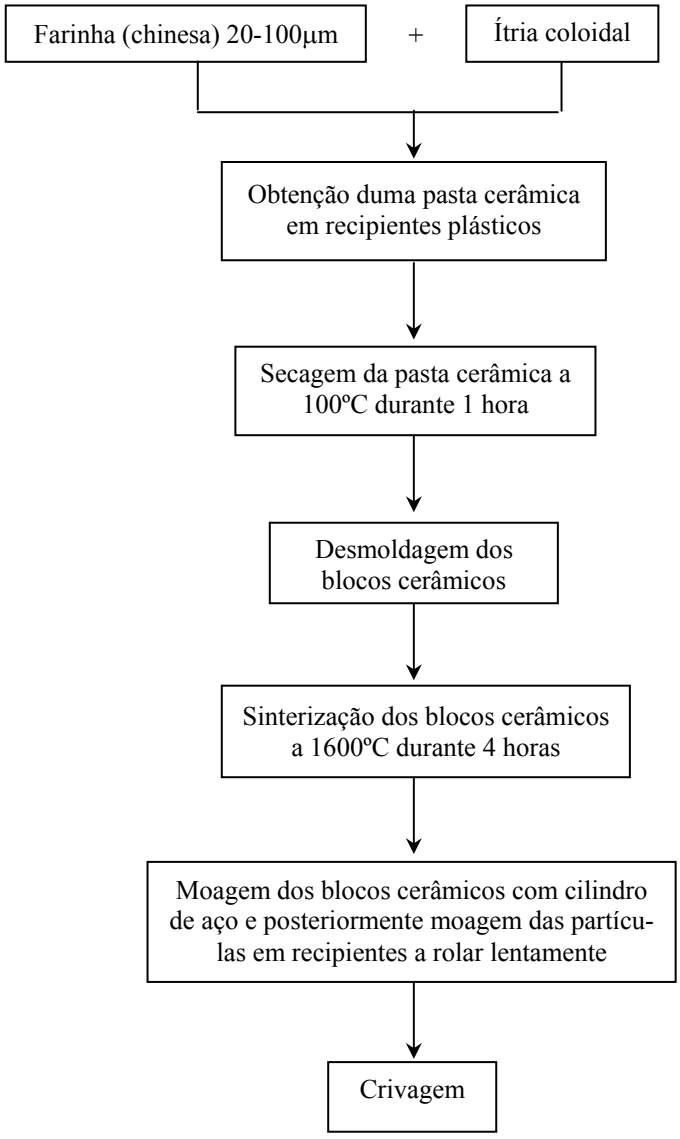


Figura 8.13 - Metodologia para obtenção de farinhas de ítria de maior granulometria.

Com esta metodologia, obteve-se uma farinha de ítria pré-sinterizada cuja granulometria ronda os 150μm, com uma morfologia muito menos porosa do que a farinha de granulometria 20-100μm e com uma estrutura muito mais compacta. Embora não sejam muito perceptíveis visualmente as diferenças em relação à anterior, a Figura 8.14 mostra uma imagem desta nova farinha de ítria.

Na Figura 8.15 apresenta-se a análise granulométrica efectuada no INEGI para a ítria de 150μm.

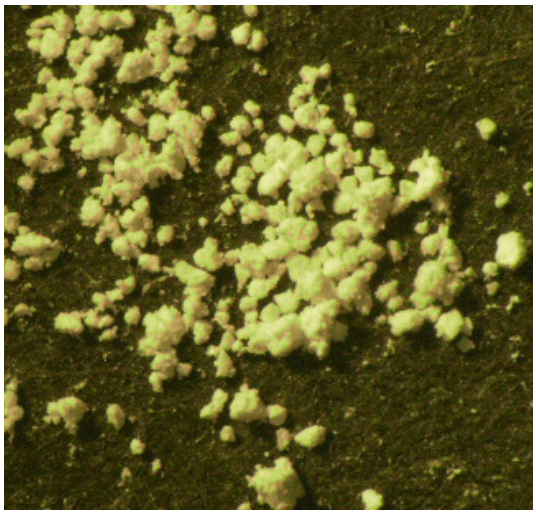


Figura 8.14 - Partículas de ítria (INEGI) 150μm (ampliação: 15x).

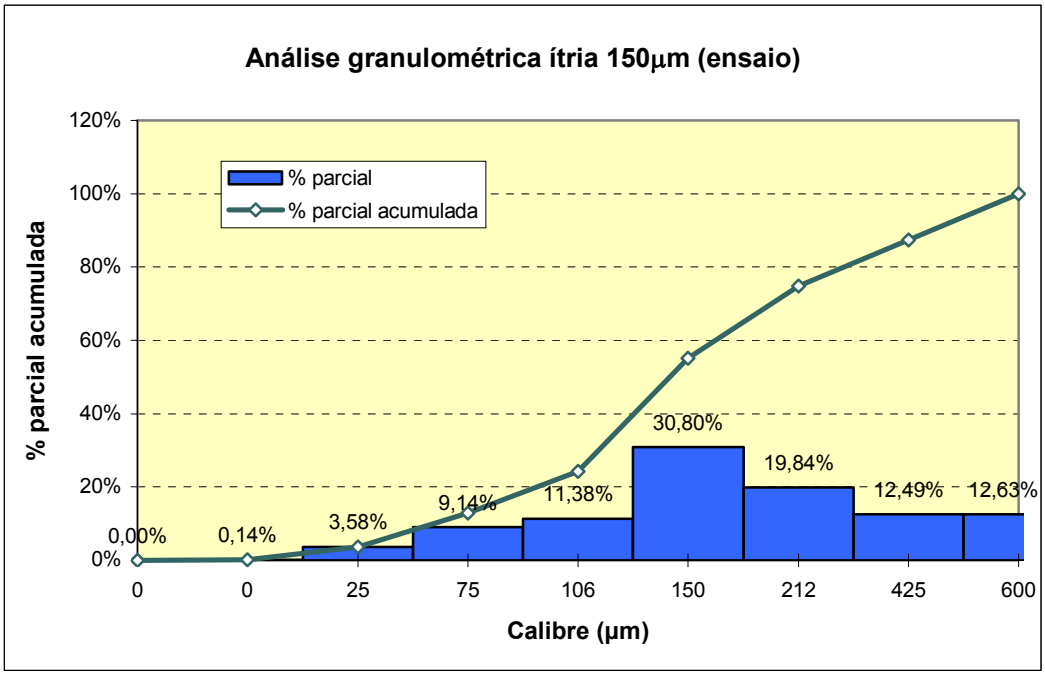


Figura 8.15 - Análise granulométrica por crivagem da ítria (INEGI) de 150□m.

Ítria (Treibacher) -200 mesh

A Tabela 8.11 apresenta os valores dados pelo fornecedor relativos à composição química da farinha de ítria (*Treibacher*) -200 mesh.

Tabela 8.11 - Análise química da farinha ítria (*Treibacher*) -200 mesh.

Composição química (em peso) – valores dados pelo fornecedor							
Elemento	Y_2O_3 (%)	ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	C
	99,99 min.	<1ppm	16ppm	<50ppm	55ppm	<50ppm	0,017%

A densidade da farinha de ítria (*Treibacher*) -200 mesh, segundo indicação do fornecedor, é de $5g/cm^3$.

Na Figura 8.16 é possível verificar o aspecto da partícula de ítria (*Treibacher*) -200 mesh.

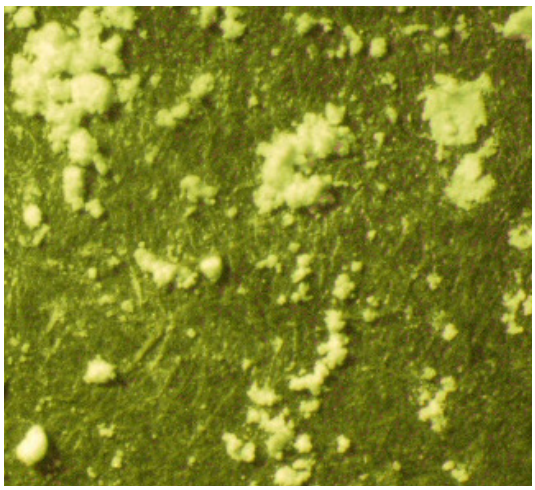


Figura 8.16 - Partículas de ítria (Treibacher) -200 mesh (ampliação 15x).

Na Figura 8.17 apresenta-se a análise granulométrica efectuada no INEGI para a ítria (*Treibacher*) -200 mesh.

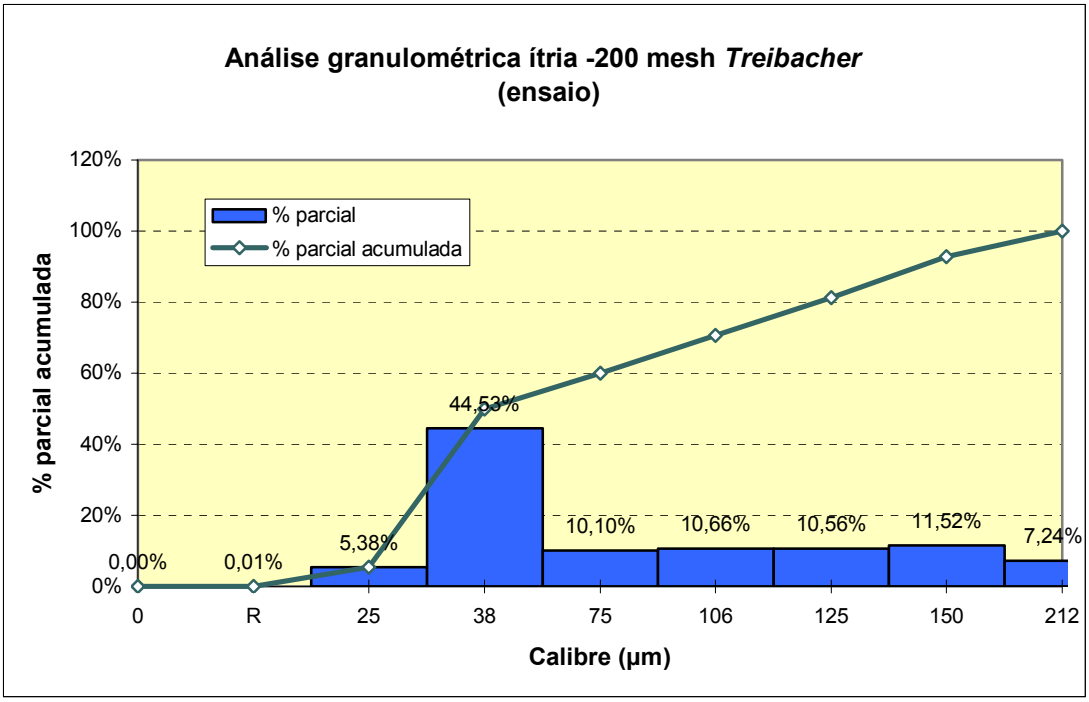


Figura 8.17 - Análise granulométrica por crivagem da ítria (Treibacher) -200 mesh.

Areias

Relativamente às areias utilizadas no processo de fabrico e carapaças, utilizaram-se as descri-

tas na Tabela 8.12.

Tabela 8.12 - Areias utilizadas no processo de fabrico de carapaças cerâmicas.

Designação	Granulometria	*Facecoat*	*Backup*
Zircónia estabilizada com cálcia	50-100 mesh	X	X
Alumina	24 FEPA*	-	X
	36 FEPA	-	X
	60 FEPA	X	-
Ítria	125 mesh	X	-

* O termo FEPA (*Federation of Producers of Abrasives*) é muito usado na índustria dos abrasivos. Nos seus *standards*, apesar da designação ter apenas um valor, eles definem o diâmetro das partículas como uma gama de valores e não como um valor único.

Em relação às areias utilizadas para *facecoat* não se efectuaram ensaios granulométricos, no entanto apresentam-se os dados relativos à composição química e distribuição granulométrica dados pelos fornecedores para a areia de zircónia, alumina e ítria nas Tabelas 8.13 a 8.17 e Figura 8.18.

Tabela 8.13 - Composição química da areia de zircónia estabilizada com cálcia.

Composição química (% em peso) – valores dados pelo fornecedor						
Elemento	$ZrO_2 + HfO_2$	CaO	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
(%)	95,9	3,5	0,14	0,26	0,06	0,03

Tabela 8.14 - Distribuição granulométrica da areia de zircónia estabilizada com cálcia.

Distribuição por crivo (mesh)	Resultado (%)
+30	0
+50	1,5
+60	25,1
+80	56,3
-100	1,6
-120	0,3

Tabela 8.15 - Composição química da areia de alumina.

Composição química (% em peso) – valores dados pelo fornecedor				
Elemento	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	SiO_2
(%)	99,75	0,25	0,02	0,02

Tabela 8.16 - Tamanho médio da partícula das areias de alumina.

FEPA número	Gama de dimensões média da partícula (μm)
24	850–600
36	600–425
60	300–212

Tabela 8.17 - Composição química da areia de ítria (-125 mesh).

Composição química (% em peso) – valores dados pelo fornecedor							
Elemento	Y_2O_3	ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	C
	99,99% min.	<1ppm	16ppm	<50ppm	90ppm	<50ppm	170ppm

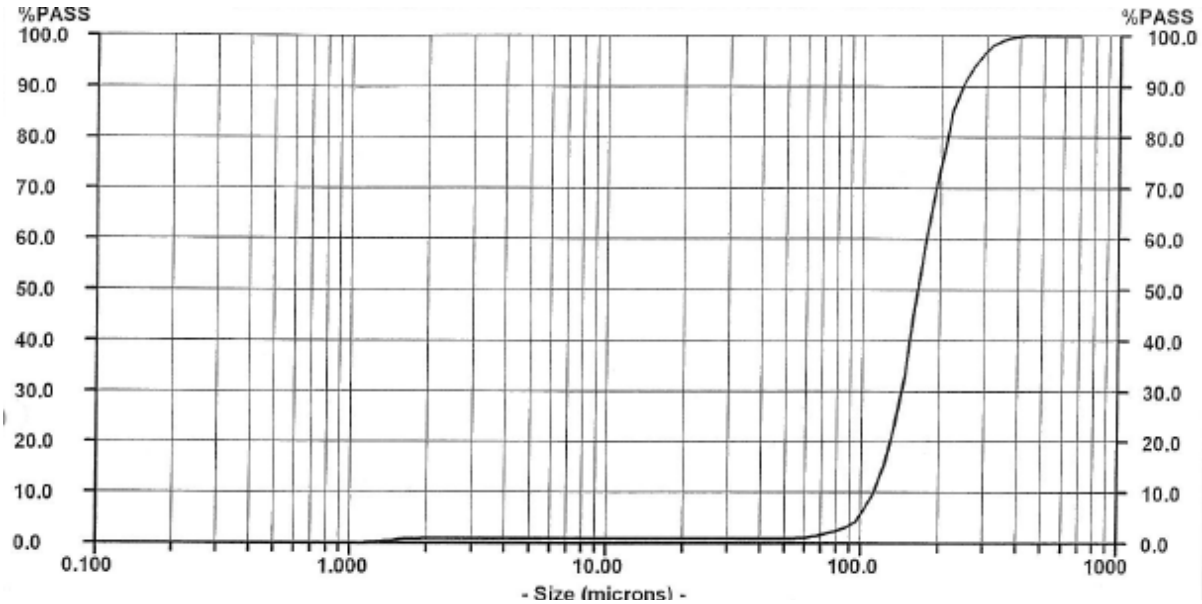


Figura 8.18 - Distribuição granulométrica da areia de ítria (-125 mesh).

8.4 Ligantes

Neste ponto faz-se uma breve descrição dos ligantes utilizados neste projecto, e apresentam-se na Tabela 8.18 as principais propriedades destes (valores dados pelos fornecedores).

Carbonato de zircónia amoniacal

Apresenta-se como uma solução alcalina incolor, com um odor amoniacal e que contém aproximadamente 20% de ZrO_2. Este produto contém polímeros aniónicos à base de zircónia. A sua evaporação provoca decomposição com perda de amónia e de dióxido de carbono.

Acetato de zircónia

Trata-se de uma solução ácida que contém aproximadamente 22% de ZrO_2. Esta solução apresenta um odor a ácido acético. Na sua estrutura contém também um polímero neutro à base de zircónia.

Ítria coloidal

Trata-se de um ligante concebido para funcionar como facilitador de sinterização para nitreto de silício e outros cerâmicos, como estabilizador de cerâmica à base de zircónia, etc. Este ligante é igualmente empregue no fabrico de cerâmicas e fibras para aplicações a elevadas temperaturas.

Sílica coloidal – Ludox SK

Este ligante apresenta uma elevada estabilidade e reologia constante, ideal para aplicações de *investment casting*. Na sua composição contém um polímero solúvel que confere elevada resistência e permite tempos de fabrico mais rápidos. O facto das partículas de sílica serem modificadas com alumínio confere menor sensibilidade a variações de pH.

Sílica coloidal – Levasil 300/30

Trata-se de uma solução alcalina aniónica em que a estabilização das partículas é feita a partir das cargas na superfície destas. O *Levasil* é sintetizado num meio aquoso qu consiste em substâncias orgânicas, não havendo presença de qualquer solvente orgânico. Uma característica importante é o facto da transformação da sílica coloidal em sílica sólida ser irreversível. Ou seja, é completamente insolúvel em água.

Silicato de etilo

O silicato de etilo por si só não tem propriedades ligantes, sendo transformado em tal através da reacção com água (hidrólise).

A reacção é normalmente realizada em álcool etílico, usando um catalizador ácido. Esta reacção é rápida e altamente exotérmica. Devido à sua base de álcool, seca muito mais rapidamente que a sílica coloidal, sendo normalmente destinado a aplicações que necessitam de tempos de processamento mais rápidos.

Tabela 8.18 - Principais propriedades dos ligantes utilizados.

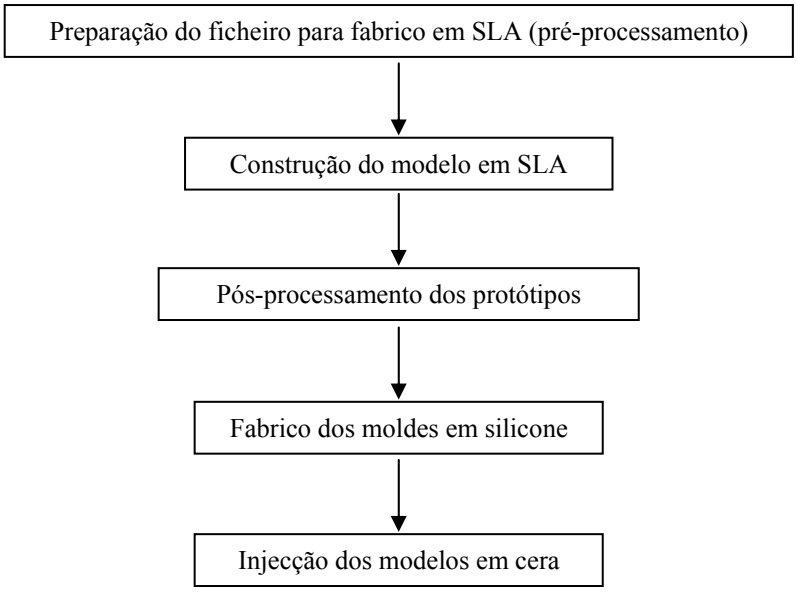
Produto	**Carbonato de zircónia amoniacal**	**Acetato de Zircónia**	**Ítria coloidal**	**Sílica coloidal**	**Sílica coloidal**	**Silicato de etilo**
Designação	Ticoat N	Acetato ZrO2	Ítria coloidal	Ludox SK	Levasil 300/30	TEOS 40
Densidade (gr/cm3)	1,373	1,33	1,17	1,173	1,21	1.055 - 1.065
Fornecedor	Remet	MEL Chemicals	Nyacol	Grace Davison	H.C.Stark	Wacker
% Sólidos (peso)	32	-	-	-	-	-
% SiO2 (peso)	-	-	-	25	30	41 - 42
% Y2O3 (peso)	-	-	14	-	-	-
% ZrO2 (peso)	18	22	-	-	-	-
pH	10	3,5	7	4,6	10	
Viscosidade (cps)	9	baixa	10	-		-
Tamanho partículas (nm)	-	-	10	-	9	-
Área superficial (m^2/g)	-	-	-	-	300	-
Carga partículas	-	neutra	catiónico (+)	-	aniónico (-)	-
Agente estabilizador	-	-	-	Al	NaO	-
% NaO	-	-	-	-	0,35	-
% Ácido	-	17% (acético)	-	-	-	< 10ppm (HCl)

CAPÍTULO 9

FABRICO DE MODELOS EM PROTOTIPAGEM RÁPIDA E DESENVOLVIMENTO DE MOLDES PARA INJECÇÃO DE CERAS

Uma das possibilidades de obtenção de próteses metálicas à medida do paciente poderia partir de um modelo em *QuickCast* que serviria de modelo perdido no processo de fundição de precisão. No entanto, como um dos objectivos deste trabalho, era o desenvolvimento de carapaças cerâmicas capazes de resistir ao vazamento de ligas reactivas, foi necessária uma enorme quantidade de modelos em cera que permitissem testar inúmeras soluções de barbotinas e metodologias de fabrico de carapaças.

Assim, optou-se por desenvolver, a partir dos modelos em estereolitografia, moldes em silicone, que permitissem injectar o número suficiente de modelos em cera para utilizar nas experiências. Assim sendo, usou-se a seguinte metodologia para a obtenção desses modelos:



9.1 Fabrico dos modelos em estereolitografia

Os modelos das próteses e do crânio a produzir em estereolitografia foram fabricados no INEGI num equipamento de prototipagem rápida *Viper si2* desenvolvida pela *3D Systems* (Figura 9.1).

Esta máquina possibilita construções com uma volumetria máxima de construção nos três eixos de 250mm no caso de construção *standard* e de 125x125x250mm (xyz) no modo de construção em alta resolução. Em ambos os casos o peso máximo admissível para o protótipo é de 9,1kg. Em termos de resolução, esta máquina pode construir protótipos com camadas que podem ser de 0,025, 0,05, 0,1 e 0,15mm.



Figura 9.1 - Equipamento de estereolitografia Viper si2 da 3Dsystems.

Preparação do ficheiro para fabrico em SLA (pré-processamento)

A preparação dos ficheiros para construção de protótipos em estereolitografia é uma tarefa que pode demorar alguns minutos ou horas, principalmente quando se trata de modelos tridimensionais de crânios, que tipicamente são peças de extrema complexidade.

O facto de se estar a trabalhar sobre modelos que resultam de imagens médicas e que por vezes são fornecidas com elementos tridimensionais de pequeno detalhe (Figura 9.2) que não fazem parte do modelo (resultam por vezes de interferências de outros elementos estranhos ao corpo, tais como próteses dentárias, por exemplo), dificultam o pré-processamento obrigando a uma operação de remoção desses elementos.

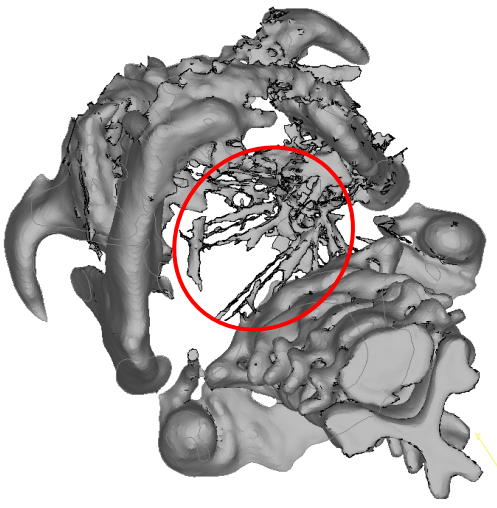


Figura 9.2 - Excesso de material provocado por perturbações externas.

Na fase de pré-processamento, os modelos foram dispostos numa plataforma virtual seguindo-se a definição automática dos suportes do protótipo a construir (Figura 9.3). Após a verificação e validação dos suportes, iniciou-se o processo de divisão do ficheiro em fatias (procedimento automaticamente executado pelo *software* e em que o espaçamento das fatias depende da resolução seleccionada) que dará origem ao ficheiro a transferir para a máquina de modo a iniciar-se a construção.

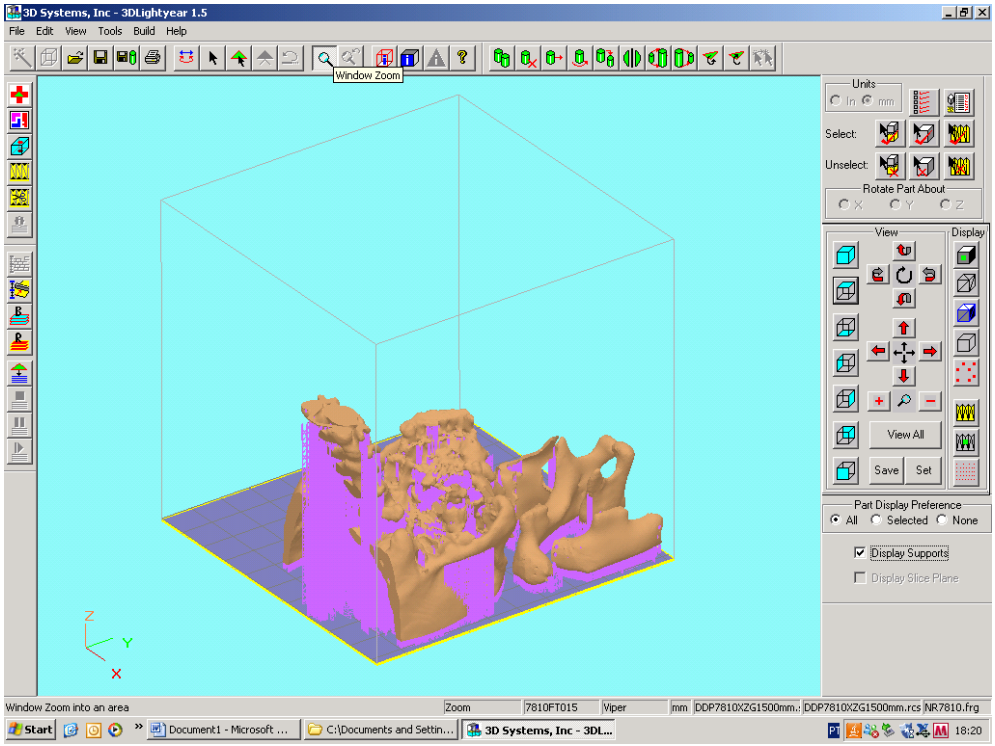


Figura 9.3 - Distribuição dos modelos na plataforma virtual e criação de suportes.

A resina seleccionada para o fabrico destes protótipos foi a *Renshape* SL7580 fornecida pela *Huntsman*. Esta resina pretende simular o ABS, sendo as suas principais características:

- Boa estabilidade ao longo do tempo;
- Elevada resistência (excelente para fabrico de moldes em silicone);
- Elevada resistência à água.

Esta resina não pode ser esterilizada, pelo que não é possível o seu uso na sala de operações, tendo apenas sido seleccionada para permitir manipular, estudar e realizar as operações de montagem das próteses metálicas no protótipo.

Construção do modelo em SLA

No caso particular deste protótipo não era necessária uma precisão extrema pelo que se optou por um estilo de construção *Fast 0,15* (trata-se de um modo de construção em que a velocidade de construção é privilegiada em prejuízo da precisão, e neste caso particular corresponde a uma precisão no eixo dos Z de 0,15mm, definida pelo avanço da plataforma em incrementos

de 0,15mm), tendo a sua construção demorado cerca de 20 horas (Figura 9.4).



Figura 9.4 - Fase inicial de construção do modelo.

Após terminar a construção do modelo, este está completamente imerso na resina. A etapa seguinte é subir o elevador e aguardar cerca de 15 minutos até que o modelo esteja completamente escorrido (Figura 9.5), altura em que este é retirado da máquina e lavado. Esta operação foi realizada num equipamento fechado, com três tinas de lavagem com agitação através de ar comprimido e sistema de exaustão.

Inicialmente o modelo foi colocado na primeira tina em TPM (tripropileno glicol metil éter), que normalmente se encontra um pouco sujo devido aos excessos de resina que permanecem nos modelos que são colocados a lavar imediatamente após serem retirados da máquina. Esta operação demorou cerca de 30 minutos.



Figura 9.5 - Fase de escorrimento da resina, após a conclusão da construção

De seguida foram retirados os suportes que serviram de sustentação ao modelo (Figura 9.6). Estes elementos são extremamente frágeis, por isso fáceis de remover. No entanto, esta operação requer atenção, de modo a não se quebrarem alguns elementos de menor dimensão que

fazem parte do modelo.



Figura 9.6 - Remoção dos suportes.

Após retirar todos os suportes, o modelo foi novamente colocado a lavar na segunda tina durante cerca de 15 minutos. Esta tina contém TPM praticamente limpo, já que os excessos de resina são já muito poucos. Após terminar a última lavagem em TPM, o modelo foi lavado pela última vez na terceira tina com água ou em água corrente da torneira para retirar qualquer resíduo que ainda reste.

Finalizada a operação de lavagem do modelo, procedeu-se à secagem com auxílio de uma pistola de ar comprimido e papel suave, avançando de seguida para as operações de pós-processamento.

Pós-cura dos protótipos e acabamento final

Imediatamente após a operação de lavagem, efectuou-se a cura completa da resina epóxida recorrendo à unidade de pós-cura da *3D Systems* (Figura 9.7). Esta unidade permite solidificar completamente o modelo num espaço de tempo que varia entre ½ a 2 horas dependendo da sua geometria. O princípio de funcionamento deste sistema baseia-se num conjunto de lâmpadas ultra-violetas que incidem directamente sobre todo modelo que se encontra em rotação no interior da câmara sobre um prato giratório.

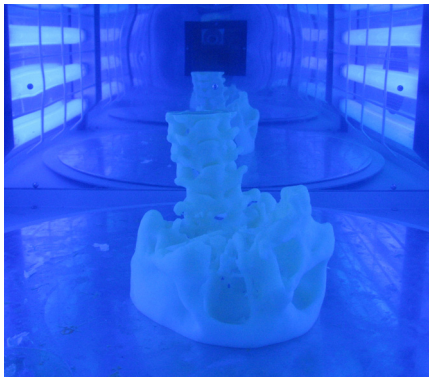


Figura 9.7 - Câmara de cura por ultra-violetas.

Após a obtenção do protótipo completamente curado, procedeu-se à lixagem do mesmo de modo a remover todas as imperfeições que possam estar associadas ao efeito de escada (decorrente do modo de construção *Fast 0,15*) e algumas irregularidades causadas pelos suportes.

9.2 Fabrico dos moldes em silicone

Terminada a operação de acabamento dos protótipos iniciou-se o fabrico dos moldes de silicone com a definição do plano de apartação do molde. Este plano é delineado através da marcação das linhas escuras (para contrastar com a transparência do futuro molde de silicone) no protótipo que correspondem à zona por onde o molde será cortado (Figura 9.8).

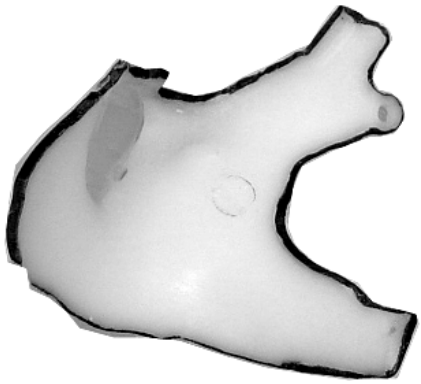


Figura 9.8 - Marcação das linhas de apartação do molde de silicone.

Posteriormente, construiu-se uma caixa em madeira que permite a colocação do protótipo no seu interior apoiado por um suporte cilíndrico com cerca de 8mm de diâmetro. Este suporte possibilita o vazamento do silicone no interior da caixa envolvendo todo o modelo e também serve para posterior injecção da cera.

O silicone usado para fabrico do molde foi o *Silastic T4* da *Dow Corning*, com excelentes propriedades desmoldantes e dimensionais, sendo por isso o adequado para o fabrico deste tipo de moldes.

Após a desgasificação do silicone numa câmara de vácuo (Figura 9.9) fabricada pela *M. J.* Amaral – Equipamentos Industriais, S.A., este foi vazado sobre o modelo até encher a caixa de moldação, dando-se início à fase de polimerização.

Após cerca de 24 horas à temperatura ambiente, o molde estava completamente curado. Iniciou-se a fase de desmoldação dos protótipos do seu interior realizando cortes irregulares (usando uma faca com geometria própria para o efeito) orientados pelas linhas escuras anteriormente definidas para o plano de apartação. Desta forma foi possível separar o molde em duas metades, tendo a superfície de apartação uma geometria de corte ondulada que permite o seu posterior encaixe sem deslizamento (Figura 9.10).



Figura 9.9 - Câmara de vácuo.



Figura 9.10 - Corte do molde em duas metades.

Depois de cortado o molde, retirou-se o modelo em estereolitografia do seu interior, bem como o suporte cilíndrico que serviu para sustentar o modelo, mas cuja principal função foi criar um canal no molde por onde a cera irá ser vazada.

9.3 Obtenção dos modelos em cera

Após o fecho do molde com o auxílio de fita adesiva, vazou-se por gravidade no seu interior a cera a cerca de 70ºC (Figura 9.11 (a)). A solidificação da cera demora em média cerca de 5 a 10 minutos (depende da geometria da espessura do modelo), tempo demasiado longo caso o objectivo fosse fabricar grandes séries.

Após o tempo necessário à solidificação do modelo (Figura 9.11 (b)), procedeu-se à sua desmoldagem do interior do molde com o auxílio do ar comprimido e tirando proveito da flexibilidade, quer do molde, quer do modelo em cera. Desta forma foi possível obter os modelos de

próteses em cera apresentados na Tabela 9.1.

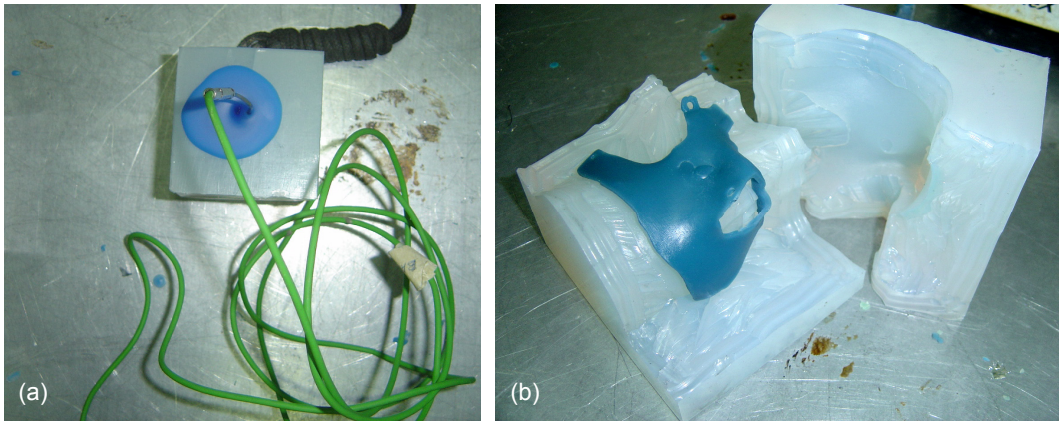
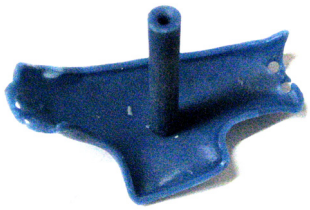


Figura 9.11 - (a) Controlo de temperatura da cera vazada; (b) Desmoldagem do modelo.

Tabela 9.1 - Próteses vazadas em cera.

Designação	Imagem
P1	
P2	
P3	
P4	
P5	

A etapa seguinte consistiu em colar os modelos em cera num sistema de gitagem também em cera, que servirá para vazar o metal no interior da carapaça cerâmica. Esta operação de colagem foi realizada com um ferro de soldar, tendo-se usado cera-cola da *REMET* (Figura 9.12).

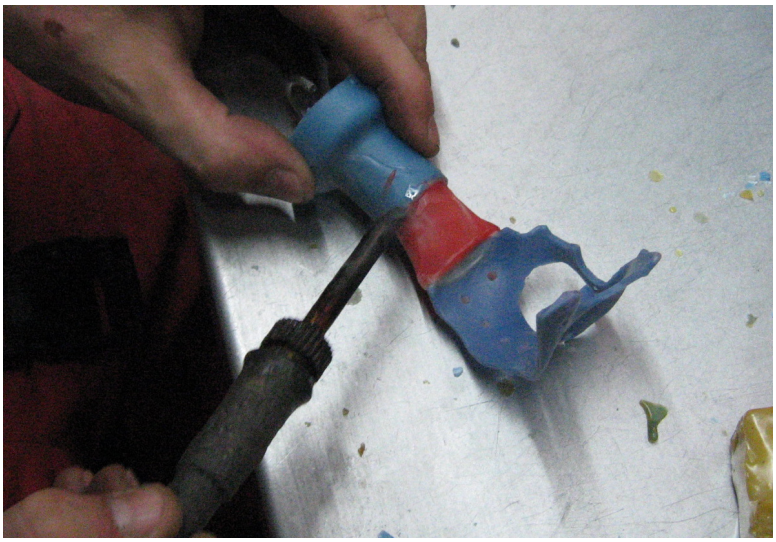


Figura 9.12 - Colagem dos modelos em cera.

Para a prossecução dos trabalhos, realizaram-se centenas de montagens em cera, conforme se pode ver alguns exemplos na Figura 9.13.



Figura 9.13 - Conjuntos prótese/sistema de gitagem em cera.

Para além destes modelos em cera, recorremos também a cadinhos já existentes que tinham sido desenvolvidos anteriormente no âmbito de projectos anteriores.

As configurações adoptadas, bem como as principais características de cada cadinho podem ser observadas na Tabela 9.2.

Tabela 9.2 - Cadinhos em cera.

	Cadinho pequeno
	Cadinho grande sem gola
	Cadinho grande com gola

CAPÍTULO 10

DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DE BARBOTINAS COM DIFERENTES TIPOS DE LIGANTES E CERÂMICOS

10.1 Procedimento usado no desenvolvimento das barbotinas de *facecoat*

Neste capítulo pretendeu-se descrever as etapas seguidas no desenvolvimento das barbotinas de contacto (*facecoat*) com o metal fundido e o seu comportamento ao longo do tempo. Estas barbotinas foram desenvolvidas com o objectivo principal de suportarem o vazamento de ligas extremamente reactivas, como a Ti6Al4V, embora se pretendesse também vazar aço inox 316L e ligas de CoCrMo.

A primeira abordagem de preparação das barbotinas para contacto com o metal fundido, usualmente designado por *facecoat*, consistiu em utilizar pequenos recipientes cilíndricos com cerca de 10 litros de volume para que não houvesse excessivo consumo de matéria-prima numa fase inicial, e em que o conhecimento prático de trabalho com este tipo de barbotinas era reduzido. A mistura ligante/refractário foi feita com recurso a berbequins manuais de velocidade variável com agitador de haste *Jiffy Mixer*, cujas características estão apresentadas na Tabela 10.1.

Tabela 10.1 - Características do misturador de haste.



Modelo	HS 2	ES
Comprimento da haste (mm)	375	521
Volume do recipiente, máx. (l)	7,57	18,9
Diâmetro do topo (mm)	67	83
Diâmetro inferior (mm)	83	95
Altura do corpo (mm)	60	95
Velocidade máxima de rotação (RPM)	1200	1000

De acordo com o sistema ligante/refractário que se pretendia testar, variando-se algumas condições operatórias, tais como a velocidade de rotação do misturador, volume do recipiente, armazenamento da barbotina, entre outras. Desta forma, foi possível de imediato ter uma percepção do comportamento do ligante em relação ao refractário e da sua relação em peso.

Tendo em conta que alguns sistemas testados apresentaram problemas de estabilização com agitação permanente ao ar, optou-se por, após a mistura, colocar a barbotina em recipientes fechados num sistema de rolos com velocidade variável (Figura 10.1) sendo estes abertos ape-

nas quando existisse a necessidade de utilizar a barbotina ou fazer monitorização da viscosidade e do pH.



Figura 10.1 - Armazenamento da barbotina em rolos de velocidade variável.

Nesta fase, os problemas de gelificação prematura foram uma constante devido à elevada instabilidade das barbotinas. Essa instabilidade revelou-se a partir de variações do pH que originavam bruscos aumentos da viscosidade e consequente gelificação. Este facto foi mais evidente em barbotinas à base de farinha de ítria com determinados ligantes, por isso achou-se que era importante controlar alguns parâmetros para melhor compreender e prever tais problemas. Cerca de 5 minutos após a realização da mistura fazia-se uma medição do pH e da viscosidade, sendo estes valores uma referência ao longo do estudo. Cerca de 10 minutos antes de se efectuarem novas medições, era ligado o misturador, de modo a ter uma suspensão mais homogénea no momento da medição.

De entre os parâmetros mais analisados, destacam-se:

- Medição da viscosidade em segundos com recurso a um viscosímetro copa *Zahn #4* (Figura 10.2);
- Medição do pH (gama: 0/14) e temperatura (gama -50 a 150ºC) com recurso ao modelo *Testo 23* (Figura 10.3);
- Medição da densidade da barbotina.



Figura 10.2 - Viscosímetro copa *Zahn #4*.



Figura 10.3 - Medidor de pH Testo 23.

10.2 Sistemas ligante/refractário testados

Após a pesquisa bibliográfica realizada, e em conformidade com os pressupostos definidos nessa mesma pesquisa, adquiriu-se um conjunto de matérias-primas que permitiram desenvolver diferentes tipos de barbotinas.

Na Tabela 10.2 é possível verificar as combinações realizadas entre os diferentes ligantes e refractários, identificadas por B1 a B15.

Tabela 10.2 - Matriz de combinações testadas entre ligantes e refractários.

		Ligantes						
		Silicato de etilo	*Ludox SK*	Sílica col. *Levasil 300/30*	Silica col. *Levasil 300/30* + *Ludox SK*	Acetato de zircónia	Carbonato de Zircónia Amoniacal	Ítria coloidal
Farinhas	Zircónia estab.com cálcia -325mesh					B2	B1	
	Zircónia estab.com ítria -325mesh		B3					
	Ítria (chinesa) 4µm	B7	B8	B9	B10	B4	B5	B6
	Ítria (INEGI) 150µm	B11			B12			B13
	Ítria (Treibacher) - 200mesh	B14			B15			

Nos pontos seguintes deste capítulo faz-se uma descrição da composição das barbotinas, do seu comportamento e evolução dos principais parâmetros de controlo destas, de acordo com a designação definida na matriz anterior. A sequência de utilização das matérias-primas usadas no desenvolvimento das barbotinas deveu-se à ordem com que elas iam sendo fornecidas.

10.2.1. Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada

Barbotina B1 - Barbotina à base de farinha de zircónia estabilizada com cálcia e carbonato de zircónia amoniacal

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.3.

Tabela 10.3 - Composição da barbotina B1.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	Carbonato de ZrO2 amoniacal	1	ZrO2
Farinha	ZrO2 (CaO) -325mesh	4	ZrO2

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os seguintes valores para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza (Tabela 10.4).

Tabela 10.4 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B1	ZrO2	78,8
	CaO	4,8
	outros	2,8

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade, pH e densidade apresentados na Tabela 10.5.

Tabela 10.5 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B1.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	10
pH	9,5
Densidade (g/cm^3)	3,2

Neste caso particular, começamos por analisar o comportamento da barbotina partindo de uma viscosidade inicial relativamente baixa, no entanto, fizeram-se algumas experiências em que se variou a relação ligante/refractário, como mostra a Figura 10.4**,** de forma a ter uma percepção dessa relação dentro de um intervalo de viscosidades susceptível de serem utilizadas no fabrico das carapaças cerâmicas. A opção por uma determinada viscosidade é função das características funcionais pretendidas para determinada carapaça, seja ela cadinho ou molde. Esta temática será discutida no capítulo seguinte.

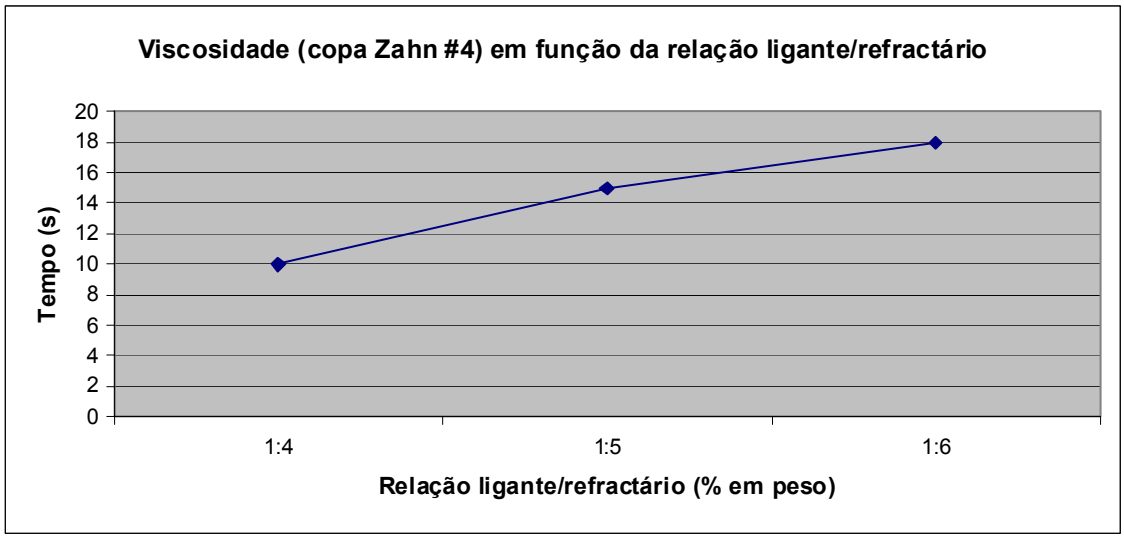


Figura 10.4 - Variação da viscosidade em função da relação ligante/refractário.

No decurso do desenvolvimento desta barbotina, constatou-se a dificuldade que é trabalhar num ambiente com intenso odor a amoníaco, causando forte irritabilidade nos olhos, pele e sistema respiratório.

É importante para quem trabalha com este tipo de ligantes o uso do equipamento de protecção, nomeadamente máscara e luvas. O uso deste tipo de barbotinas em processo industrial deve contemplar um equipamento eficaz de exaustão.

Devido ao odor intenso, optou-se por colocar a barbotina num recipiente fechado, tendo apenas um orifício em borracha para passagem da haste do misturador. Este recipiente apenas era aberto para controlo dos parâmetros acima mencionados.

Devido à falta de estanquicidade do recipiente, foi impossível evitar a evaporação do amoníaco e da água, pelo que ao fim de 3 dias verificou-se um aumento significativo da viscosidade e um abaixamento do pH notando-se uma tendência para a gelificação. A solução encontrada para a regeneração e estabilização da barbotina baseou-se em pequenas adições de amónia e água desionizada ajustando o pH de modo a controlar a carga eléctrica na superfície dos óxidos. Com este procedimento conseguiu-se manter a barbotina estável durante 21 dias, prazo em que esta gelificou.

Barbotina B2 - Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada com cálcia e acetato de zircónia

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.6.

Tabela 10.6 - Composição da barbotina B2.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	Acetato de zircónia	1	ZrO2
Farinha	ZrO2 (CaO) -325mesh	5	ZrO2

A adição de mais refractário ao ligante em relação ao caso anterior deve-se ao facto de se ter desenvolvido esta barbotina com uma viscosidade mais elevada.

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.7 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.7 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina, em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B2	ZrO2	83,8
	CaO	2,9
	outros	0,5

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade, pH e densidade apresentados na Tabela 10.8.

Tabela 10.8 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B2.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	13
pH	4
Densidade (g/cm^3)	3,31

Embora não sendo tão incómodo como o odor a amoníaco, também estas barbotinas apresentam um odor intenso a ácido acético (presente na sua composição), pelo que o uso de equipamento de protecção adequado é também aconselhado durante o manuseamento destes materiais.

Tal como na barbotina B1 foram necessárias sucessivas adições de água desionizada e ácido acético para suprir a evaporação deste e repor os valores de pH e viscosidade.

Constatou-se também comparativamente à barbotina B1, que para a mesma velocidade de rotação do misturador nos momentos que antecediam as medições dos principais parâmetros, havia um aumento da temperatura e consequente aumento da viscosidade, sendo necessárias maiores adições de água desionizada.

Por sua vez, a adição do ácido acético era realizada aos poucos, porque, em ensaios realizados paralelamente verificou-se que quando adicionado em excesso, desencadeava uma reacção exotérmica violenta provocando uma gelificação prematura. Apesar disto foi possível manter esta barbotina estável durante 31 dias.

Barbotina B3 - Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada com ítria e sílica coloidal – Ludox SK

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.9.

Tabela 10.9 - Composição da barbotina B3.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	*Ludox SK*	1	SiO_2
Farinha	ZrO_2 (Y_2O_3) -325mesh	4	ZrO_2

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.10 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.10 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B3	ZrO_2	74,3
	Y_2O_3	5,1
	SiO_2	5,0
	outros	0,7

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade, pH e densidade apresentados na Tabela 10.11.

Tabela 10.11 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B3.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	10,2
pH	6
Densidade (g/cm^3)	2,93

Após o primeiro dia de trabalho com esta barbotina verificou-se uma menor tendência para a variação do pH, sendo apenas necessário adicionar regularmente água desionizada para repor as perdas por evaporação.

A maior estabilidade desta barbotina já era algo esperado devido à presença de surfactantes na constituição do ligante – *Ludox SK* que lhe conferem uma estabilidade (menor sensibilidade a variações de pH) superior às barbotinas com base em sílicas coloidais convencionais, bem como menor necessidade de manutenção e monitorização.

Esta barbotina permaneceu estável durante 70 dias em recipientes de plástico devidamente fechados e num sistema de rolos (permanente agitação).

Comparação da durabilidade e relação ligante/refractário das barbotinas à base de zircónia estabilizada, em função dos 3 ligantes testados

Concluída a análise individual das barbotinas à base de zircónia estabilizada, é possível observar no gráfico da Figura 10.5 a comparação em termos da relação ligante/refractário e durabilidade das barbotinas em função dos três ligantes estudados. Da análise deste gráfico, realça o facto da elevada durabilidade da barbotina à base de *Ludox SK*. A barbotina à base de carbonato de zircónia amoniacal revelou-se um pouco mais difícil de estabilizar devido à elevada taxa de evaporação da amónia.

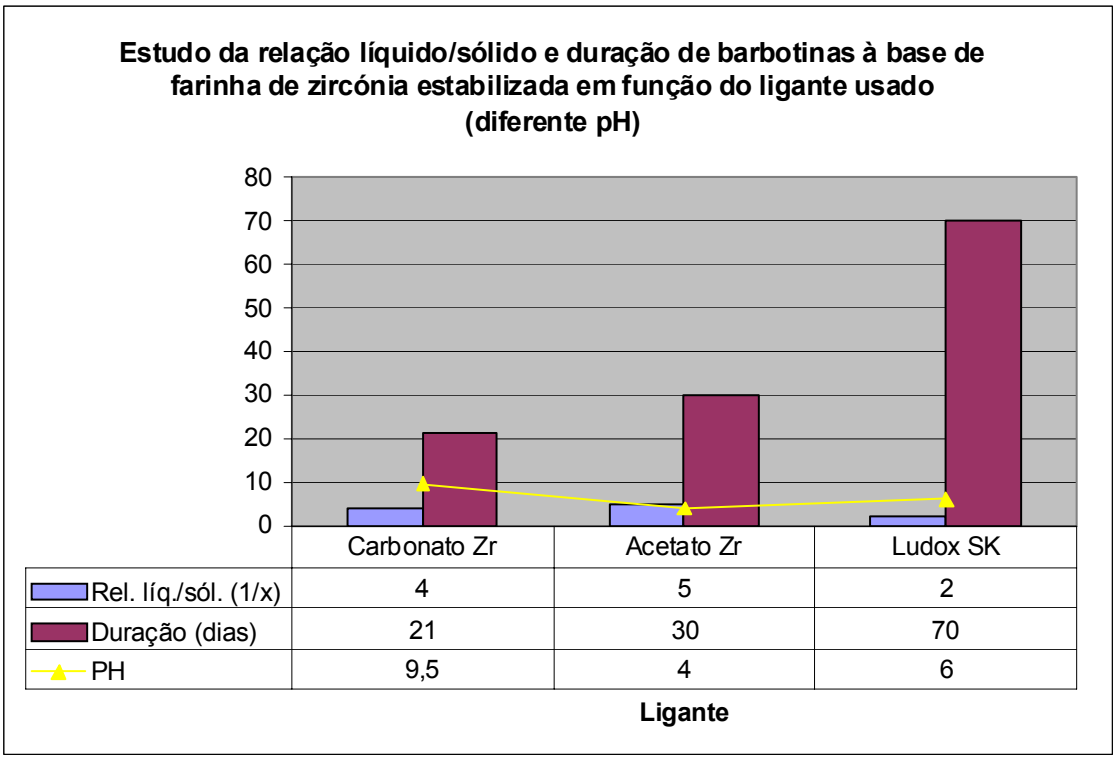


Figura 10.5 - Estudo da relação líquido/sólido e duração de barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada em função do ligante usado.

10.2.2. Barbotinas à base de farinha de ítria 4μm

Barbotina B4 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e acetato de zircónia

Nesta barbotina, sentiu-se imediatamente muita dificuldade em conseguir adicionar farinha ao ligante em proporções semelhantes aos casos anteriormente descritos (1:4).

A razão para esta dificuldade era esperada e deve-se ao facto de se usar uma farinha com uma granulometria muito baixa e por conseguinte uma elevada área superficial exposta, tendendo a

uma elevada absorção do líquido.

No entanto, as características da farinha de ítria deixavam antever outros problemas, nomeadamente tendência para a hidrólise com consequências ao nível da formação de hidróxido de itria cujo pH é bastante elevado.

Esta instabilidade no valor de pH (neste caso, aumento do pH) associada a um ligante tipicamente ácido, que pela sua natureza tende a aumentar a taxa de dissolução da ítria, levaram a que rapidamente houvesse um aumento da viscosidade e rapidamente a barbotina tendesse a gelificar.

Tentaram-se fazer pequenas adições de água e ácido acético, no sentido de restabelecer o pH e viscosidade inicial, no entanto verificou-se uma espécie de reacção exotérmica que resultou num aumento brusco da temperatura da barbotina até cerca de 100ºC, de tal forma que a barbotina gelificou quase instantaneamente.

De entre as diversas experiências que se efectuaram nenhuma permitiu estabilizar a barbotina mais do que 1 hora.

Tendo em conta os resultados obtidos, optou-se por abdicar de tentar obter carapaças baseadas neste sistema. O fluxograma da Figura 10.6 descreve os problemas associados ao uso da farinha de ítria de 4μm e acetato de zircónia (ligante ácido).

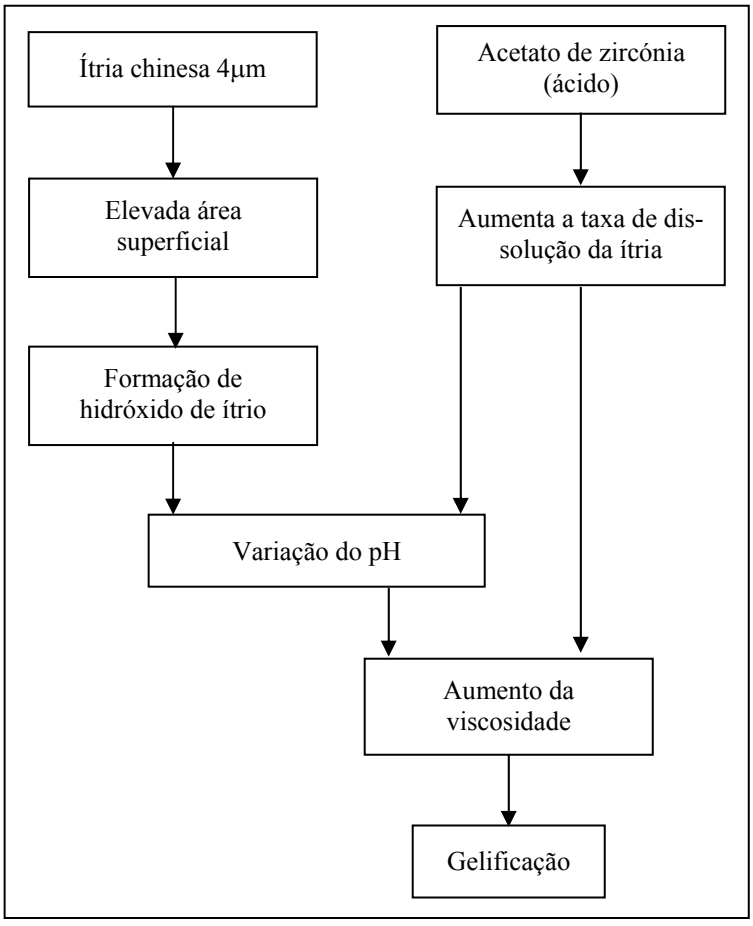


Figura 10.6 - Factores que originam gelificação da barbotina B4.

Barbotina B5 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e carbonato de zircónia amoniacal

Tendo em conta os problemas que tivemos anteriormente com a barbotina B4 relativamente à quantidade de farinha de ítria que foi possível adicionar ao ligante, era de esperar que tal se confirmasse também neste sistema.

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.12.

Tabela 10.12 - Composição da barbotina B5.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	Carbonato de Zr	1	ZrO_2
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	0,9	Y_2O_3

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.13.

Tabela 10.13 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	15
pH	10,5

Apesar das constantes correcções de pH e viscosidade, apenas se conseguiu manter esta barbotina estável durante 1½ dia.

No sentido de aumentar a durabilidade da barbotina, adicionou-se cerca de 50% de amoníaco ao ligante (em peso). Desta forma, pretendeu-se fornecer uma fonte de iões hidroxilo (trata-se de um grupo funcional presente nas bases dos hidróxidos representado pelo radical OH^-), de forma a suprimir o efeito da hidrólise da ítria na barbotina e consequentemente prevenir a gelificação prematura da ítria.

A Tabela 10.14 apresenta a composição de base após a adição do amoníaco.

Tabela 10.14 - Composição da barbotina B5 após adição de amoníaco.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	Carbonato de Zr + amoníaco (50% do peso de ligante)	1	ZrO_2
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	1,4	Y_2O_3

Imediatamente após a adição de amoníaco numa quantidade equivalente a 50% (em peso) do

ligante, a barbotina apresentava um valor muito alto de pH, baixando rapidamente para cerca de 11,3 (Tabela 10.15).

Tabela 10.15 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5 após a adição de amoníaco.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	10,5
pH	11,3

Esta barbotina permaneceu estável armazenada em recipientes fechados de plástico e em agitação em rolos durante 6 dias.

No gráfico da Figura 10.7 é possível verificar a evolução na relação ligante/refractário e duração da barbotina após as alterações efectuadas.

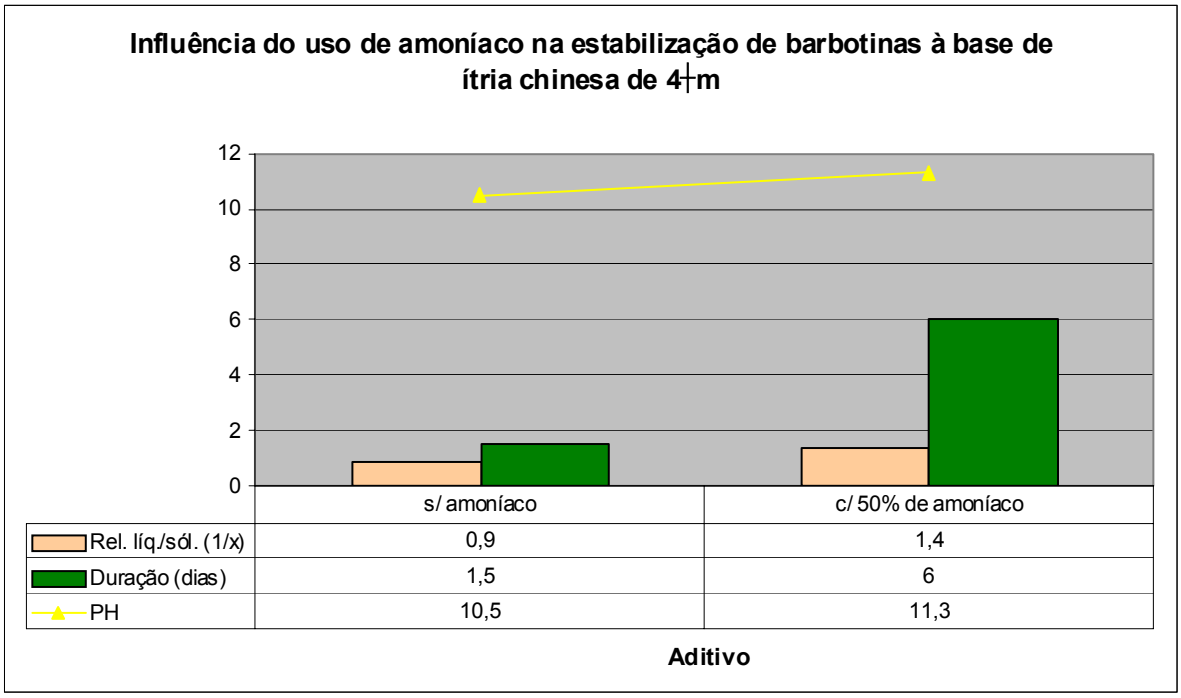


Figura 10.7 - Influência do amoníaco na estabilização da barbotina.

Apesar de se ter melhorado o comportamento da barbotina, parece à primeira vista que a quantidade de refractário adicionada ao ligante não permite ter uma quantidade suficiente de ítria no *facecoat* que dê garantias de sucesso relativamente à reactividade com o titânio fundido (Tabela 10.16).

Tabela 10.16 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B5	ZrO_2	5,0
	Y_2O_3	58,3
	outros	3,9

Barbotina B6 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e ítria coloidal

Este foi um sistema que à partida já suscitava grandes reservas, devido ao facto de todos os contactos que haviam sido estabelecidos no sentido de obter informações acerca deste ligante apontarem para uma extrema instabilidade.

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.17.

Tabela 10.17 - Composição da barbotina B6.

	Designação	Relação ligante/refractário	Natureza
Ligante	Ítria coloidal	1	Y_2O_3
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	1,35	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentado na Tabela 10.18 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.18 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B6	Y_2O_3	63,4

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.19.

Tabela 10.19 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B5.

	5 Minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	12
pH	7,5

De facto, os receios iniciais confirmaram-se ao conseguir manter a barbotina estável apenas

durante cerca de 3 horas.

Apesar de durante as 3 horas o pH não ter variado muito, a gelificação deu-se quase instantaneamente ao fim desse tempo.

Assim, esta barbotina torna-se quase impossível de utilizar em aplicações industriais.

Barbotina B7 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e silicato de etilo

A opção por iniciar os testes com este ligante, centrou-se na particularidade de se tratar de um ligante de base não aquosa. Ou seja, ao diminuir o contacto da farinha de ítria de 4μm com a água, minimiza-se a tendência para a hidrólise e consequente gelificação prematura.

Quando se optou por testar este sistema surgiram dúvidas relacionadas com as normas ambientais que podem ser um pouco restritivas, obrigando a equipamentos adequados no caso de se pretender avançar para um processo industrial. Apesar disto não houve receio de avançar, já que no futuro, caso seja necessário apoio na definição dos equipamentos adequados, existem dentro do Grupo *Zollern* empresas com experiência acumulada com este tipo de ligantes em aplicações idênticas.

O silicato de etilo utilizado não era pré hidrolisado contendo cerca de 42% de sílica (em peso). Após hidrólise com álcool etílico a 98% esse valor baixou para cerca de 21%.

Os primeiros ensaios com este ligante e farinha de ítria não foram muito bem sucedidos devido à elevada taxa de evaporação do álcool, provocando um rápido aumento da viscosidade e muito pouco tempo de escorrimento após mergulho de modelos em cera. Estes mergulhos não tiveram o objectivo de construir carapaças. Foram feitos precisamente porque o comportamento da barbotina não parecia o mais adequado e assim seria possível intervir nesta fase inicial, de modo a colmatar outros problemas que poderiam surgir futuramente no fabrico das carapaças.

Numa tentativa de contornar este problema, optou-se por adicionar cerca de 50% (em relação ao silicato de etilo hidrolisado – em peso) de solvente TPM, cujas principais características são:

- Baixa taxa de evaporação;
- Elevada taxa de solubilidade;
- Baixa viscosidade;
- Contém agentes polímericos que actuam na superfície das partículas aumentando a estabilidade do sistema ao longo do tempo (estabilização estérea).

Para além destas vantagens, ao diluir cerca de 50% (em peso) de TPM no silicato de etilo hidrolisado, reduz-se a quantidade de sílica presente no sistema para aproximadamente 14%.

Em suma, passa-se a utilizar um ligante constituído por três partes iguais de silicato de etilo, álcool etílico e TPM, a menos de uma pequena quantidade de ácido e água, necessárias para a

hidrólise do silicato de etilo.

A Tabela 10.20 apresenta a composição de duas barbotinas (uma sem qualquer aditivo e outra com 50% de TPM) e a respectiva relação ligante/refractário e duração de ambas.

Tabela 10.20 - Composição da barbotina B7.

Ligante	Farinha	Aditivos	Relação ligante / refractário	Duração (dias)
Silicato de etilo	Ítria (chinesa) 4μm	-	1,7	2
		50% TPM (em relação ao ligante)	2	28

Na Figura 10.8 é possível verificar a evolução da barbotina em termos da relação ligante/refractário e durabilidade, após a adição do TPM.

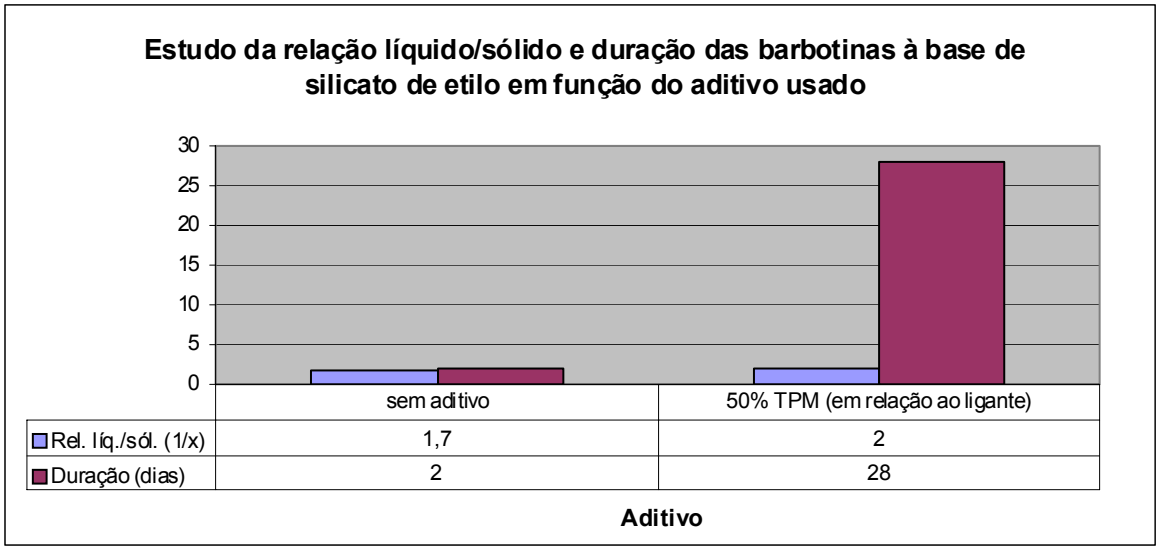


Figura 10.8 - Evolução da relação líquido/sólido e durabilidade da barbotina B7 após a adição do TPM.

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.21 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.21 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B7	SiO_2	4,7
	Y_2O_3	66,7

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na

Tabela 10.22).

Tabela 10.22 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B7.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	12
pH	6

Esta barbotina permaneceu fechada em recipientes de plástico fechados e em agitação permanente durante 28 dias até gelificar.

Cada vez que a barbotina era aberta para testes, tinha tendência para aumentar a viscosidade, pelo que era frequente adicionar pequenas quantidades de TPM e álcool (em igual proporção) de modo a restabelecer os parâmetros medidos inicialmente.

Barbotina B8 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e sílica coloidal - Ludox Sk

Apesar deste ligante ter características que conferem habitualmente às barbotinas boa estabilidade ao longo do tempo, não se podia esquecer o efeito que teve a utilização de um ligante ácido com farinha de ítria (barbotina B4).

Assim, pretendeu-se com este sistema confirmar em certa parte o problema da dissolução da ítria quando em presença de meios ácidos.

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.23.

Tabela 10.23 - Composição da barbotina B8.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	*Ludox SK*	1	SiO2
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	1	Y2O3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.24 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.24 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B8	SiO2	12,5
	Y2O3	50,0

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.25.

Tabela 10.25 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B8.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	8
pH	7,4

Em relação à estabilização da barbotina, verificou-se um aumento gradual da viscosidade ao longo do tempo fazendo com que a barbotina gelificasse ao fim de 1 dia.

Uma vez que os resultados não foram promissores, optou-se por não avançar mais com o estudo desta barbotina.

Barbotina B9 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e sílica coloidal – Levasil 300/30

Embora se soubesse que ao usar sílica coloidal como ligante, se estava a introduzir sílica na barbotina em quantidades que poderiam ser inviáveis no futuro, pretendeu-se com estes materiais, ditos convencionais, arranjar uma solução mais barata que permitisse estabilizar a barbotina ao longo de vários dias para a partir daí se tentar reduzir a quantidade de sílica através da adição de outros elementos.

O facto de se persistir no desenvolvimento de barbotinas baseadas neste tipo de ligantes, deve-se a um conjunto de vantagens relativamente a outros ligantes:

- Maior disponibilidade da matéria-prima (trata-se de um material muito usado na fundição de precisão)
- Boa resistência mecânica das carapaças
- Menos problemas ambientais, relativamente a ligantes como silicato de etilo e o carbonato de zircónia amoniacal
- Reduzido custo da matéria-prima

A maior dificuldade foi conseguir definir uma gama de pH que origine uma elevada diferença de potencial da barbotina resultando numa elevada força de repulsão entre as partículas (estabilização electrostática).

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.26.

Tabela 10.26 - Composição da barbotina B9.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	*Levasil 300/30*	1	SiO_2
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	1	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.27 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.27 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B9	SiO_2	15
	Y_2O_3	66,7

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.28.

Tabela 10.28 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B9.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	29
pH	9,6

Tal como no caso anterior, também nesta barbotina não foi possível adicionar refractário nas quantidades pretendidas, o que faz com que exista uma grande quantidade de sílica na barbotina.

Pelo que já foi referido e por ter gelificado ao fim de 1 dia, optou-se por não continuar com mais ensaios com esta barbotina B9, avançando para uma mistura de diferentes tipos de sílica coloidal, de forma a trabalhar noutra gama de pH.

Barbotina B10 - Barbotinas à base de farinha de ítria 4-7μm (chinesa) e sílica coloidal – Levasil 300/30 + Ludox SK

Tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, em que na barbotina B8 se obteve um pH de 7,4 usando *Ludox SK* (pH 4,6) e na barbotina B9 um pH de 9,6 usando *Levasil 300/30* (pH 10), optou-se por usar uma mistura de *Ludox SK* com *Levasil 300/30* obtendo assim um ligante com um pH de 8,5.

O procedimento adoptado foi, misturar inicialmente os dois ligantes, mantendo-os em agita-

ção durante algumas horas. Em seguida adicionou-se o refractário, obtendo a composição apresentada na Tabela 10.29.

Tabela 10.29 - Composição da barbotina B10.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	*Levasil 300/30 + Ludox SK*	1	SiO_2
Farinha	Ítria (chinesa) 4 μm	2	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.30 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.30 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B10	SiO_2	9,2
	Y_2O_3	66,7

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH mostrados na Tabela 10.31.

Tabela 10.31 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B10.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	14
pH	8,3

De acordo com estes resultados, é já possível verificar uma evolução em relação às barbotinas B8 e B9 no que diz respeito ao comportamento em termos de relação ligante/refractário. Julga-se que dificilmente se conseguirá adicionar mais farinha de ítria enquanto se estiver a trabalhar com esta granulometria (4μm).

No aspecto da estabilidade ao longo do tempo é que se verifica uma evolução realmente significativa, tendo esta barbotina permanecido (fechada em agitação nos rolos) estável mais do que 30 dias até gelificar.

O gráfico da Figura 10.9 ajuda a perceber a influência do tipo de sílica coloidal e respectivo pH na relação ligante/refractário e durabilidade das barbotinas à base de ítria chinesa de 4μm.

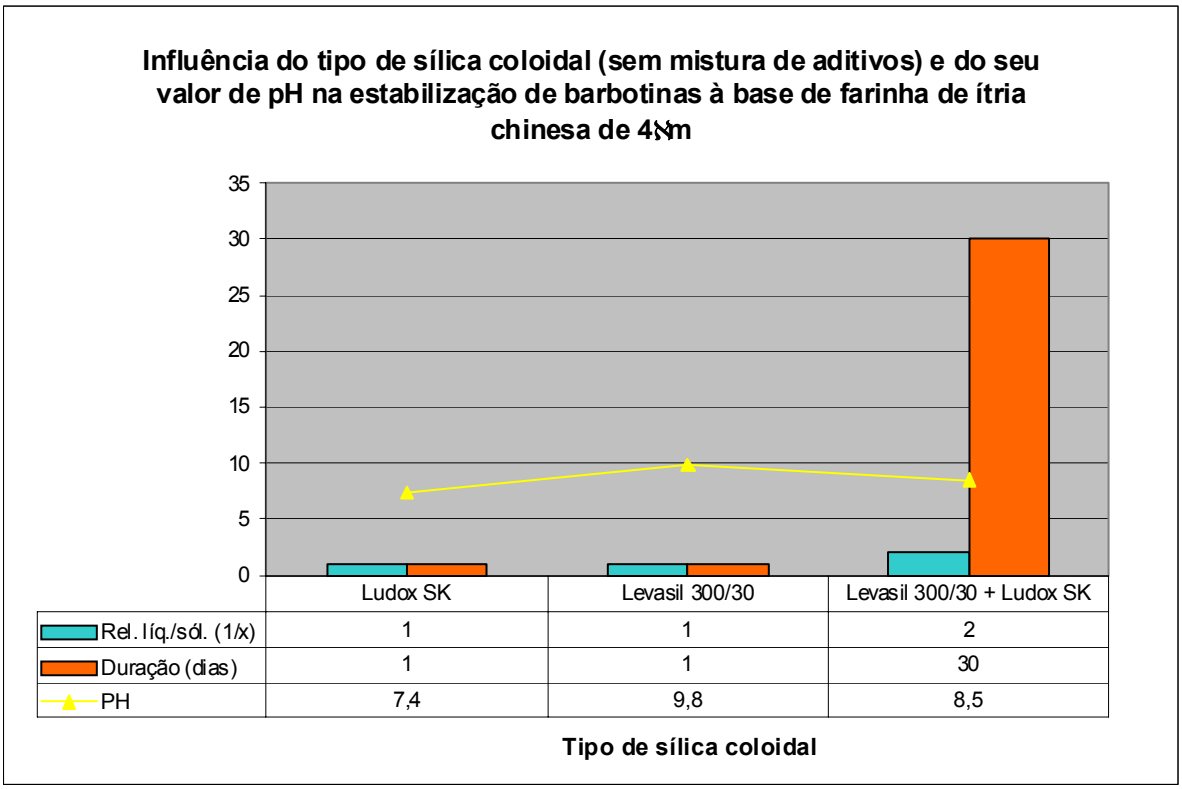


Figura 10.9 - Influência do tipo de sílica coloidal (diferentes pH) na estabilização de barbotinas à base de farinha de ítria chinesa de 4µm.

De facto, esta parece ser uma solução interessante dada a sua estabilidade ao longo do tempo.

Existem várias acções que podem trazer melhores resultados em termos de quantidade de sílica na barbotina, nomeadamente:

- Utilização de farinha com maiores granulometrias, de modo a conseguir aumentar a relação ligante/refractário;
- A adição de água ao ligante sem comprometer a resistência mecânca das futuras carapaças.

O gráfico da Figura 10.10 compara a relação ligante/refractário e durabilidade das barbotinas à base de ítria (chinesa) de 4µm em função dos diferentes ligantes testados.

Conforme se pode verificar, quer em termos de relação líquido/sólido, quer em termos de durabilidade, destacam-se os seguintes ligantes:

- Silicato de etilo hidrolizado + TPM;
- *Ludox Sk + Levasil 300/30*.

Assim sendo, continuou-se o desenvolvimento de novas barbotinas recorrendo a soluções idênticas a estas duas mas com farinha de ítria de maior granulometria. Para além do silicato de etilo e da mistura de sílica coloidal, optou-se por fazer mais alguns testes com ítria coloidal por se tratar do único sistema que permite ter somente ítria como constituintes sólidos na bar-

botina.

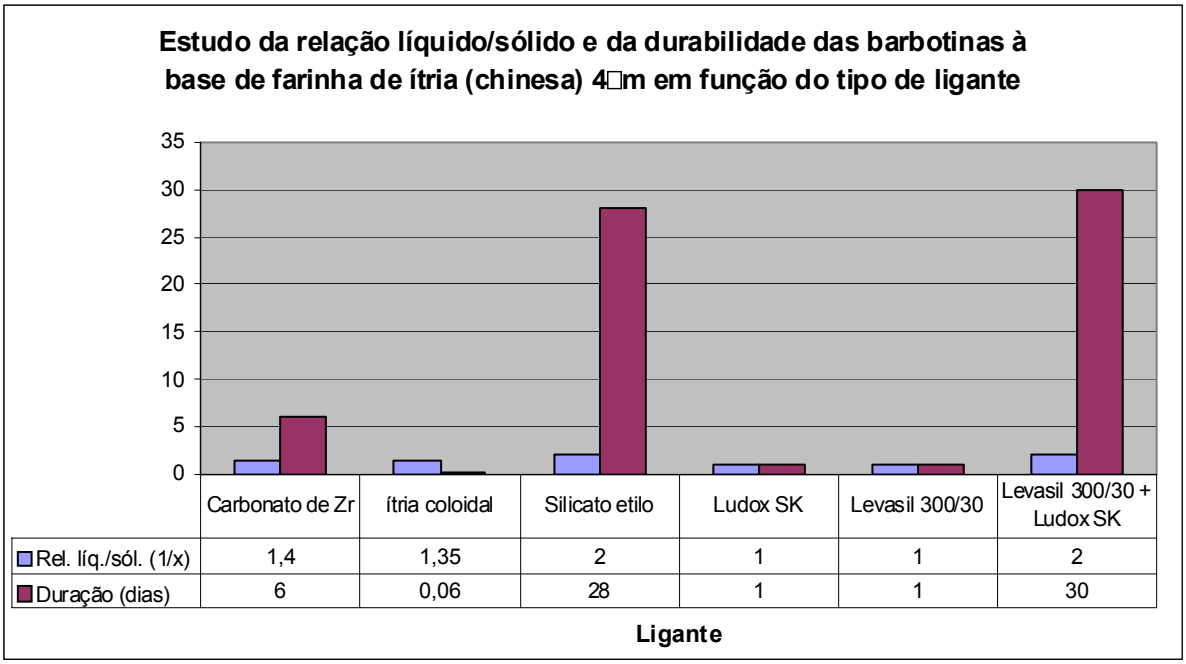


Figura 10.10 - Influência dos diferentes ligantes relativamente à relação ligante/refractário e durabilidade de barbotinas à base de ítria de 4μm.

10.2.3. Barbotinas à base de farinha de ítria 150μm

Barbotina B11 - Barbotinas à base de farinha de ítria 150μm (INEGI) e silicato de etilo

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.32.

Tabela 10.32 - Composição da barbotina B11.

	Designação	Relação ligante/refractário	Natureza
Ligante	Silicato etilo hidrolisado + TPM	1	SiO_2
Farinha	Ítria (INEGI) 150μm	4	Y_2O_3

Tal como já tinha sido referido anteriormente, a elevada área superficial provocada pela baixa granulometria da ítria não permitia relações líquido/sólido superiores a 1:2. Neste caso foi possível adicionar o dobro do refractário, tendo influência directa na redução final da quantidade de sílica.

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.33 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.33 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B11	SiO_2	2,8
	Y_2O_3	80

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.34.

Tabela 10.34 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B11.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	11
pH	6,5

Através da adição de TPM e álcool em pequenas quantidades, conseguiu-se controlar ligeiras variações de pH e viscosidade, mantendo dessa forma a barbotina estável durante mais de 30 dias num recipiente fechado em agitação permanente em rolos.

*Barbotina B12 - Barbotinas à base de farinha de ítria 150μm (*INEGI*) e sílica coloidal – Levasil 300/30 + Ludox SK*

Tendo como referência os bons resultados obtidos com a barbotina B10, e com o objectivo de baixar a quantidade de sílica final, optou-se, por adicionar 50% de água (em relação ao ligante – em peso) obtendo desta forma a seguinte composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.35.

Tabela 10.35 - Composição da barbotina B12.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	33% *Levasil 300/30* + 33% *Ludox SK* + 33% H2O	1	SiO_2
Farinha	Ítria (INEGI) 150 μm	3,4	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.36 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.36 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B12	SiO_2	4,2
	Y_2O_3	77,3

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.37).

Tabela 10.37 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B12.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	17
pH	8,5

Com ligeiras adições de água de modo a compensar pequenos aumentos da viscosidade, foi possível manter a barbotina estável durante mais de 30 dias nas mesmas condições de armazenamento dos casos anteriores.

Barbotina B13 - Barbotinas à base de farinha de ítria 150μm (INEGI) e Ítria coloidal

Embora a sua instabilidade comprometa quase definitivamente a escolha da ítria coloidal como ligante, o facto de possuir somente sólidos de ítria na sua composição, faz com que se justifique o esforço de tentar arranjar um solução mais estável. Para isso desenvolveu-se a composição de base apresentada na Tabela 10.38.

Tabela 10.38 - Composição da barbotina B13.

	Designação	Relação ligante/refractário	Natureza
Ligante	Ítria coloidal	1	Y_2O_3
Farinha	Ítria (INEGI) 150μm	1,6	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.39 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.39 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B13	Y_2O_3	66,9

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.40.

Tabela 10.40 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B13.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	7,5
pH	11

Apesar de se ter conseguido aumentar a quantidade de ítria na barbotina, a durabilidade desta não excedeu as 6 horas. Assim sendo, optou-se por não avançar para mais desenvolvimentos com ítria coloidal.

O gráfico da Figura 10.11 ajuda a perceber porque se optou por continuar os testes apenas com silicato de etilo e mistura de sílica coloidal.

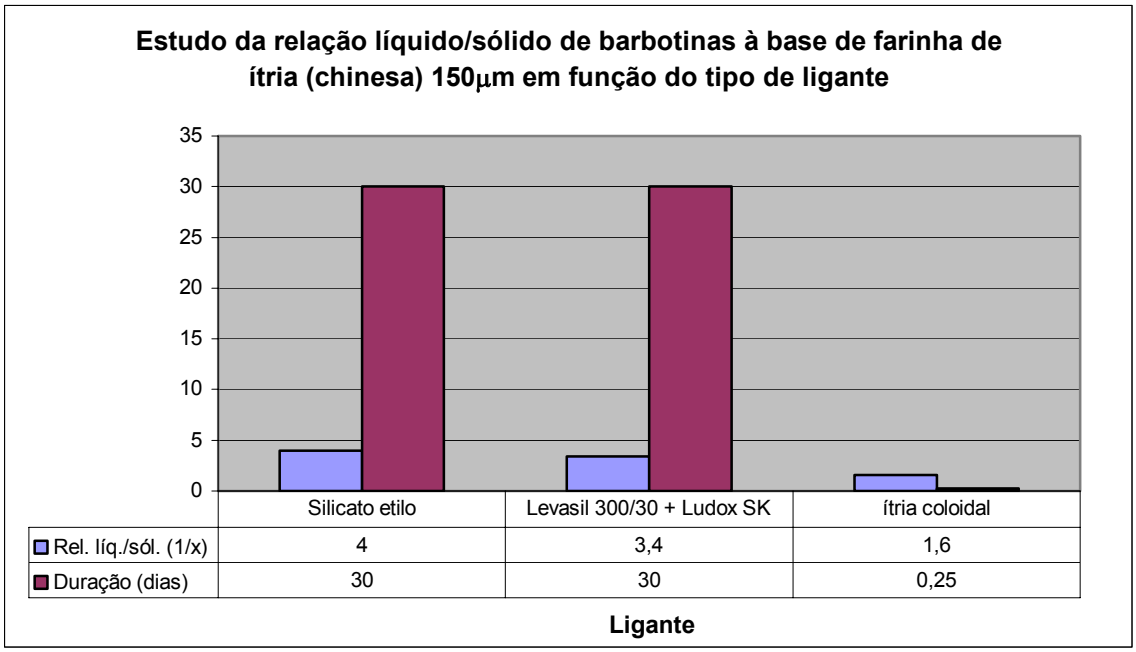


Figura 10.11 - Estudo da relação líquido/sólido de barbotinas à base de farinha de ítria (chinesa) 150μm em função do tipo de ligante.

Em relação aos sistemas que utilizam farinha de ítria de 4μm, realça o facto de conseguirmos uma maior adição de refractário, o que é benéfico em termos de redução da quantidade de sílica presente na barbotina.

Esta farinha de 150μm processada no INEGI a partir da farinha (chinesa) de 4μm apresenta uma granulometria que não obedece aos padrões convencionais das farinhas usadas em fundição de precisão devido aos meios improvisados que se usaram no INEGI. Por isso, utilizou-se nos ensaios seguintes uma farinha de -200mesh recomendada pelo fornecedor para este tipo de aplicações.

10.2.4. Barbotinas à base de farinha de ítria -200mesh

Barbotina B14 - Barbotinas à base de farinha de ítria -200 mesh (Treibacher) e Silicato de etilo

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.41.

Tabela 10.41 - Composição da barbotina B14.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	Silicato etilo hidrolisado + TPM	1	SiO_2
Farinha	Ítria (*Treibacher*) -200mesh	4	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.42 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.42 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B14	SiO_2	2,8
	Y_2O_3	80

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.43.

Tabela 10.43 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B14.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	11
pH	6.5

Em termos de durabilidade, esta barbotina permaneceu estável durante mais de 30 dias, tal como os casos anteriores de utilização de silicato de etilo.

Barbotina B15 - Barbotinas à base de farinha de ítria -200 mesh (Treibacher) e sílica coloidal – Levasil 300/30 + Ludox Sk

A composição de base que deu origem a esta barbotina está descrita na Tabela 10.44.

Tabela 10.44 - Composição da barbotina B15.

	Designação	**Relação ligante/refractário**	**Natureza**
Ligante	33% *Levasil 300/30* + 33% *Ludox SK* + 33% H_2O	1	SiO_2
Farinha	Ítria (INEGI) -200mesh	4	Y_2O_3

Tendo em conta estas relações ligante/refractário (em peso), obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 10.45 para a percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

Tabela 10.45 - Percentagem (em peso) de cada elemento sólido presente na barbotina em função da sua natureza.

	% sólidos na barbotina em função da natureza	
B15	SiO_2	3,7
	Y_2O_3	80

Após 5 minutos de mistura obtiveram-se os valores de viscosidade e pH apresentados na Tabela 10.46.

Tabela 10.46 - Parâmetros medidos após 5 minutos de mistura relativos à barbotina B15.

	5 minutos após mistura
Viscosidade (seg - Zahn #4)	12
pH	8,5

Em termos de durabilidade, esta barbotina permaneceu estável durante mais de 30 dias, tal como nos casos anteriores de utilização de mistura de sílica coloidal independentemente da farinha de ítria usada.

Com esta farinha de -200mesh realça-se apenas o facto de ser possível adicionar maior quantidade de refractário. Neste contexto, o gráfico da Figura 10.12 apresenta uma estimativa da quantidade de sólidos (em peso e em função da sua natureza) presentes nas diferentes barbotinas.

Da análise do gráfico destacam-se as barbotinas B11, B14 e B15 como sendo aquelas que contêm maior quantidade de ítria e menor quantidade de sílica.

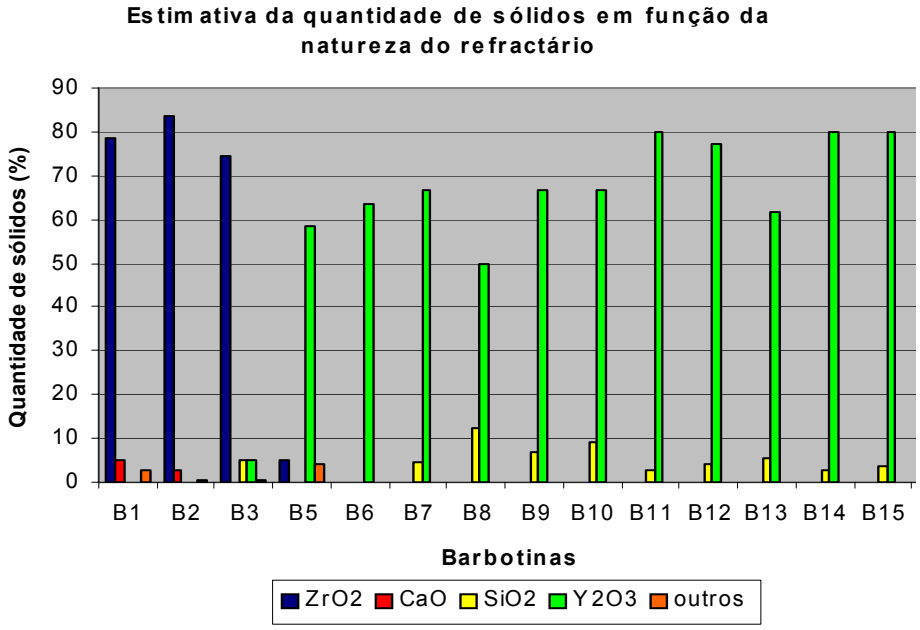


Figura 10.12 - Quantidade de sólidos presentes na barbotina.

Assim, apresentam-se as principais conclusões:

- A utilização de granulometrias muito baixas e elevada área superficial exposta origina uma elevada absorção do líquido não permitindo grandes adições de refractário ao ligante, originando consequentemente baixos teores de sólidos e, futuramente, camadas de contacto pouco densas (porosas);

- O contacto da ítria com a água, provoca uma tendência para a hidrólise da ítria (particularmente com granulometrias baixas) com consequências ao nível da formação de hidróxido de itrio, cujo pH é bastante elevado, originando grande instabilidade da barbotina;

- Elevada sensibilidade da ítria a variações de pH;

- Elevada instabilidade da ítria coloidal que praticamente inviabiliza a sua aplicação;

- O uso de ligante não aquoso (silicato de etilo) minimiza a tendência para a hidrólise da ítria e consequente gelificação prematura;

- Perante ligantes ácidos, a taxa de dissolução da ítria aumenta provocando variações de pH que podem levar a gelificação prematura;

- De entre os sistemas testados, e perante todos os dados recolhidos, seleccionamos os seguintes sistemas como sendo os mais promissores:

  - ♦ Farinha de ítria -200 mesh (Treibacher) e Silicato de etilo;

  - ♦ Farinha de ítria -200 mesh (Treibacher) e Sílica coloidal – *Levasil 300/30* + *Ludox SK*.

CAPÍTULO 11

FABRICO DE CARAPAÇAS CERÂMICAS COM DIFERENTES TIPOS DE LIGANTES E CERÂMICOS

11.1 Equipamentos para fabrico de carapaças cerâmicas

Embora o INEGI já estivesse bem equipado no que diz respeito ao laboratório de *investment casting*, os equipamentos existentes eram demasiado grandes em volume para trabalhar com matérias-primas muito dispendiosas e que necessariamente se iriam estragar nos testes iniciais. Assim, optou-se por adquirir alguns equipamentos adicionais para este projecto, tais como dois leitos fluidizados, duas tinas rotativas, uma câmara amoniacal, bancas de lavagem, entre outros equipamentos de apoio ao laboratório.

A aquisição destes equipamentos permitiu desenvolver este trabalho com alguma autonomia, sem haver colisão com os trabalhos de produção em curso quer na ZCP, quer no INEGI, criando desde início uma pequena célula produtiva que servirá de ponto de partida para a futura unidade de vazamento de ligas de titânio que se pretende implementar na ZCP.

De seguida, apresenta-se a lista dos equipamentos do sector de cerâmica disponíveis no INEGI e na ZCP, utilizados no decurso deste trabalho:

- Duas tinas rotativas com velocidade variável e com capacidade de 58 litros cada (250mm de diâmetro e altura de 300mm) (Figura 11.1(a));
- Dois leitos fluidizados com capacidade de 118 litros cada (250mm de diâmetro e 600mm de altura) (Figura 11.1(b));
- Chuveiro para polvilhação de partículas (Figura 11.1(c));
- Câmara amoniacal (Figura 11.1(d));
- Sistema de rolos para armazenamento de barbotinas em agitação;
- Sistemas móveis de ventilação;
- Bancas com tinas de lavagem;
- Diverso equipamento laboratorial de apoio à cerâmica, nomeadamente:
    - ♦ Equipamento para ensaios de permeabilidade;
    - ♦ Máquina de ensaios de flexão;

- Medidor de pH;
- Viscosímetro;
- Multímetro;
- Misturadores manuais (berbequins);
- Balança.



Figura 11.1 - (a)Tinas com velocidade variável; (b) Leitos fluidizados; (c) Chuveiro; (d) Câmara amoniacal.

Para além destes equipamentos, a sala encontra-se climatizada para um efectivo controlo de temperatura e humidade. Os valores de referência para estes parâmetros são de 23±2ºC e humidade relativa de 40 a 50%.

11.2 Procedimento geral usado no fabrico cadinhos e carapaças cerâmicas

Neste ponto pretende-se descrever numa abordagem genérica, o procedimento que foi usado no fabrico dos cadinhos e carapaças cerâmicas, bem como as principais precauções a ter em consideração. Na secção 11.3, far-se-á uma abordagem mais pormenorizada sobre os procedimentos usados em função da barbotina seleccionada.

Recepção dos modelos em cera provenientes do sector de injecção e colagem

A partir do momento em que os modelos em cera entram no sector da cerâmica (Figura 11.2) deve-se garantir a menor variação possível de temperatura até ao fim do processo de fabrico das carapaças. Isto porque as ceras são polímeros que têm elevado coeficiente de dilatação e as variações de temperatura afectam a integridade mecânica da carapaça em construção.



Figura 11.2 - Próteses e cadinhos em cera no sector da cerâmica.

Lavagem e ataque químico da superfície da cera

Para realizar esta tarefa, utilizaram-se três tinas em aço inox (Figura 11.3), constituídas por:

- Tina com um agente de limpeza designado por *Trisol* da *Blyson*;
- Tina com água para eliminar excessos de *Trisol*;
- Tina com água para eliminar algum pequeno resíduo de *Trisol*.

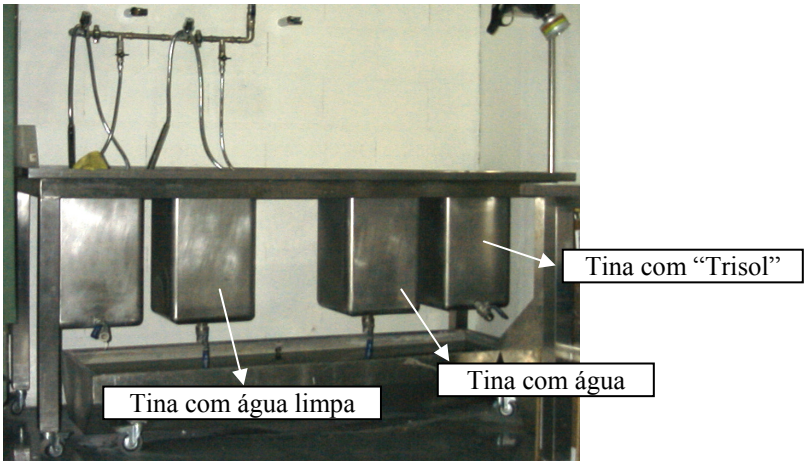


Figura 11.3 - Tinas de lavagem dos cachos em cera.

Nesta fase os modelos em cera foram sujeitos a uma preparação da superfície, com o objecti-

vo de eliminar detritos, como restos de silicone (estes são extremamente nefastos porque contêm sílica que caso não seja removida nesta fase, pode ficar no *facecoat*) e aumentar a capacidade de adesão da primeira camada. O tempo de imersão em cada tina foi aproximadamente 15 segundos para que não houvesse demasiado ataque químico dos modelos de forma a evitar qualquer dano na sua superfície (Figura 11.4). Nesta operação, tanto o solvente como a água encontravam-se estagnados. Por sua vez o cacho ao ser mergulhado foi cuidadosamente agitado.

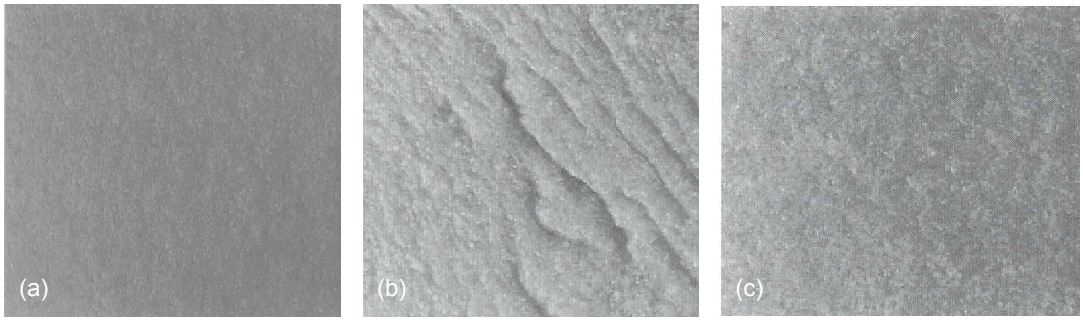


Figura 11.4 - Superfície do modelo em cera. (a) Sem ataque químico; (b) Ataque químico em excesso; (c) Situação óptima.

Revestimento cerâmico dos modelos em cera

As barbotinas desenvolvidas nos ensaios de estabilização descritos no capítulo 10 foram o ponto de partida para o fabrico das carapaças cerâmicas.

Após qualquer adição de componentes à barbotina e antes de qualquer mergulho, procedeu-se à homogeneização desta através de misturadores manuais, seguindo-se a medição dos parâmetros principais (pH e viscosidade).

Relativamente ao *facecoat* efectuaram-se várias experiências em que se aplicaram 2 a 3 camadas, quer para cadinhos quer para carapaças. A opção por aplicar mais do que uma camada deveu-se ao facto de se pretender evitar que a primeira barbotina de *backup* chegasse à cera por capilaridade, após a secagem da primeira camada. Dessa forma poderíamos ter no *facecoat* uma maior quantidade de sílica, tornando-o mais susceptível de reacção com o metal fundido. Por outro lado, ao aplicarmos múltiplas camadas o custo final da carapaça cerâmica torna-se mais elevado. A Figura 11.5 mostra um cadinho cerâmico após imersão na barbotina de *facecoat*.



Figura 11.5 - Escorrimento da barbotina de *facecoat*.

No que diz respeito ao *backup*, fizeram-se várias experiências relativamente ao número de camadas, variando entre 5 e 7, e ao tipo de material. A última camada de *backup* consiste unicamente numa imersão na barbotina sem polvilhação de areia. Este último mergulho serve para consolidar as partículas de areia. Adiante neste capítulo apresenta-se um estudo de comportamento de diferentes configurações de *backup*.

A polvilhação do cacho com areia, foi efectuada imergindo suavemente o cacho nos leitos fluídizados, tendo-se utilizado as seguintes areias:

- Primeira, segunda e terceira (quando aplicada) camadas de *facecoat*: utilizaram-se por ordem cronológica areia de zircónia estabilizada com cálcia, alumina-α (corindon) FEPA 60 e ítria 125 mesh. A Figura 11.6 mostra a secagem de várias carapaças cerâmicas após aplicação da areia de *facecoat*;

- Restantes camadas: inicialmente utilizou-se areia de zircónia estabilizada com cálcia de granulometria 50-100 mesh, no entanto ocorreram problemas de fissuração após sinterização conforme se poderá analisar mais adiante num estudo sobre as camadas de *backup*. Posteriormente, optou-se por alumina-α (corindon) FEPA 60, 36 e 24 (dependendo da camada que se estava a construir).



Figura 11.6 - Secagem de carapaças cerâmicas após polvilhação com areia de facecoat.

O tempo de mergulho na barbotina e escorrimento da mesma variou consoante as características que se pretendia obter para a peça em causa, havendo no entanto uma grande preocupação em uniformizar o mais possível as camadas. A diferença de espessura numa peça, provocada pela não uniformidade das camadas, pode provocar gradientes de tensões que levam à fissuração da peça.

Secagem

O processo de secagem entre camadas tem como objectivo a eliminação da água existente após a aplicação duma camada e consequente gelificação do ligante.

Tipicamente, no caso dos ligantes à base de zircónia, ítria coloidal e sílica coloidal para o *facecoat* e no caso do *backup*, os intervalos de secagem aplicados entre camadas variaram entre 2,5 e 5 horas dependendo da geometria das peças, da incidência de ventilação forçada, da humidade, da temperatura medida junto da carapaça e do número da camada respectiva.

Nas primeiras camadas, em que a carapaça ainda se encontra pouco espessa e apresenta uma resistência mecânica reduzida normalmente não se aplicava a ventilação directa para não provocar variação térmicas na cera que pudessem provocar fissuração. Nesta fase utilizaram-se tempos de secagem de cerca de 5 horas.

Outro ponto a reter é que, imediatamente após a aplicação da areia, a ventilação forçada também não era dirigida directamente para as peças durante cerca de meia hora para que não houvesse desprendimento de areia. A Figura 11.7 mostra uma fase da secagem de uma camada de *backup*, em que se incide directamente a ventilação forçada num cadinho cerâmico.



Figura 11.7 - Secagem com ventilação forçada.

No caso das barbotinas à base de silicato de etilo, a operação de secagem foi substituída por uma operação de gelificação em que o cacho após a polvilhação com areia foi introduzido dentro de uma câmara amoniacal para ser sujeito a ciclos de aplicação de amónia de forma a promover a gelificação instantânea do ligante e o consequente endurecimento da carapaça. Durante a aplicação do ciclo, diversos parâmetros (pressão de injecção de amónia, tempo de injecção de amónia, entre outros) tiveram de ser optimizados de forma a termos a camada completamente gelificada. Na Figura 11.8 é apresentado um exemplo de excesso de aplicação de amónia que teve como consequência a fissuração da camada aplicada.



Figura 11.8 - Fissuração provocada por excesso de exposição à atmosfera de amónia.

Para evitar problemas de possível fissuração durante o processo de eliminação da cera do interior da carapaça, optou-se por efectuar 24 horas de secagem na última camada.

Descerificação

O processo de eliminação do modelo e restantes componentes em cera do interior da carapaça cerâmica foi feito por calcinação através do forno de descerificação por choque térmico (*flash firing*) apresentado na Figura 11.9.

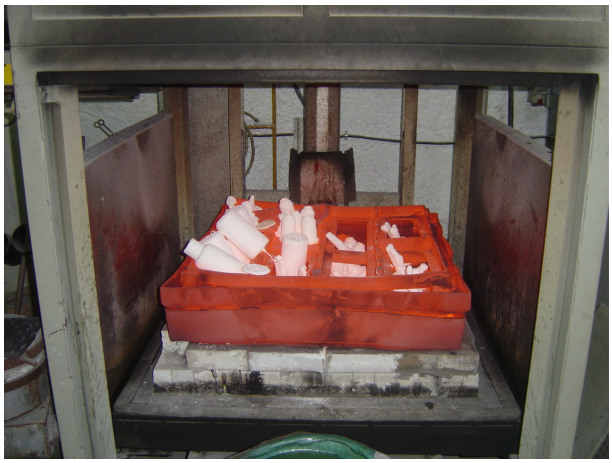


Figura 11.9 - Descerificação das carapaças cerâmicas no forno de descirificação por choque térmico.

O facto de a cera apresentar um coeficiente de expansão térmico bastante superior ao da carapaça cerâmica, e tendo em conta que a carapaça cerâmica se encontra em "verde", é possível que ocorra fissuração desta devido ao desenvolvimento de pressões internas muito elevadas durante o aquecimento. Para evitar que tal aconteça efectuaram-se os seguintes procedimentos:

- Os cachos foram colocados no forno a uma temperatura de 1050ºC de modo a criar um choque térmico de maneira acentuada entre a carapaça e o modelo. Desta forma, antes do núcleo sofrer expansão, já ocorreu a fusão da camada superficial de interface com a cerâmica originando uma pequena folga que é suficiente para absorver qualquer dilatação;

- Tal como referido anteriormente, submeteu-se a carapaça cerâmica a um período de secagem de aproximadamente 24 horas, após a última camada, de maneira a conseguir a máxima resistência possível em "verde".

Sinterização

Como procedimento geral, após a submissão das carapaças à temperatura de 1050ºC (temperatura máxima do forno), estas permaneceram durante mais duas horas a essa temperatura de modo a aumentar a sua resistência mecânica.

Para além deste tratamento, efectuaram-se ainda outros ensaios de sinterização a diferentes ciclos térmicos com o objectivo de melhorar a resistência mecânica da carapaça sem com-

prometer a sua permeabilidade. Na Figura 11.10 apresenta-se o ciclo térmico imposto à peça após descirificação. Para melhor compreender as propriedades das carapaças a 1050 e 1200ºC, fizeram-se ensaios de flexão e de permeabilidade, cujos resultados são apresentados na secção 11.4.1 deste capítulo.

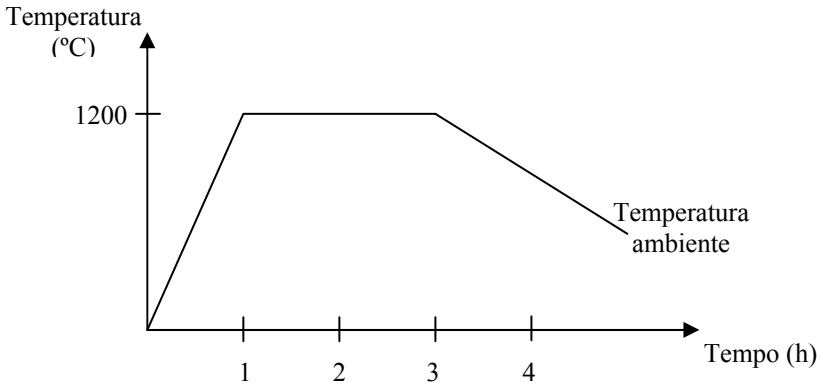


Figura 11.10 - Ciclo térmico característico de sinterização das carapaças.

11.3 Fabrico de *facecoat* de cadinhos e carapaças cerâmicas

Neste ponto pretende-se apresentar as metodologias específicas de cada tipo de barbotina usada no desenvolvimento do *facecoat* das carapaças. Assim, e após o estudo efectuado relativamente ao desenvolvimento das barbotinas, seleccionaram-se aquelas que tinham apresentado melhores resultados em termos de estabilidade. O gráfico da Figura 11.11 permite comparar as diferentes barbotinas em função da sua durabilidade.

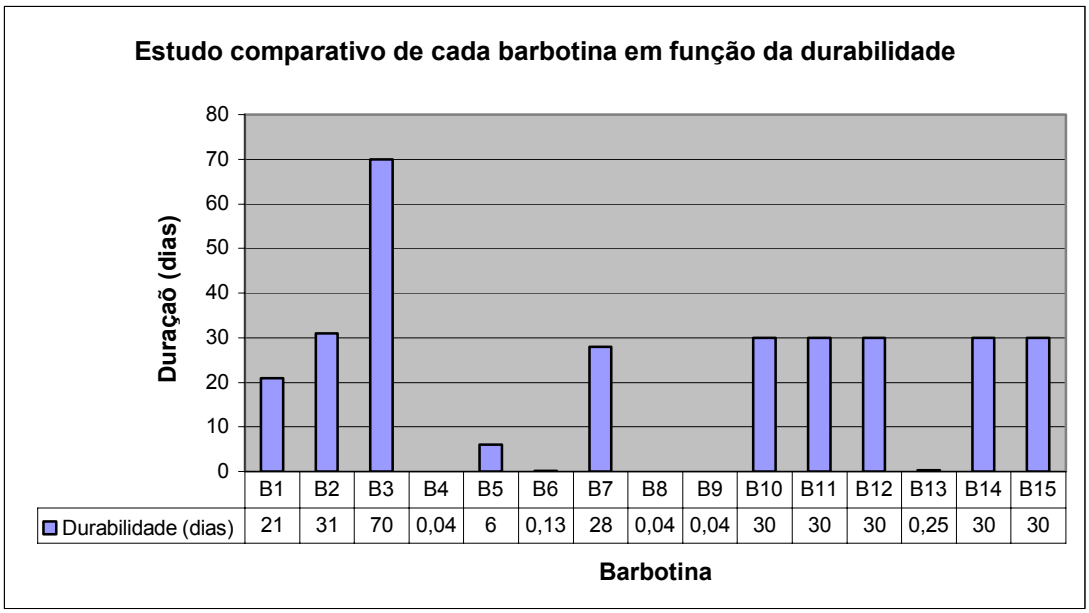


Figura 11.11 - Comparação entre barbotinas em função da durabilidade.

Para facilitar a leitura deste capítulo, volta-se a apresentar a Tabela 10.2, mas com as barbotinas que não nos apresentam garantias de sucesso indicadas a vermelho (Tabela 11.1).

Tabela 11.1 - Matriz de combinações testadas entre ligantes e refractários.

		Ligantes						
		Silicato de etilo	*Ludox SK*	Sílica coloidal *Levasil 300/30*	Silica col. *Levasil 300/30* + *Ludox SK*	Acetato de zircónia	Carbonato de Zircónia Amoníacal	Ítria coloidal
Farinhas	Zircónia estab. com cálcia -325mesh					B2	B1	
	Zircónia estab.com ítria -325mesh		B3					
	Ítria (chinesa) 4µm	B7	B8	B9	B10	B4	B5	B6
	Ítria (INEGI) 150µm	B11			B12			B13
	Ítria (Treibacher) -200 mesh	B14			B15			

De entre as barbotinas seleccionadas para o fabrico das carapaças cerâmicas, destacam-se três grandes grupos, a saber:

- Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada (e com diferentes ligantes – carbonato de zircónia, acetato de zircónia e sílica coloidal) – B1, B2 e B3;
- Barbotinas à base de silicato de etilo e farinhas de ítria (4µm, 150µm e -200 mesh) – B7, B11 e B14;
- Barbotinas à base de sílica coloidal e farinhas de ítria (4µm, 150µm e -200 mesh) – B10, B12 e B15.

No capítulo 10 descreveram-se diversas barbotinas de base e as diferentes formas de as estabilizar, no entanto para o fabrico das carapaças cerâmicas foi necessário recorrer a alguns aditivos e a procedimentos de fabrico de forma a optimizar a construção destas.

De seguida apresentam-se as principais adições feitas às barbotinas de base, alguns problemas que surgiram no desenvolvimento das carapaças cerâmicas e as soluções de melhoria implementadas.

Para uma melhor identificação das carapaças cerâmicas optou-se por classificá-las introduzindo a letra C antes da designação da barbotina de base que lhe deu origem (por exemplo, CB1 corresponde a uma carapaça cerâmica feita a partir da barbotina B1).

11.3.1. Barbotinas à base de farinha de zircónia estabilizada

Tendo em conta as escassas referências bibliográficas relativas ao fabrico de carapaças cerâ-

micas para ligas reactivas, optou-se, à medida que se adquiria mais informação, por iniciar rapidamente o fabrico destas com base na pesquisa bibliográfica inicial, sendo que, nessa data, grande parte da bibliografia apontava a zircónia estabilizada com cálcia, magnésia ou ítria como sendo o material de referência para o vazamento deste tipo de ligas. Assim, o fabrico de carapaças cerâmicas iniciou-se com uma barbotina à base de zircónia estabilizada com cálcia e carbonato de zircónia amoniacal, ambos provenientes da empresa *REMET*.

Fabrico de carapaças CB1

A Tabela 11.2 descreve os principais constituintes da barbotina que deram origem ao fabrico do *facecoat* das carapaças CB1.

Tabela 11.2 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB1.

Ligante	Carbonato de zircónia amoniacal
Farinha	Zircónia estabilizada com cálcia -325 mesh
Aditivos	Molhante
	Látex
	Anti-espumante
	Amoníaco
	Água

Os valores e procedimentos apresentados na Tabela 11.3 resultam dos melhores resultados obtidos de dezenas de carapaças feitas, de constantes adições à barbotina de base e de contínuas alterações aos procedimentos iniciais do fabrico do *facecoat* das carapaças cerâmicas CB1.

Tabela 11.3 - Parâmetros de fabrico da camada de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB1.

	Camadas		
Variáveis	1ª Camada	2ª Camada	3ª Camada
Viscosidade (seg-Zahn #4)	22	12	10
Polvilhação com areia	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)
Tempo de mergulho	Suficiente para cobrir uniformemente todo modelo em cera	Até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina	Até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina
Tempo de escorrimento	Até deixar de escorrer	Até deixar de escorrer	Até deixar de escorrer
Secagem	▪ ½ Hora de secagem sem ventilação ▪ 3 a 4 horas com ventilação forçada sem incidir directamente na carapaça	▪ ½ Hora de secagem sem ventilação ▪ 3 a 4 horas com ventilação forçada sem incidir directamente na carapaça	▪ 3 a 4 horas com ventilação forçada , aplicada directamente na carapaça

Principais problemas e acções correctivas

Durante o fabrico destas carapaças surgiram alguns problemas (alguns aditivos utilizados decorrem da necessidade de resolução de alguns destes problemas) que obrigaram à implementação de acções correctivas imediatas. A Tabela 11.4 apresenta a identificação do problema a par da intervenção com vista à sua resolução.

Tabela 11.4 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB1.

Problema	**Acção correctiva**
Falta de molhagem do modelo em cera na primeira imersão	▪ Adicionar 0,1% (relativamente à quantidade de ligante em peso) de agente molhante cuja função é activar a superfície da cera de forma que esta fique uniformemente coberta
Excesso de espuma na barbotina	▪ Adicionar 0,1% (relativamente à quantidade de ligante em peso) de agente anti-espumante para prevenir o aparecimento de espuma após a agitação da barbotina
Após segundo mergulho na barbotina, esta dissolve a camada anterior	▪ Adicionar 3 a 5% (relativamente à quantidade de ligante em peso) de látex (aumenta a resistência e elasticidade em "verde" e permite reduzir os tempos de secagem entre camadas)
Após polvilhação com areia perde-se demasiada areia devido ao excesso de ventilação	▪ Aguardar cerca de ½ hora sem ventilação para iniciar a secagem e gelificação de ligante de forma a iniciar a consolidação das partículas cerâmicas. Após este período pode-se ligar a ventilação forçada mas nunca directamente para as peças no caso das duas primeiras camadas.
Má qualidade da superfície da carapaça (após descerificação)	▪ Aumentar a viscosidade da barbotina na primeira imersão, no entanto pode originar alguma microfissuração (pode não ser prejudicial se o metal após vazamento não penetrar essas fissuras)
Alguma fissuração na superfície da carapaça	▪ Adicionar de 3 a 5% de látex ▪ Reduzir ventilação nas primeiras camadas. O excesso de ventilação nas camadas iniciais, pode provocar variações térmicas numa altura em que a carapaça ainda não apresenta resistência suficiente para suportar possíveis variações dimensionais
Destacamento da primeira camada devido a falta de ligação entre camadas	▪ Aumentar a secagem da primeira camada – a falta de secagem da primeira camada impede a penetração da segunda e consequente ligação ▪ Aumentar tempo de mergulho na segunda camada ▪ Baixar a viscosidade à medida que se avança nas camadas
Fissuração após descerificação	▪ Aumentar o tempo de secagem da carapaça antes da descirificação. O choque térmico imposto na descirificação origina uma rápida expansão da água que possa ainda existir na carapaça, provocando a sua fissuração ▪ Aumentar o número de camadas de *backup* para aumentar a sua resistência mecânica

A Figura 11.12 mostra um exemplo duma carapaça em que a primeira camada se dissolve após imersão na barbotina.



Figura 11.12 - Dissolução da primeira camada de *facecoat*.

Fabrico de carapaças CB2

A Tabela 11.5 descreve os principais constituintes da barbotina que deu origem ao fabrico do *facecoat* das carapaças CB2.

Tabela 11.5 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB2.

Ligante	Acetato de zircónia
Farinha	Zircónia estabilizada com cálcia -325 mesh
Aditivos	Molhante
	Látex
	Anti-espumante
	Ácido acético
	Água

Em termos de procedimentos utilizados no fabrico destas carapaças cerâmicas, não existe muita diferença em relação às anteriores. A principal alteração relativamente ao fabrico das carapaças CB1 reside no facto se utilizarem viscosidades mais baixas. Ao aumentar a viscosidade destas barbotinas à base de acetato de zircónia, verificou-se que existe uma maior tendência para a gelificação. Assim, apresentam-se na Tabela 11.6 os valores usados neste caso.

Tabela 11.6 - Viscosidade da barbotina das camadas de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB2.

	Camadas		
Variáveis	1ª Camada	2ª Camada	3ª Camada
Viscosidade (seg - Zahn #4)	16	10	10

Relativamente à polvilhação com areia, tempo de mergulho, tempo de escorrimento e secagem, as condições são as mesmas das carapaças CB1, pelo que se remete a sua apresentação para a Tabela 11.3**.**

Principais problemas e acções correctivas

Tal como já se referiu, as características de processamento das carapaças CB2 não variam muito relativamente às anteriores, tendo igualmente ao nível dos problemas identificados, havido uma grande analogia relativamente ao fabrico das carapaças anteriores. Pelo que se remete para a Tabela 11.4 a análise dos problemas relativos ao fabrico das carapaças CB2.

Fabrico de carapaças CB3

Conforme se pode verificar no capítulo 10, a barbotina B3 apresenta a maior estabilidade em relação a qualquer outra barbotina. Daí que, apesar desta barbotina apresentar alguma sílica no *facecoat*, se tenha avançado para o fabrico de carapaças cerâmicas. Assim, a Tabela 11.7 descreve os principais constituintes da barbotina que deu origem ao fabrico do *facecoat* das carapaças CB3.

Tabela 11.7 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB3.

Ligante	Sílica coloidal – *Ludox SK*
Farinha	Zircónia estabilizada com ítria -325 mesh
Aditivos	Molhante
	Água

Em termos de procedimentos utilizados no fabrico destas carapaças cerâmicas não existe muita diferença em relação ao fabrico das carapaças CB2, pelo que se remete a apresentação dos parâmetros de fabrico para a Tabela 11.6.

Principais problemas e acções correctivas

Tomando como referência os problemas descritos na Tabela 11.4, e garantindo que as acções descritas sejam correctamente implementadas, não existem novos problemas a acrescentar.

Importa no entanto referir que, por exemplo, o problema da dissolução da primeira camada após o segundo mergulho na barbotina deixou de existir devido à natureza do *Ludox SK*. Isto é, o *Ludox SK* contém polímeros na sua constituição que, a par da elevada força de ligação entre as partículas típica nos ligantes à base de sílica coloidal, garantem a integridade das camadas anteriores após imersão na barbotina.

11.3.2. Barbotinas à base de silicato de etilo

Visto tratarem-se de três tipos de barbotinas que diferem umas das outras apenas na granulometria da farinha de ítria usada, optou-se por fazer uma abordagem aos procedimentos de uma forma genérica, diferenciando apenas os pontos em que a diferença de granulometria exija outra abordagem ao problema.

Assim, a Tabela 11.8 descreve os principais constituintes das barbotinas que deram origem ao fabrico do *facecoat* das carapaças CB7, CB11 e CB14 respectivamente.

Tabela 11.8 - Constituintes da barbotinas que deram origem às carapaças cerâmicas CB7, CB11 e CB14.

	CB7	**CB11**	**CB14**
Ligante	Silicato de etilo		
Farinha	Ítria 4μm (chinesa)	Ítria 150μm (INEGI)	Ítria -200mesh (Treibacher)
Aditivos	TPM (50% em relação à quantidade de ligante - em peso)		
	Álcool		

Tal como foi referido no capítulo 10, a utilização do silicato de etilo deveu-se ao facto de se pretender usar um ligante com uma base não aquosa que minimizasse o contacto da água com a ítria. No entanto, a utilização do silicato de etilo sem qualquer aditivo apresentou-se extremamente difícil devido à rápida evaporação do álcool que existe na sua constituição, impossibilitando o fabrico de carapaças cerâmicas. A Figura 11.13 mostra um caso de tentativa de polvilhação após imersão do modelo numa barbotina à base de silicato de etilo sem TPM, em que é visível a dificuldade de fazer aderir a areia à barbotina devido à rápida secagem desta.



Figura 11.13 - Falta de adesão da areia devido à rápida evaporação do álcool da constituição do silicato de etilo.

Assim, a opção pelo TPM deveu-se principalmente aos seguintes factores:

- Maior tempo de escorrimento após imersão na barbotina devido à sua baixa taxa de evaporação;
- Contém agentes poliméricos que facilitam a estabilização das barbotinas e diminuem os problemas de fissuração no *facecoat*;
- A sua diluição no silicato de etilo permite reduzir a quantidade de sílica no *facecoat*.

Devido ao elevado custo da ítria, optou-se por aplicar apenas duas camadas de *facecoat* como procedimento genérico.

Em barbotinas à base de silicato de etilo, a etapa relativa à secagem é completamente distinta dos outros casos de fabrico de carapaças cerâmicas que aqui foram e serão abordados. Ou seja, ao contrário do que é habitual, a formação de uma carapaça cerâmica sólida não se dá pela secagem do ligante e consequente gelificação, mas sim pelo endurecimento da carapaça devido à exposição à atmosfera de amónia, habitualmente levada a cabo numa câmara amoniacal, conforme se pode ver na Figura 11.14.



Figura 11.14 - Aplicação de um ciclo de exposição a amónia para endurecimento de carapaças cerâmicas à base de silicato de etilo.

Existem algumas variáveis que devem ser optimizadas para não ocorrerem problemas de fissuração das carapaças durante o ciclo, nomeadamente:

- Pressão de injecção de amónia na câmara;
- Caudal de injecção de amónia na câmara;
- Tempo de injecção de amónia na câmara.

Outra característica deste tipo de barbotinas é a excelente molhabilidade sobre o modelo em cera, não sendo necessária a utilização de agentes molhantes.

A Tabela 11.9 apresenta os procedimentos gerais de fabrico do *facecoat* das carapaças cerâmicas CB7, CB11 e CB14.

Tabela 11.9 - Parâmetros de fabrico da camada de *facecoat* das carapaças cerâmicas CB7, CB11 e CB14.

	Camadas	
Variáveis	1ª Camada	2ª Camada
Viscosidade (seg-Zahn #4)	12	10
Polvilhação com areia	▪ CB7 e CB11 – Alumina-α (FEPA 60) ▪ CB14 – Ítria (*Treibacher*) 125 mesh	▪ CB7 e CB11 – Alumina-α (FEPA 60) ▪ CB14 – Ítria (*Treibacher*) 125 mesh
Tempo de mergulho	Suficiente para cobrir uniformemente todo modelo em cera	Até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina
Tempo de escorrimento	Até deixar de escorrer	Até deixar de escorrer
Cura	Câmara amoniacal	Câmara amoniacal

Principais problemas e acções correctivas

Para além de alguns problemas referidos no fabrico das carapaças cerâmicas CB1, surgiram outros problemas típicos deste tipo de barbotinas. A Tabela 11.10 identifica os principais problemas e respectivas acções correctivas.

Tabela 11.10 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB7, CB11, CB14.

Problema	**Acção correctiva**
Sedimentação da farinha nas barbotinas com farinha de ítria de -200 mesh (ocorre quando se pára a agitação para mergulhar o cacho)	▪ Mergulhar o cacho com a barbotina com ligeira agitação
Falta de adesão da areia após imersão na barbotina	▪ Adicionar TPM para aumentar o tempo de escorrimento
Má qualidade da superfície da carapaça (após descerificação)	▪ Aumentar a viscosidade da barbotina na primeira imersão. No entanto, pode originar alguma microfissuração (pode não ser prejudicial se o metal após vazamento não penetrar essas fissuras)
Alguma fissuração na superfície da carapaça	▪ Excesso de exposição à amónia
Destacamento da primeira camada devido a falta de ligação entre camadas	▪ Aumentar tempo de mergulho na segunda camada ▪ Baixar a viscosidade à medida que se avança nas camadas
Fissuração após descirificação	▪ Aumentar o tempo de secagem da carapaça antes da descirificação (para eliminação da água do *backup*). O choque térmico imposto na descirificação origina uma rápida expansão da água que possa ainda existir na carapaça, provocando a sua fissuração ▪ Aumentar o número de camadas de *backup* para aumentar a sua resistência mecânica
Friabilidade superficial	▪ Usar barbotinas com farinha de maior granulometria para minimizar o efeito da hidrólise ▪ Reduzir a exposição da barbotina ao ar para minimizar a absorção de humidade

Um dos problemas mais frequentes quando se utilizam barbotinas à base de ítria é a existência de friabilidade superficial das carapaças cerâmicas. Este fenómeno ocorre principalmente quando se utilizam granulometrias demasiado pequenas, havendo maior tendência para a absorção de água devido à sua elevada área superficial.

Para verificar a influência da granulometria e da humidade relativamente a este fenómeno, efectuou-se um estudo em que se compararam as carapaças cerâmicas resultantes de duas barbotinas com farinha de ítria de 4 e 150μm respectivamente.

As condições de processamento da ítria e de processamento das carapaças foram as mesmas, bem como o ciclo térmico de sinterização. A Tabela 11.11 descreve as características de ambas as barbotinas/carapaças.

Tabela 11.11 - Características das barbotinas/carapaças.

	Carapaça B-4μm	**Carapaça B-150μm**
Ligante	Silicato de etilo	Silicato de etilo
Farinha	Ítria 4μm	Ítria 150μm
Aditivos	TPM	TPM
Viscosidade (seg - Zahn #4)	12	12
Relação líquido:sólido	1:2	1:4
Número de camadas de *facecoat*	2	2
Polvilhação com areia	Alumina-α (FEPA 60)	Alumina-α (FEPA 60)
Tempo de mergulho	▪ Primeira camada: suficiente para cobrir uniformemente todo modelo em cera ▪ Segunda camada: até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina	▪ Primeira camada: suficiente para cobrir uniformemente todo modelo em cera ▪ Segunda camada: até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina
Tempo de escorrimento	Até deixar de escorrer	Até deixar de escorrer
Secagem	Câmara amoniacal	Câmara amoniacal
Backup	6 Camadas (*Ludox SK* / Alumina-α e areia de corindon)	6 Camadas (*Ludox SK* / Alumina-α e areia de corindon)
Sinterização	1200ºC durante 2 horas	1200ºC durante 2 horas

De cada vez que se faz um mergulho do cacho na barbotina, é necessário retirá-la dos frascos em rotação, expondo-a durante um pequeno espaço de tempo à exposição atmosférica. Para avaliar o efeito desta exposição, fizeram-se carapaças espaçadas de três dias para ambos os casos (Carapaça B-4μm e Carapaça B-150μm).

A Figura 11.15mostra as partículas que saem da superfície da primeira carapaça B-4μm quando se passa uma esponja sobre esta. A imagem foi tratada para evidenciar as partículas agarradas à esponja.

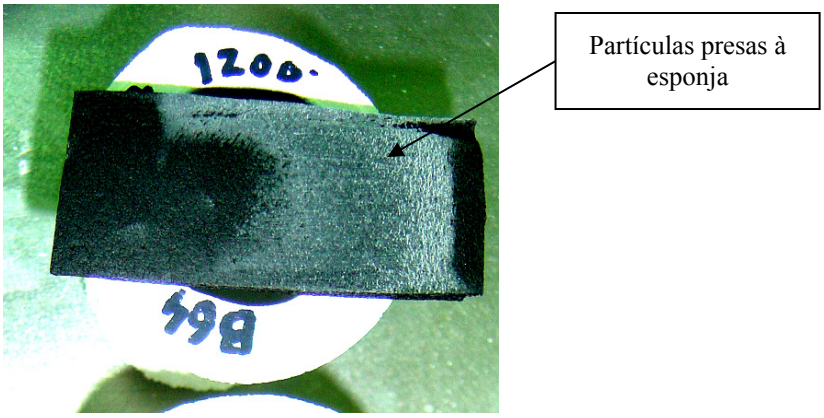


Figura 11.15 - Friabilidade da primeira carapaça B-4μm.

A Figura 11.16mostra as partículas que saem da superfície duma carapaça B-4μm feita três dias depois. Nesta imagem é visível um aumento da friabilidade que denota já algum envelhecimento da barbotina devido a absorção de alguma humidade.

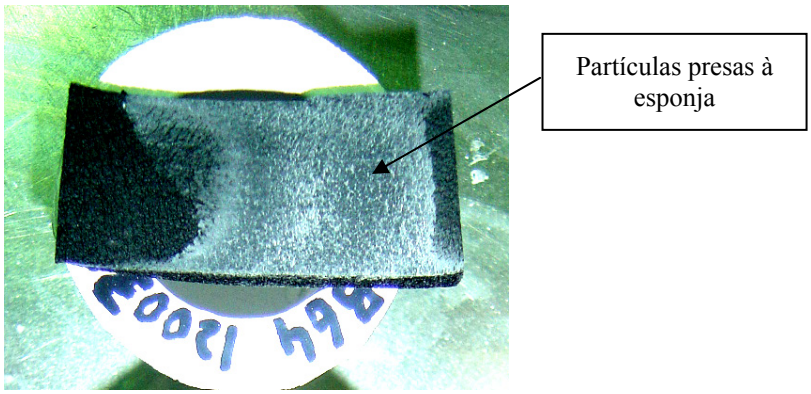


Figura 11.16 - Friabilidade duma nova carapaça B-4μm feita três dias depois da primeira.

A Figura 11.17 mostra as partículas que saem da superfície da primeira carapaça B-150μm. O tratamento da imagem é exactamente igual ao usado nas figuras anteriores, verificando-se uma quase inexistência de friabilidade.



Figura 11.17 - Friabilidade da primeira carapaça B-150μm.

Três dias depois obteve-se o segundo conjunto de carapaças B-150μm, apresentando-se o resultado na Figura 11.18.



Figura 11.18 - Friabilidade duma nova carapaça B-150μm feita três dias depois da primeira.

Tal como era de prever, é notória uma diminuição da friabilidade quando se utilizam farinhas com maior granulometria. O facto de se ter de abrir os frascos de cada vez que se pretende mergulhar o cacho na barbotina também influencia a friabilidade ao longo do tempo, já que a barbotina vai absorvendo a humidade existente no ar.

Em relação à farinha de ítria -200 mesh (*Treibacher*), não se efectuou nenhum estudo deste tipo, no entanto as carapaças CB14 não apresentavam nenhuma friabilidade, tendo-se verificado ao longo do tempo um ligeiro aumento (pouco significativo) desta.

No decurso dos testes de optimização do processo de fabrico de carapaças à base de silicato de etilo fizeram-se centenas de experiências. Na Figura 11.19 apresentam-se algumas das carapaças obtidas.



Figura 11.19 - Carapaças feitas à base silicato de etilo.

11.3.3. Barbotinas à base de sílica coloidal

Relativamente às barbotinas à base de sílica coloidal, nomeadamente a mistura de Levasil 300/30 com *Ludox SK*, todo o processo, quer de estabilização da barbotina, quer de processamento das carapaças é mais simples que nos casos anteriores.

A Tabela 11.12 descreve os principais constituintes das barbotinas que deram origem ao fabrico do *facecoat* das carapaças CB10, CB12 e CB15.

Tabela 11.12 - Constituintes da barbotina que deu origem às carapaças cerâmicas CB10, CB12, CB15.

	CB10	**CB12**	**CB15**
Ligante	Sílica coloidal (*Levasil 300/30* + *Ludox SK*)		
Farinha	Ítria 4μm (chinesa)	Ítria 150μm (INEGI)	Ítria -200mesh (Treibacher)
Aditivos	Anti-espumante		
	Molhante		
	Água		

Quer o *Levasil 300/30*, quer o *Ludox SK* já possuem na sua constituição agentes molhante e anti-espumante. No entanto, por vezes (muito raramente) é necessário adicionar mais um pouco de anti-espumante (menos que 0,05% em relação à quantidade de ligante em peso) devido a pequenas bolhas que surgem na superfície da barbotina devido a um excesso de agitação. Por outro lado, se a lavagem e activação superficial do cacho em cera não for a adequada, poderá haver também necessidade de acrescentar um pouco de molhante (menos que 0,05% em relação à quantidade de ligante em peso).

A Tabela 11.13 apresenta os procedimentos gerais de fabrico do *facecoat* das carapaças cerâmicas CB10, CB12 e CB15.

Tabela 11.13 - Parâmetros de fabrico da camada de "facecoat" das carapaças cerâmicas CB10, CB12 e CB15.

	Camadas	
Variáveis	1ª Camada	2ª Camada
Viscosidade (seg - Zahn #4)	12	10
Polvilhação com areia	▪ CB10 e CB12 – Alumina-α (FEPA 60) ▪ CB15 – Ítria (*Treibacher*) 125 mesh	▪ CB10 e CB12 – Alumina-α (FEPA 60) ▪ CB15 – Ítria (*Treibacher*) 125 mesh
Tempo de mergulho	Suficiente para cobrir uniformemente todo modelo em cera	Até deixar de se ver bolhas de ar a surgir na superfície da barbotina
Tempo de escorrimento	Até deixar de escorrer	Até deixar de escorrer
Secagem	▪ ½ Hora de secagem sem ventilação ▪ 3 a 4 horas com ventilação forçada sem incidir directamente na carapaça	▪ ½ Hora de secagem sem ventilação ▪ 3 a 4 horas com ventilação forçada sem incidir directamente na carapaça

As carapaças obtidas com estas barbotinas apresentam uma boa resistência devido à sua excelente capacidade ligante, por isso deverá ser possível no futuro aumentar ainda mais a quantidade de água na sua constituição de forma a reduzir a quantidade de sílica presente no *face-coat*, minimizando dessa forma a possibilidade de ocorrência de contaminação do banho de titânio.

Outra característica importante destas carapaças cerâmicas está relacionada com o facto de, apesar de esta ter cerca de 50% de água (em relação ao ligante em peso) na barbotina, a ligação das partículas na superfície ser bastante boa, não sendo detectável friabilidade em nenhuma das carapaças CB10, CB12 ou CB15.

Tendo em conta que a barbotina B10 era a mais barata relativamente às outras duas devido ao facto de usar uma farinha de ítria de 4μm a um custo de 6€/kg, optou-se por construir as carapaças CB10, mantendo a barbotina B10 ao ar nas tinas rotativas. O resultado foi extremamente satisfatório, tendo-se conseguido manter estável a barbotina durante todo o processo de construção das carapaças. Aparentemente, este processo parece ser o mais promissor por apresentar resultados bastante interessantes, e ser possível fabricar as carapaças cerâmicas de um modo muito semelhante ao processo convencional de fundição de precisão por cera perdida.

A construção de carapaças com barbotinas à base de sílica coloidal, tal como os outros casos, também apresenta alguns problemas. A Tabela 11.14 mostra os principais problemas na construção das carapaças CB10, CB12 e CB15 e as respectivas acções correctivas.

É importante referir que muitos dos problemas enunciados não são problemas específicos somente deste tipo de barbotinas ou deste processo de fabrico de carapaças, mas sim da generalidade dos processos convencionais de fundição de precisão por cera perdida.

Na Figura 11.20 mostram-se diversos cadinhos feitos com barbotinas à base de sílica coloidal (*Ludox SK* e *Levasil 300/30*) e farinha de ítria.

Tabela 11.14 - Identificação de problemas e acções correctivas no fabrico das carapaças cerâmicas CB10, CB12 e CB15.

Problema	**Acção correctiva**
Falta de molhagem do modelo em cera na primeira imersão	▪ Adicionar <0,1% (relativamente à quantidade de ligante em peso) de agente molhante cuja função é activar a superfície da cera de forma que esta fique uniformemente coberta ▪ Melhorar a lavagem e activação da superfície do modelo com o agente de limpeza *Trisol*
Excesso de espuma na barbotina	▪ Adicionar <0,1% (relativamente à quantidade de ligante em peso) de agente anti-espumante para prevenir o aparecimento de espuma após a agitação da barbotina ▪ Reduzir a agitação da barbotina imediatamente antes de efectuar o mergulho do cacho
Após polvilhação com areia perde-se demasiada areia devido ao excesso de ventilação	▪ Aguardar cerca de ½ hora sem ventilação para iniciar a secagem e gelificação de ligante de forma a iniciar a consolidação das partículas cerâmicas. Após este período pode-se ligar a ventilação forçada mas nunca directamente para as peças no caso das duas primeiras camadas

Má qualidade da superfície da carapaça (após descerificação)	▪ Aumentar a viscosidade da barbotina na primeira imersão, no entanto pode originar alguma microfissuração (pode não ser prejudicial se o metal após vazamento não penetrar essas fissuras)
Alguma fissuração na superfície da carapaça	▪ Reduzir ventilação nas primeiras camadas. O excesso de ventilação nas camadas iniciais, pode provocar variações térmicas numa altura em que a carapaça ainda não apresenta resistência suficiente para suportar possíveis variações dimensionais
Destacamento da primeira camada devido a falta de ligação entre camadas	▪ Aumentar a secagem da primeira camada – a falta de secagem da primeira camada impede a penetração da segunda e consequente ligação ▪ Aumentar tempo de mergulho na segunda camada ▪ Baixar a viscosidade à medida que se avança nas camadas
Fissuração após descerificação	▪ Aumentar o tempo de secagem da carapaça antes da descirificação. O choque térmico imposto na descirificação origina uma rápida expansão da água que possa ainda existir na carapaça, provocando a sua fissuração ▪ Aumentar o número de camadas de *backup* para aumentar a sua resistência mecânica



Figura 11.20 - Cadinhos à base de sílica coloidal (*Ludox SK* e *Levasil 300/30*) e farinha de ítria.

11.4 Estudo do desenvolvimento da cerâmica de *backup*

Embora a principal preocupação no desenvolvimento de ligas de titânio seja a formulação de uma barbotina de *facecoat* que minimize a reacção com o banho de titânio, também o *backup* deve garantir, nomeadamente a resistência mecânica de toda a carapaça cerâmica, a resistência ao choque térmico, a permeabilidade (para facilitar o enchimento das peças de paredes finas), etc.

Tal como foi referido no ponto 11.3.1, as primeiras carapaças a serem construídas foram feitas com revestimento cerâmico à base de farinha de zircónia estabilizada com cálcia e areia de zircónia estabilizada com cálcia. Daí que se tenha optado inicialmente por uma formulação para *backup* à base de farinha de zircónia estabilizada com ítria. Este *backup* foi também usado nas carapaças com *facecoat* de ítria e silicato de etilo.

No entanto, nas primeiras sinterizações de carapaças com *facecoat* de ítria que se efectuaram, ocorreram problemas de fissuração conforme se pode verificar na Figura 11.21.



Figura 11.21 - Cadinhos fissurados após sinterização.

Na sequência destes problemas de fissuração, efectuou-se um estudo com dois tipos de barbotinas de *backup*, tendo-se submetido as carapaças resultantes a diferentes ciclos térmicos de sinterização para verificar se existiam diferenças entre ambas. A Tabela 11.15 apresenta as características da barbotina de *facecoat* usada nos testes, bem como as duas barbotinas de *backup*. Na mesma tabela, apresenta-se ainda a sequência de camadas de areia em ambas as situações.

Tabela 11.15 - Características do *facecoat* e *backup* das carapaças cerâmicas ensaiadas nos diferentes testes de sinterização.

		Facecoat	
	Ligante	Silicato de etilo	
	Farinha	Ítria 4μm (chinesa)	
	Aditivo	TPM	
Areia	1ª Camada	Al_2O_3	
	2ª Camada	Al_2O_3	
		***Backup* 1**	***Backup* 2**
	Ligante	*Ludox SK*	*Ludox SK*
	Farinha	ZrO_2 (Y_2O_3) (- 325 mesh)	Al_2O_3 (mistura de 280/500 mesh)
Areia	3ª Camada	ZrO2 (CaO) (50-100 mesh)	Al_2O_3 (FEPA 60)
	4ª Camada	ZrO2 (CaO) (50-100 mesh)	Al_2O_3 (FEPA 60)
	5ª Camada	Al_2O_3 (FEPA 60)	Al_2O_3 (FEPA 60)
	6ª Camada	Al_2O_3 (FEPA 24/36)	Al_2O_3 (FEPA 24/36)
	7ª Camada	Al_2O_3 (FEPA 24/36)	Al_2O_3 (FEPA 24/36)
	8ª Camada	Al_2O_3 (FEPA 24/36)	Al_2O_3 (FEPA 24/36)

A Figura 11.22 mostra os diferentes ciclos térmicos de sinterização a que se submeteram as carapaças cerâmicas.

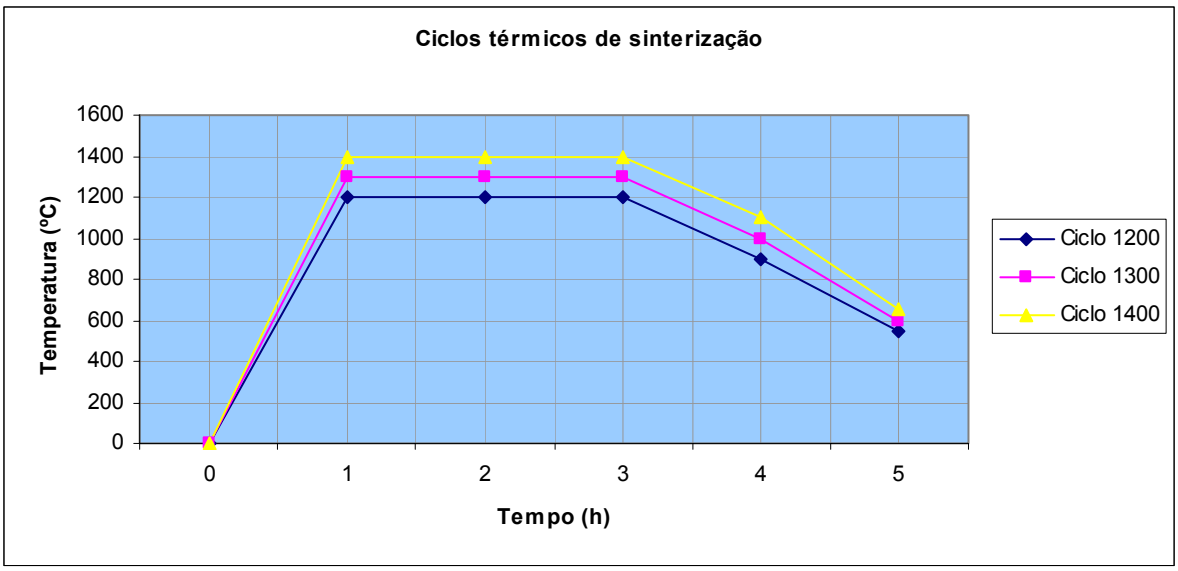


Figura 11.22 - Ciclos térmicos de sinterização testados.

A Tabela 11.16 apresenta os resultados em termos de carapaças cerâmicas fissuradas em função do *backup* e dos diferentes ciclos térmicos.

Tabela 11.16 - Carapaças fissuradas em função do backup e do ciclo térmico de sinterização.

Facecoat	***Backup***	**Ciclo de sinterização**	**Fissuras**
Igual em todas as carapaças cerâmicas	1	Ciclo 1400	Sim
	2	Ciclo 1400	Sim
	1	Ciclo 1300	Sim
	2	Ciclo 1300	Não
	1	Ciclo 1200	Não
	2	Ciclo 1200	Não

Dos resultados obtidos após os ciclos de sinterização verifica-se que as carapaças feitas com a barbotina à base de *Ludox SK* e alumina (farinha e areia) apresentam melhores resultados em termos de resistência à fissuração durante o ciclo térmico imposto (excepto no ciclo térmico de 1400ºC em que ocorreu fissuração para ambos os casos). Este facto pode ser justificado pelo facto da zircónia possuir um coeficiente de expansão térmico superior ao da alumina, que por sua vez é semelhante ao da ítria (ver Tabela 6.2). Esta compatibilidade entre a alumina e a ítria em termos de coeficiente de expansão térmico e o custo mais reduzido da alumina em relação à zircónia estabilizada com cálica, determinam neste momento a decisão tomada por avançar com este tipo de *backup* (à base de alumina) para o fabrico das carapaças cerâmicas seguintes.

11.4.1. Ensaios da cerâmica de *backup*

Na sequência dos testes de sinterização feitos em função de diferentes *backups*, fizeram-se testes de resistência à flexão e permeabilidade com base em três configurações diferentes (em termos de número de camadas e granulometria da areia). Tendo em conta que o *backup* constitui a maior parte da carapaça cerâmica importa nesta fase perceber qual poderá ser o seu comportamento no que diz respeito à sua resistência, não só mecânica como também ao choque térmico e permeabilidade (este parâmetro é de extrema importância para a obtenção de fundidos completamente cheios no caso de paredes fina).

A Figura 11.23 apresenta vários provetes para ensaios de flexão e permeabilidade.

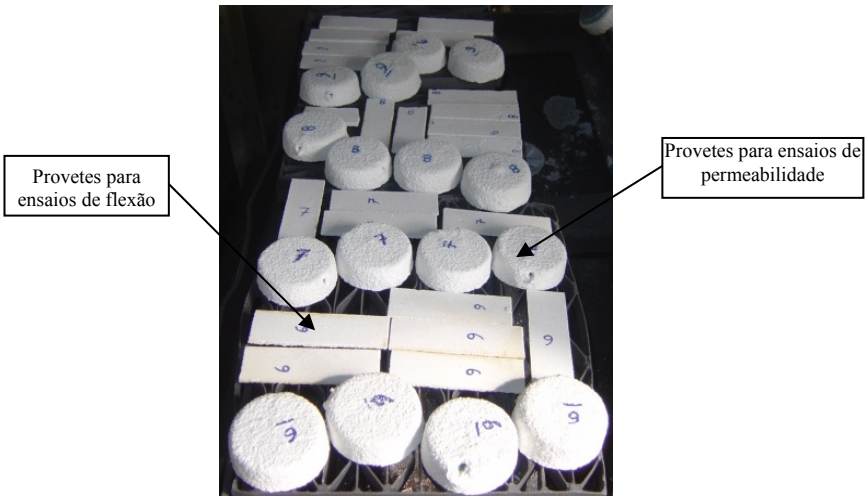


Figura 11.23 - Provetes para ensaio de flexão e permeabilidade.

Ensaios de flexão

Para a realização do ensaio de flexão em três pontos foi utilizado um equipamento de marca *Netzsch* (*Zollern & Comandita*). A Figura 11.24 apresenta um esquema do ensaio, bem como as dimensões do provete.

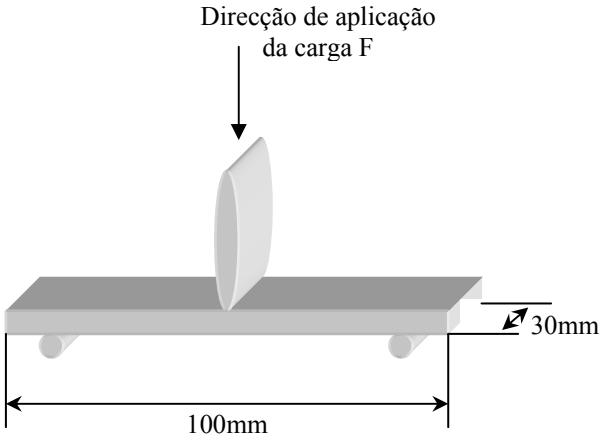


Figura 11.24 - Esquema do ensaio de flexão em três pontos.

Para a determinação da resistência média à flexão utilizou-se a seguinte fórmula:

$$M_r = \frac{3}{2}\frac{F \cdot l}{b \cdot d^2}(MPa) \qquad (11\text{-}1)$$

Sendo:

- F - força aplicada sobre o provete (N);
- l - distância entre apoios (60mm);
- b - largura do provete (30mm);
- d - espessura variável do provete (mm)

Neste ensaio usaram-se os seguintes parâmetros:

- Velocidade de aplicação da carga: 7,3mm/s;
- Escala de força: 240N.

Realizaram-se três tipos de provetes (5 de cada, em que a barbotina foi sempre a mesma para os três casos e corresponde à definida na Tabela 11.15 para o *backup* 2) em que se pretendeu estudar a influência do número de camadas de *backup*, a granulometria usada em cada uma dessas camadas e o efeito da temperatura de sinterização a que os provetes foram submetidos.

A Tabela 11.17 apresenta a configuração dos diferentes provetes ensaiados.

Tabela 11.17 - Configuração dos provetes ensaiados.

Camada de *backup*	**1ª configuração**	**2ª configuração**	**3ª configuração**
1ª	Al_2O_3 (FEPA 60)	Al_2O_3 (FEPA 60)	Al_2O_3 (FEPA 60)
2ª	“	“	“
3ª	“	“	“
4ª	Al_2O_3 (FEPA 24/36)	Al_2O_3 (FEPA 36)	Al_2O_3 (FEPA 36)
5ª	“	“	“
6ª	“	“	-
7ª	“	-	-

O ciclo térmico de sinterização foi o apresentado na Figura 11.25.

Na Figura 11.26 apresentam-se os resultados relativos aos ensaios realizados para as diferentes configurações de provetes a diferentes temperaturas.

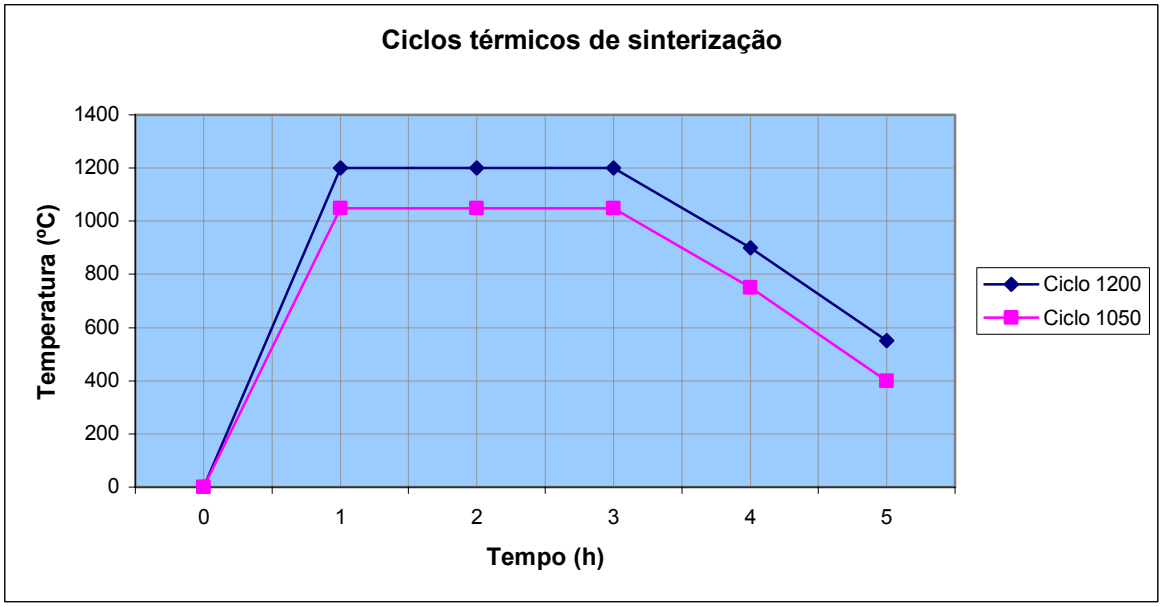


Figura 11.25 - Ciclo térmico de sinterização dos provetes.

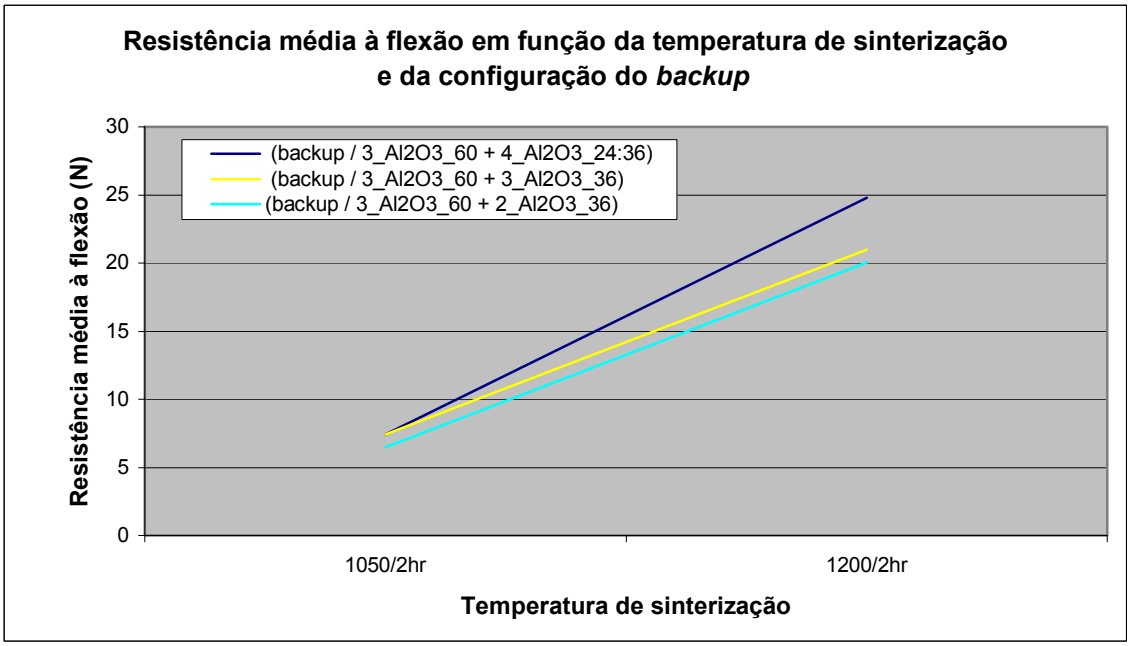


Figura 11.26 - Resultados dos ensaios de flexão em três pontos.

Da análise do gráfico verifica-se que a primeira configuração apresenta uma resistência média superior após sinterização a 1200ºC, no entanto possui sete camadas de *backup* com mistura de areias de 24 e 36 FEPA. Numa perspectiva de simplificar os procedimentos evitando a mistura de areias e também tendo em atenção a vertente económica, parece mais viável a opção pela segunda ou terceira configuração (seis e cinco camadas respectivamente), o que não altera de forma muito acentuada a resistência.

Ensaios de permeabilidade

Para os ensaios de permeabilidade utilizou-se um equipamento construído na *Zollern &*

Comandita. O provete é colocado numa cápsula vedada lateralmente por uma membrana. De seguida, aplica-se vácuo na superfície cerâmica do provete indicado na Figura 11.27. A permeabilidade é medida em segundos e corresponde ao tempo necessário para o ar passar pela superfície cerâmica até restabelecer a pressão atmosférica.



Figura 11.27 - Provete para ensaio de permeabilidade.

As configurações da cerâmica de *backup* usadas neste ensaio foram as mesmas que no ensaio de flexão em três pontos (ver Tabela 11.17), tendo-se obtido para o ensaio de permeabilidade os resultados apresentados na Figura 11.28.

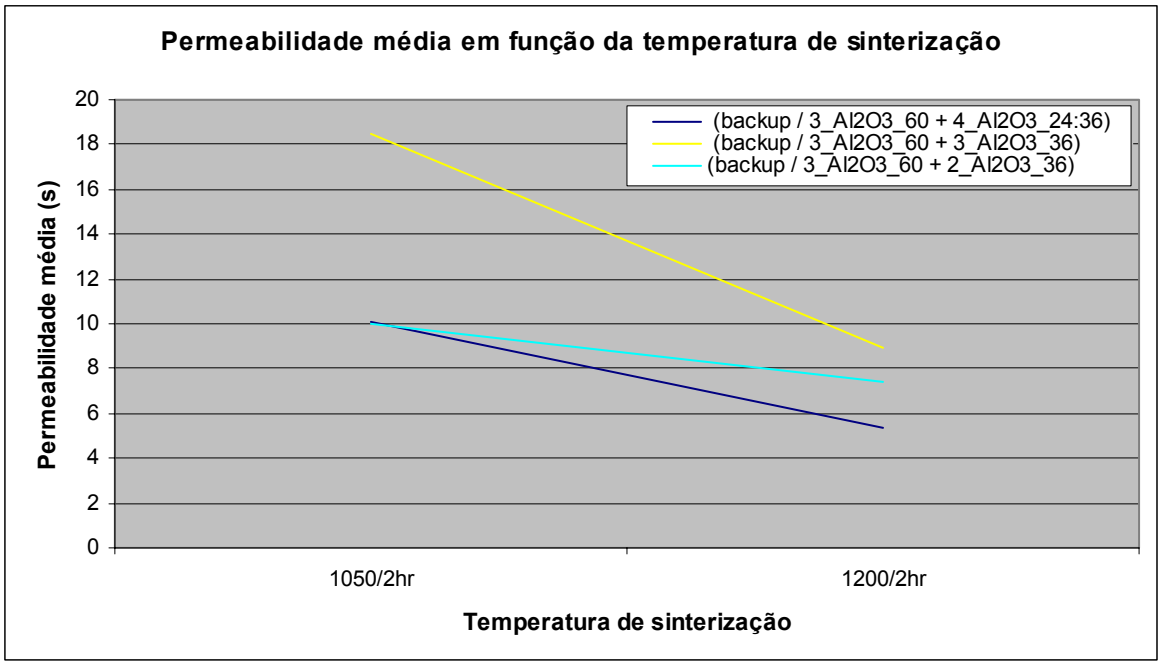


Figura 11.28 - Resultados dos ensaios de permeabilidade.

Da análise do gráfico realça-se o facto da configuração com mais camadas de *backup* (a primeira) apresentar maior permeabilidade (é mais rápida a restabelecer a pressão atmosférica). Isto deve-se à maior granulometria da areia usada nas quatro últimas camadas, criando mais

espaços vazios entre as partículas. Por outro lado, a menos permeável é a segunda configuração devido a uma melhor compactação da areia.

O aumento da permeabilidade com o aumento da temperatura de 1050 para 1200ºC pode dever-se à queima de compostos de ligante, originando a formação de poros. Acima deste valor é provável que a permeabilidade tenda a diminuir devido à densificação da carapaça cerâmica.

Assim, numa perspectiva de reduzir custos, talvez uma configuração intermédia entre a primeira e a terceira configuração de *backup* seja mais interessante, quer do ponto de vista da resistência à flexão, quer da permeabilidade. Ou seja, no futuro seria interessante testar uma configuração com três camadas de Al_2O_3 (FEPA 60) e três camadas de Al_2O_3 (FEPA 24/36).

11.5 Conclusões

Após todo o trabalho desenvolvido durante o fabrico de cadinhos e moldações cerâmicas com diferentes tipos de barbotinas, foi possível tirar as seguintes conclusões:

- Relativamente ao fabrico do *facecoat* de carapaças à base de zircónia estabilizada, é necessário adicionar pequenas quantidades (de 3 a 5%) de látex (não é necessário nas carapaças feitas com barbotinas com *Ludox SK*) para evitar a dissolução das camadas anteriores, quando após secagem se efectua o mergulho na barbotina. Este procedimento permite também reduzir os tempos de secagem entre camadas.

- No caso do fabrico de carapaças à base de barbotinas com silicato de etilo e farinha de ítria, o uso do TPM como aditivo é fundamental para aumentar o tempo de escorrimento da barbotina, facilitando o processamento das carapaças.

  Outra característica importante destas carapaças é a possibilidade de serem fabricadas em poucos minutos, porque o endurecimento da carapaça é feito a partir da cura do ligante através da sujeição da carapaça a ciclos de amónia. No entanto, é necessário um controlo efectivo das variáveis (tempo, pressão e caudal de injecção de amónia) associadas ao processo de cura do ligante na câmara amoniacal, para evitar a fissuração da carapaça.

  Relativamente à friabilidade existente no *facecoat* destas carapaças, verificou-se que ocorre principalmente quando se utilizam granulometrias muito reduzidas ou quando existe demasiada exposição ao ar da barbotina.

- Relativamente às carapaças feitas com barbotinas à base de sílica coloidal e farinha de ítria, realça-se o facto de apresentarem uma elevada resistência, o que permite fazer adições de água ao ligante próximas dos 50%. Desta forma, reduz-se a quantidade de sílica presente no *facecoat*.

  Outra característica importante destas carapaças é o facto de apresentarem uma excelente ligação entre as partículas, não sendo detectável friabilidade.

Provavelmente, a constatação mais importante relacionada com este tipo de carapaças diz respeito ao facto de ter sido possível a sua construção a partir de barbotinas expostas ao ar (em tinas rotativas) sem que ocorressem problemas de desestabilização.

- Relativamente ao fabrico das camadas de *backup*, verificou-se um melhor comportamento relativamente à fissuração durante a sinterização nas carapaças cerâmicas feitas à base de farinha e areia de alumina-α.

  Após a realização de ensaios de flexão em três pontos e de permeabilidade verificou-se que uma solução intermédia de três camadas de alumina-α (FEPA 60) e três camadas de alumina-α (FEPA 24/36) poderá ser a ideal com vista a um compromisso satisfatório entre resistência e permeabilidade.

CAPÍTULO 12

ENSAIOS DE FUSÃO E VAZAMENTO

12.1 Equipamentos

Neste ponto apresentam-se as principais características (potência e frequência da unidade de potência) dos fornos de fusão que foram utilizados no decurso deste trabalho com vista à execução dos diversos ensaios. A maior parte destes ensaios foram realizados em várias instituições, o que nos permitiu familiarizar e testar diferentes equipamentos, nomeadamente:

- Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado a água (IFIMUP – Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto);
- Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico, marca *Calamari* (INEGI);
- Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico, marca *Celes* (INEGI).

Os ensaios realizados nestes equipamentos permitiram avaliar:

- Reactividade do titânio em relação às moldações cerâmicas;
- Resistência ao choque térmico de cadinhos e moldações cerâmicas;
- Enchimento das moldações cerâmicas.

Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado (IFIMUP)

Este equipamento foi-nos gentilmente disponibilizado pelo IFIMUP para realizar as fusões e vazamento de ligas de titânio em vácuo e com atmosfera de árgon (gás inerte). As principais características deste equipamento são:

- Potência máxima: 50 kW;
- Frequência máxima: 100 kHz;
- Capacidade máxima de vácuo: $1x10^{-4}$mbar.

A Figura 12.1 mostra o aspecto geral deste equipamento, em que é possível identificar a câmara de vazamento e o cadinho de cobre refrigerado a água.

Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico marca Calamari (INEGI)

Trata-se de um equipamento de marca *Calamari* da década de 80 que foi totalmente recuperado no INEGI. A Figura 12.2 apresenta o aspecto geral deste equipamento em que as suas prin-

cipais características são:

- Potência: 10kW;
- Frequência: 1,3MHz;
- Capacidade máxima de vácuo: $2x10^{-3}$mbar.

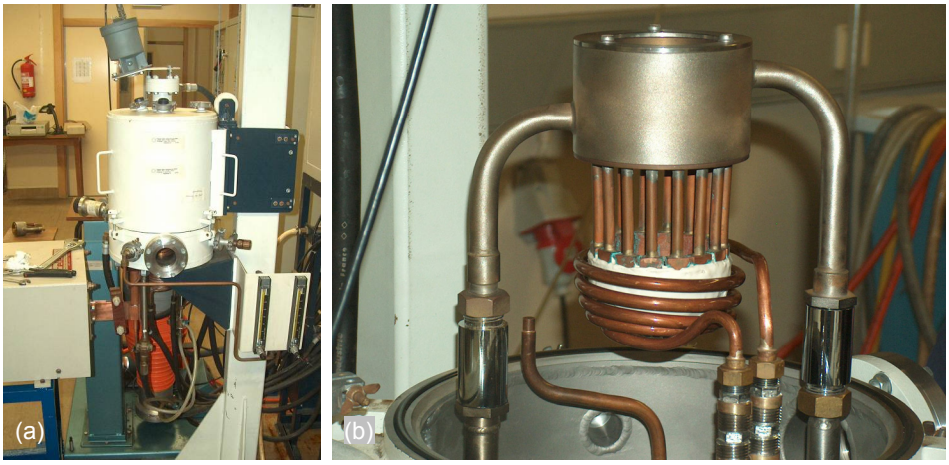


Figura 12.1 - Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho de cobre refrigerado (IFIMUP). (a) Câmara de vazamento; (b) Cadinho de cobre refrigerado a água.



Figura 12.2 - Forno eléctrico de fusão por indução *Calamari*.

Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico marca Celes (INEGI)

Inicialmente a utilização deste equipamento foi realizada numa visita à *Celes* na perspectiva de testar o seu funcionamento (avaliar a rapidez de fusão das ligas de titânio), com vista à sua aquisição para o projecto de vazamento de componentes em ligas de titânio em curso no INEGI e na ZCP.

Posteriormente, já após a sua aquisição, foi possível efectuar algumas fusões no INEGI em que se testou nomeadamente a resistência ao choque térmico de cadinhos e carapaças cerâmicas, bem como o enchimento de peças.

A unidade de potência deste forno apresenta as seguintes especificações:

- Potência disponível: 100kW;
- Frequência máxima: 100kHz.

Para além destas características, que nos garantem tempos de fusão e vazamento extremamente rápidos (menos de 90 segundos), outro requisito tido em conta na aquisição deste forno está relacionado com o facto da sua unidade de potência permitir no futuro avançar para um conceito de cadinhos de cobre refrigerados a água caso seja necessário.

O sistema de vazamento em vácuo com atmosfera controlada está em construção, pelo que os únicos ensaios que foi possível realizar foram feitos ao ar. A Figura 12.3 mostra a unidade de potência e a zona de fusão deste forno nas instalações do INEGI.

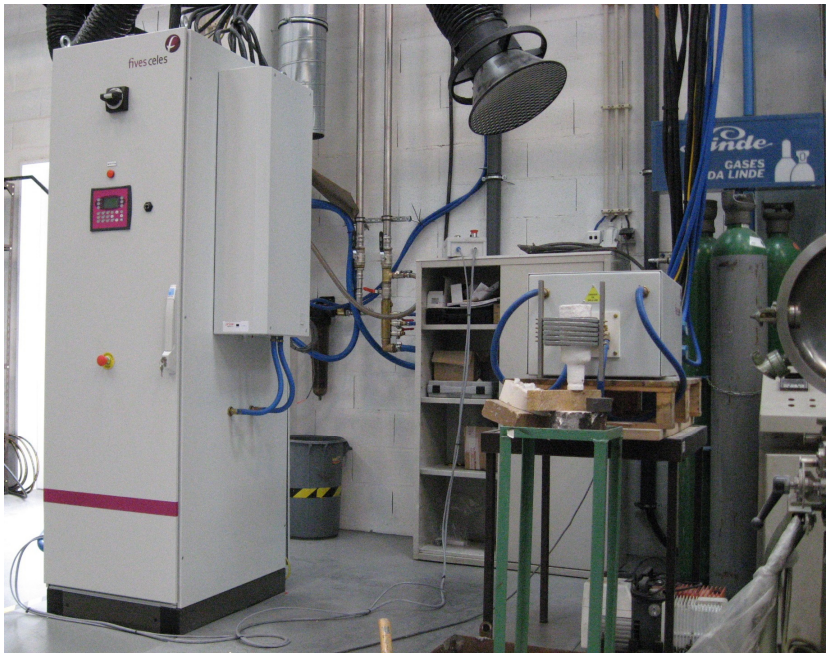


Figura 12.3 - Forno eléctrico de fusão por indução com cadinho cerâmico.

12.2 Ensaios de fusão e vazamento

12.2.1. Validação de carapaças cerâmicas em relação à reactividade com o titânio (forno IFIMUP)

Relativamente aos ensaios de fusão e vazamento realizados, destacam-se os testes efectuados no IFIMUP, cujo objectivo foi validar as carapaças cerâmicas desenvolvidas (apresentadas no capítulo 11) sob o ponto de vista da sua resistência à reactividade das ligas de titânio. A análise dos resultados obtidos baseou-se no registo microestrutural e na medição das microdurezas dos fundidos obtidos, de forma a avaliar a extensão de *α-case*. Os ensaios de fusão e vaza-

mento no IFIMUP representam uma referência por se tratar de um processo de fusão com cadinho de cobre refrigerado a água, em que a liga de titânio praticamente não contacta com a superfície do cadinho (levitação), reduzindo drasticamente qualquer possibilidade de contaminação. Dado que os valores de vácuo aplicados são altos e que praticamente não existe contacto com o cadinho, então qualquer valor de *α-case* que seja medido, resulta unicamente da reacção com a moldação cerâmica.

Efectuaram-se vários vazamentos de acordo com cinco configurações diferentes de *facecoat* de moldações cerâmicas. A Tabela 12.1 apresenta as características das moldações cerâmicas utilizadas nos ensaios de fusão e vazamento bem como as condições em que esses vazamentos foram efectuados.

Para uma melhor identificação dos vazamentos optou-se por classificá-los introduzindo a letra V antes da designação da carapaça que se testou (por exemplo, VCB1 corresponde a uma carapaça cerâmica CB1).

Tabela 12.1 - Características das moldações cerâmicas e parâmetros de vazamento efectuados no IFIMUP.

Vazamentos	**VCB1**	**VCB2**	**VCB3**	**VCB7**	**VCB12**
Ligante	Carbonato de zircónia amoniacal	Acetato de zircónia	*Ludox SK*	Silicato de etilo	Sílica coloidal (*Levasil 300/30* + *Ludox SK*)
Farinha	Zircónia estabilizada com cálcia -325mesh	Zircónia estabilizada com cálcia -325mesh	Zircónia estabilizada com ítria -325mesh	Ítria 4μm (chinesa)	Ítria 150μm (INEGI)
Areia	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)	Zircónia estabilizada com cálcia (50-100 mesh)	Alumina-α (FEPA 60)	Alumina-α (FEPA 60)
Backup (ligante + farinha)	*Ludox SK* + Zircónia estabilizada com cálcia	*Ludox SK* + Zircónia estabilizada com cálcia	*Ludox SK* + Zircónia estabilizada com cálcia	*Ludox SK* + Alumina-α	*Ludox SK* + Alumina-α
Parâmetros de fusão e vazamento					
Temperatura de pré-aquecimento da moldação (ºC)	1100	1100	1100	1100	1100
Liga	Ti6Al4V	Ti6Al4V	Ti6Al4V	Ti6Al4V	Ti6Al4V
Pressão de vácuo (mbar)	$1x10^{-1}$	$1x10^{-1}$	$1x10^{-1}$	$2x10^{-3}$	$1x10^{-3}$
Pressão de árgon (mbar)	800	700	800	800	800

Após a obtenção das carapaças cerâmicas (através dos métodos de fabrico apresentados no capítulo anterior), fabricou-se um bloco cerâmico convencional (à base de silicato de etilo e molochite) em torno destas, cuja função foi retardar o seu arrefecimento e proteger o espaço envolvente no caso da carapaça cerâmica partir no momento do vazamento. A Figura 12.4

mostra o resultado de uma fusão na moldação cerâmica em que posteriormente se vai avaliar a extensão de *α-case*.

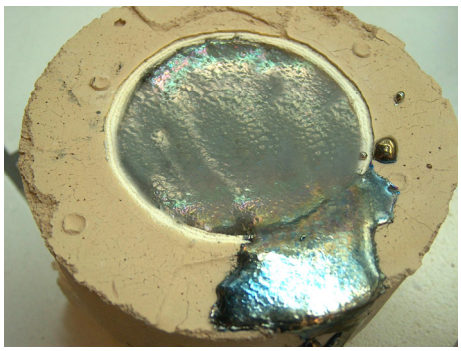


Figura 12.4 - Resultado de uma fusão em moldações cerâmicas para avaliar a extensão do *α-case*.

Caracterização microestrutural e medição de microdurezas

A caracterização microestrutural, a medição das durezas e o respectivo ataque químico, foram realizados utilizando os métodos e equipamentos já referenciados no capítulo 8.

Vazamento VCB1

A Figura 12.5 mostra a análise microestrutural relativa ao vazamento da liga Ti6Al4V numa carapaça cerâmica à base de carbonato de zircónia amoniacal e zircónia estabilizada com cálcia -325mesh. Nessa figura é possível identificar a zona superficial correspondente ao *α-case*, cuja estrutura é bastante distinta da estrutura de base (núcleo do fundido) e cuja extensão é de aproximadamente 300µm.

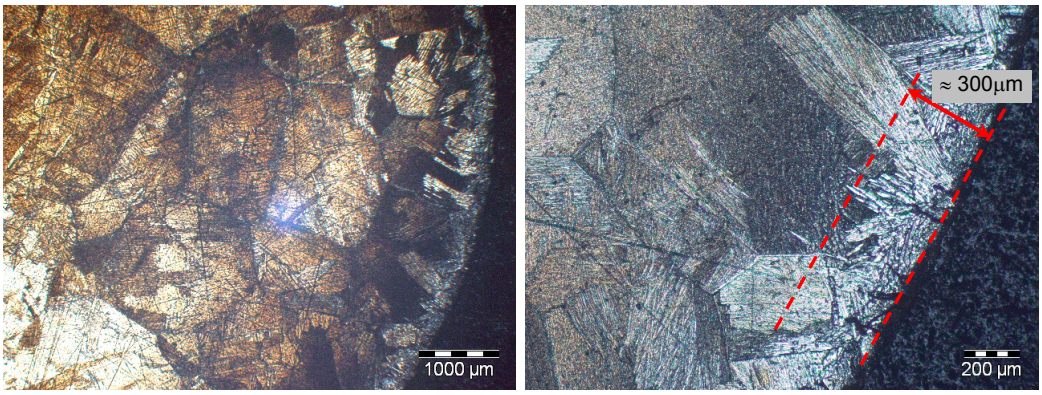


Figura 12.5 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB1.

Na Figura 12.6 apresenta-se o perfil de microdurezas do fundido, onde se verifica a existência de uma variação da microdureza bem definida (linha vermelha a tracejado), a uma distância de aproximadamente 0,460µm da superfície a que corresponde a extensão de *α-case*.

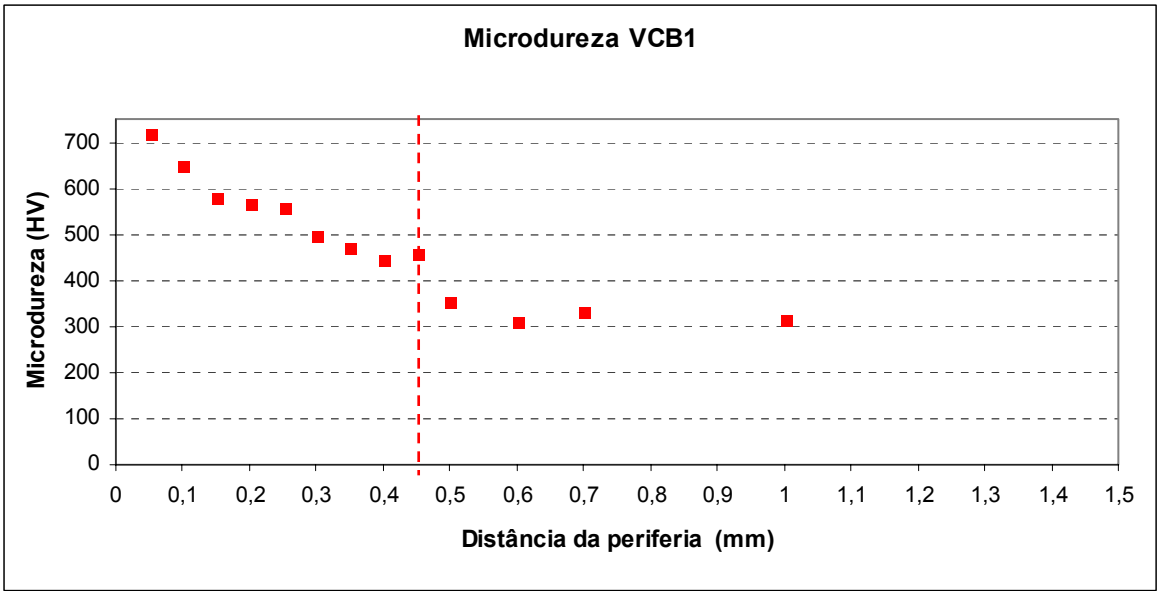


Figura 12.6 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB1.

No caso particular deste vazamento devemos considerar como referência para o valor da extensão do *α-case* um valor entre os 300 e os 460µm.

Vazamento VCB2

A Figura 12.7 apresenta a análise microestrutural relativa ao vazamento da liga Ti6Al4V numa carapaça cerâmica à base de acetato de zircónia e zircónia estabilizada com cálcia - 325mesh. Tal como no caso anterior, é possível identificar uma extensão de *α-case* de aproximadamente 300µm.

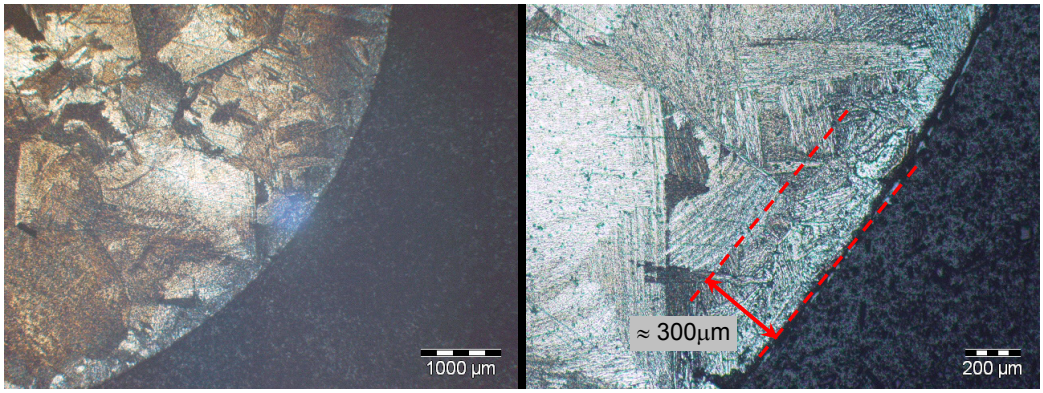


Figura 12.7 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB2.

Na Figura 12.8 apresenta-se o perfil de microdurezas do fundido. Ao contrário do caso anterior, o valor da extensão de *α-case* medido apresenta um valor idêntico ao obtido na análise microestrutural. Neste caso o valor da extensão de *α-case* é de aproximadamente 300 µm.

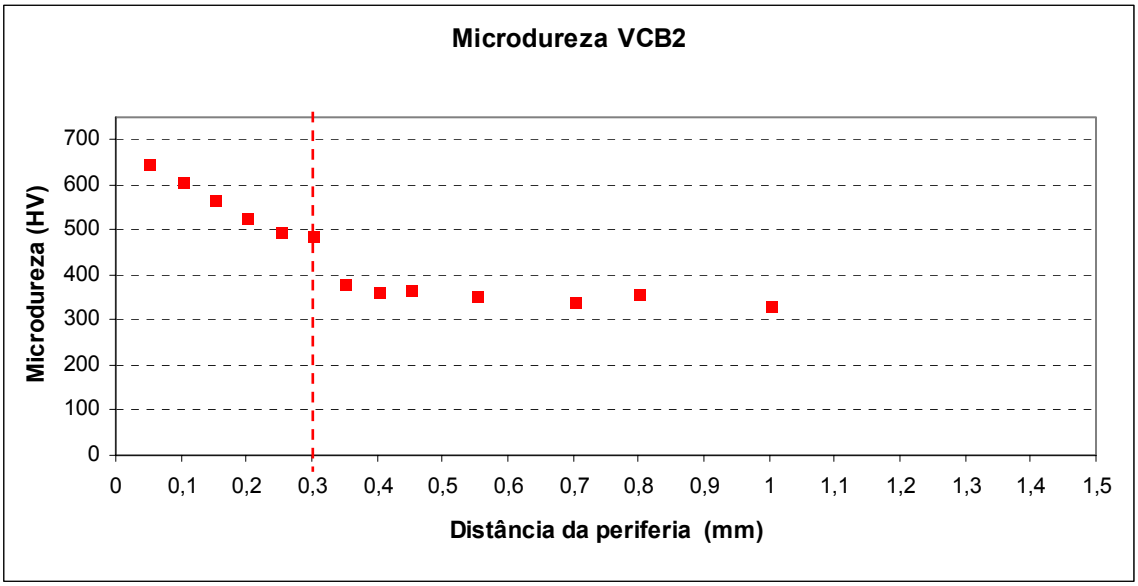


Figura 12.8 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB2.

Vazamento VCB3

A Figura 12.9 apresenta a análise microestrutural relativa ao vazamento da liga Ti6Al4V numa carapaça cerâmica à base de *Ludox SK* e zircónia estabilizada com ítria -325mesh. Analisando esta figura é possível medir uma extensão de *α-case* de aproximadamente 560µm.

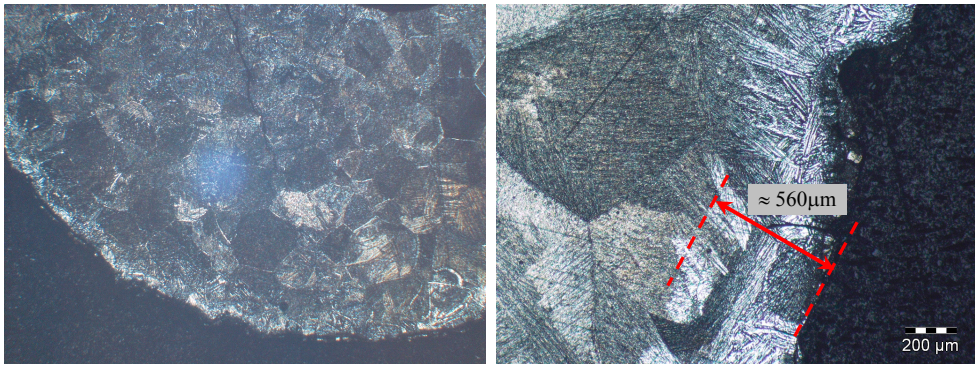


Figura 12.9 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB3.

Na Figura 12.10 apresenta-se o perfil de microdurezas do fundido. A análise deste perfil demonstrou para este vazamento um valor de extensão de *α-case* de aproximadamente 500µm.

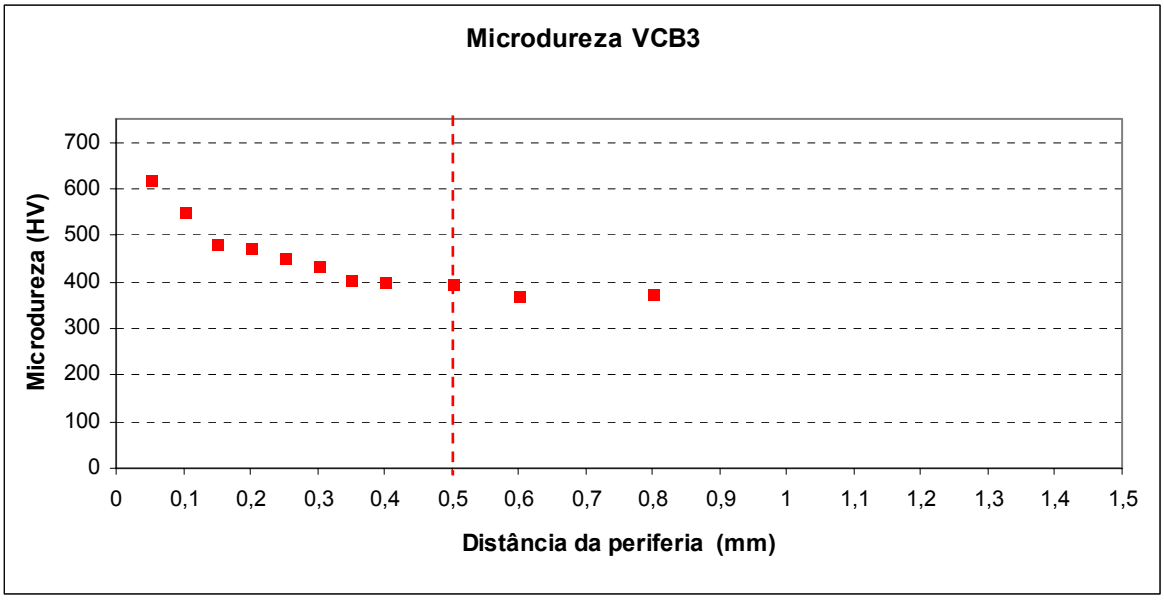


Figura 12.10 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB3.

Da análise dos valores de extensão de *α-case* relativos aos vazamentos VCB1, VCB2 e VCB3, verifica-se que relativamente aos dois primeiros o seu valor médio estará situado entre os 300 a 400μm, enquanto o VCB3 deverá ser superior aos 500μm. Tendo em conta que nos três casos a barbotina era à base zircónia estabilizada (com cálcia no VCB1 e VCB2 e com ítria no VCB3), o factor que mais influenciou o valor de extensão *α-case* terá sido o tipo de ligante, que no VCB3 era à base de sílica (consequentemente mais reactiva perante o titânio).

Seguidamente, analisam-se os ensaios relativos aos vazamentos VCB7 e VCB12 cuja composição da carapaça cerâmica é à base de farinha de ítria, usando como ligantes, o silicato de etilo e a sílica coloidal (mistura de *Levasil 300/30* e *Ludox SK*) respectivamente.

Vazamento VCB7

A Figura 12.11 mostra a análise microestrutural relativa ao vazamento da liga Ti6Al4V numa carapaça cerâmica à base de silicato de etilo e ítria 4μm (chinesa). Nesta figura não é clara a identificação da extensão do *α-case*. No entanto, consegue verificar-se uma ligeira alteração da estrutura relativamente ao núcleo do fundido que suscita algumas dúvidas relativamente à sua origem. Isto é, pode ser efectivamente uma camada superficial relacionada com o *α-case* ou simplesmente um problema relacionado com um ineficaz ataque químico efectuado à amostra. De qualquer forma considerou-se que este fundido apresenta um valor de extensão de *α-case* inferior a 50μm.

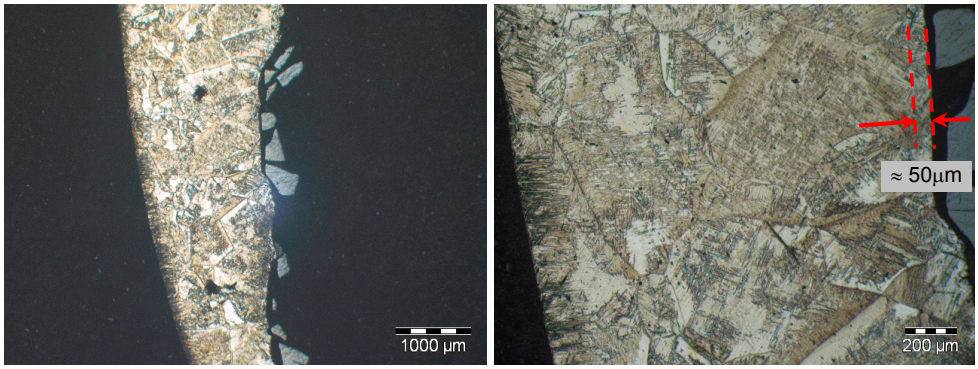


Figura 12.11 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB7.

Na Figura 12.12 apresenta-se o perfil de microdurezas do fundido. A análise desta figura não permite tirar as dúvidas relativamente ao valor da extensão de *α-case*, dado que não existe uma variação significativa no valor da dureza, sendo este muito semelhante ao medido no material de base. Assim sendo, julga-se que se trata de uma situação em que a extensão de *α-case* estará situada numa gama de valores entre os 0 e os 50µm.

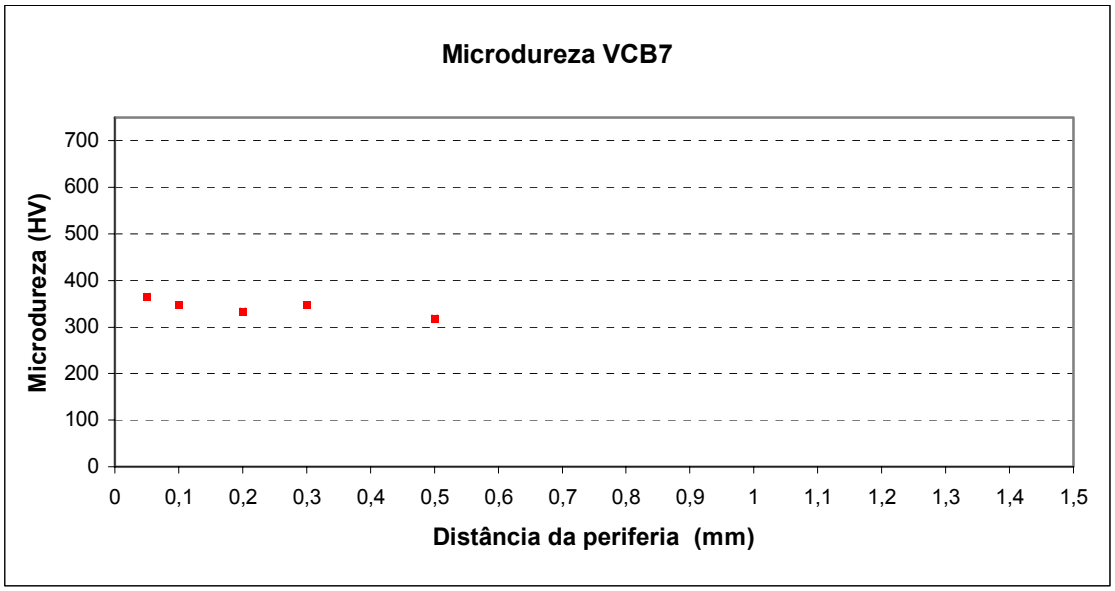


Figura 12.12 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB7.

Vazamento VCB12

A Figura 12.13 mostra o registo microestrutural relativo ao vazamento da liga Ti6Al4V numa carapaça cerâmica à base de Sílica coloidal (*Levasil 300/30* + *Ludox SK*) e ítria 150µm (INEGI). À semelhança do vazamento VCB7, também neste não é imediatamente perceptível o valor da extensão de *α-case*. No entanto, identifica-se uma zona microestrutural distinta do núcleo do fundido que poderá atingir cerca de 80µm de extensão.

Na Figura 12.14 apresenta-se o perfil de microdurezas do fundido. Tal como no caso anterior, não existe uma variação significativa no valor da dureza, sendo este muito semelhante ao

medido no material de base. Assim sendo, julga-se que se trata de uma situação em que a extensão de *α-case* estará situada numa gama de valores entre os 0 e os 80μm.

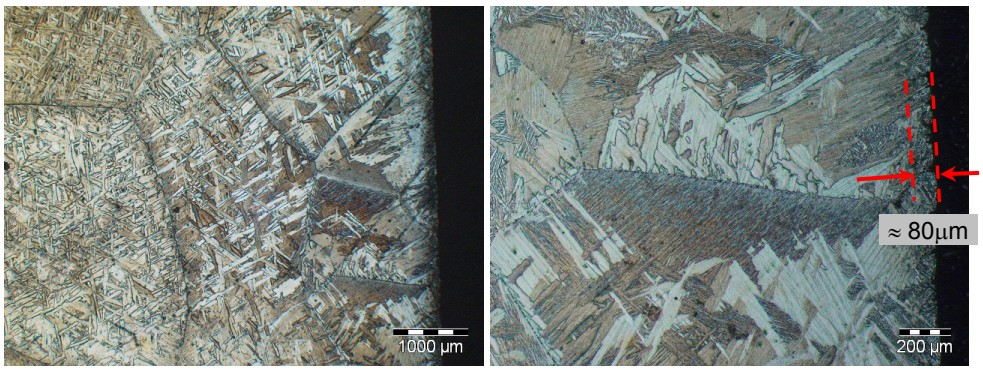


Figura 12.13 - Microestrutura do fundido obtido no vazamento VCB12.

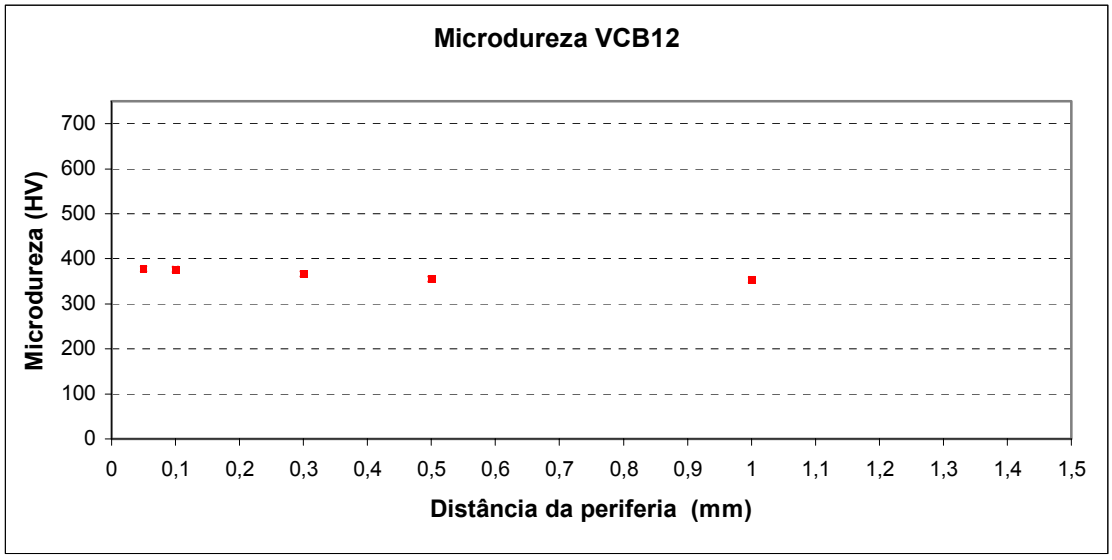


Figura 12.14 - Perfil de microdurezas do fundido obtido no vazamento VCB12.

Infelizmente, devido à mudança de instalações do INEGI que decorreu durante o período de execução deste trabalho, não foi possível realizar os dois ensaios que pareciam mais promissores pelo facto de utilizarem farinha de ítria -200 mesh na composição das carapaças cerâmicas (CB14 e CB15). De qualquer forma, os ensaios realizados permitiram confirmar o valor demasiado elevado de extensão do *α-case* já esperado no caso das carapaças cerâmicas que utilizavam farinha de zircónia na sua composição. Assim, os ensaios de validação de carapaças cerâmicas em relação ao choque térmico, e os ensaios de enchimento de carapaças cerâmicas que se seguiram, foram realizados apenas com carapaças feitas à base de farinha de ítria, variando apenas o ligante, que nuns casos foi o silicato de etilo e noutros sílica coloidal (mistura de *Levasil 300/30* e *Ludox SK*).

12.2.2. Validação de cadinhos e carapaças cerâmicos em relação à resistência ao choque térmico (forno *Celes* e *Calamari*)

Primeiros ensaios no INEGI

Os ensaios realizados no forno *Calamari* (INEGI) tiveram de ser feitos ao ar porque não se conseguiu fundir em vácuo com atmosfera controlada de árgon. Esta dificuldade deveu-se principalmente à elevada frequência da unidade de potência que associada a uma gama de pressões de vácuo e à atmosfera inerte de árgon originou os seguintes problemas:

- Arco eléctrico entre os tubos de alimentação da bobine;
- Arco entre metal e câmara;
- Arco entre bobine e câmara.

A Figura 12.15 mostra o problema do arco eléctrico desenvolvido durante uma fusão de titânio em vácuo com atmosfera de árgon.

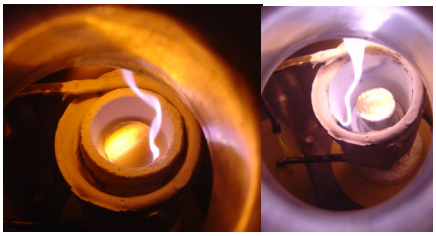


Figura 12.15 - Arco eléctrico durante uma fusão de liga de titânio.

Devido ao problema referido, apenas foram feitos testes de resistência ao choque térmico de carapaças e cadinhos através da fusão e vazamento de aço inoxidável. Estes testes permitiram também obter próteses fundidas em aço inoxidável.

A Figura 12.16 mostra a fusão de aço inoxidável num cadinho cerâmico. A carapaça cerâmica foi revestida com fibra cerâmica de alta temperatura para retardar o seu arrefecimento, desta forma facilita-se o enchimento de zonas menos espessas.



Figura 12.16 - Fusão e vazamento de aço inoxidável.

Nestes ensaios utilizaram-se os cadinhos mais pequenos, com capacidade para fundir cerca de 200g de titânio ou aproximadamente 350g de aço inoxidável. Os cadinhos cerâmicos usados nestes ensaios foram feitos à base de farinha de ítria de 4µm tendo sido usados como ligantes o silicato de etilo e a sílica coloidal (mistura de *Levasil 300/30* e *Ludox SK*).

Os resultados obtidos com ambos os tipos de cadinhos cerâmicos foram bastante satisfatórios. Relativamente ao choque térmico todos os cadinhos resistiram a fusões com gradientes de temperaturas de 0 a 1700ºC em cerca de 3 minutos. Ao nível de enchimento das peças (em aço inoxidável) os resultados foram igualmente positivos, tendo-se conseguido obter as próteses maciças completamente cheias.

A Figura 12.17 apresenta a evolução do processo de fusão e vazamento do aço inoxidável no forno *Calamari* até à obtenção da prótese.



Figura 12.17 - Evolução do processo de fusão e vazamento do aço inoxidável no forno *Calamari*.

Primeiro ensaio na empresa Celes

Tal como já foi referido atrás, a utilização deste equipamento na *Celes* (Molhouse, França) permitiu testar a rapidez da fusão das ligas de titânio. A liga utilizada nestes ensaios foi a

Ti10V2Fe3Al. A Tabela 12.2 mostra a composição principal dos cadinhos cerâmicos usados nestes ensaios.

Tabela 12.2 - Composição dos cadinhos cerâmicos usados no primeiro ensaio na *Celes*.

Nº da camada	Ligante	Farinha	Areia
1	Silicato de etilo	Ítria -200 mesh	Ítria 125mesh
2	"	"	"
3	"	"	"
4	*Ludox SK*	Alumina α – 280/500mesh	Alumina α – FEPA 60
5	"	"	"
6	"	"	Alumina α – FEPA 24/36
7	"	"	"
8	"	"	"
9	"	"	-

Estes cadinhos foram feitos com três camadas de *facecoat*, ao contrário do que foi referido no capítulo anterior como sendo a melhor solução (duas camadas de *facecoat*). Optou-se por esta situação porque o principal objectivo destes ensaios foi avaliar a rapidez da fusão, e nesse sentido não se quis correr riscos desnecessários de fissuração. No entanto, praticamente todos os cadinhos testados não resistiram ao brusco aquecimento de 0 a 1800ºC em menos de 90 segundos tendo fissurado, como se pode verificar na Figura 12.18.

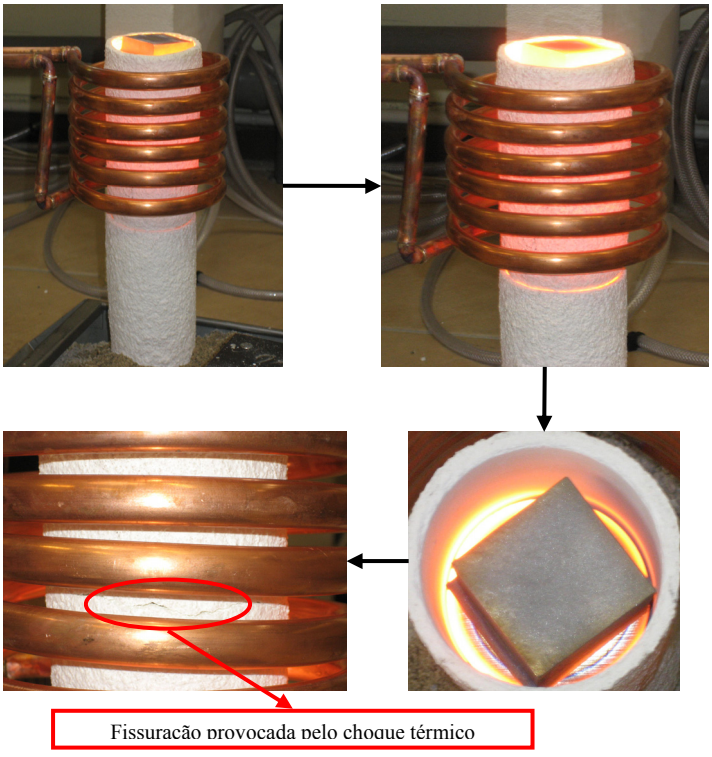


Figura 12.18 - Fusão da liga Ti10V2Fe3Al.

Após a análise dos cadinhos cerâmicos testados, e das condições em que a fissuração ocorreu, decidiu-se elaborar uma lista de possíveis causas para esta ocorrência.

A Tabela 12.3 apresenta as possíveis causas de fissuração dos cadinhos cerâmicos, bem como a acção correctiva posta em prática com vista à resolução do problema.

Tabela 12.3 - Identificação das possíveis causas de fissuração de cadinhos e respectivas acções correctivas.

Identificação das possíveis causas do problema	**Acções correctivas**
Falta de uniformidade da espessura do cadinho cerâmico	Implementou-se um sistema de fixação em ambos os lados do cadinho em cera que permite alternar a sua posição de secagem após o fabrico de cada camada
Elevada espessura do cadinho cerâmico	Reduziu-se a espessura do cadinho através duma redução da viscosidade, quer do *facecoat*, quer do *backup* e reduzindo o número de camadas de *backup* (ao reduzir a espessura, nas mesmas condições de fusão, as tensões de tracção e compressão devidas ao gradiente térmico são menores)
Fraca resistência ao choque térmico do cadinho cerâmico	Fez-se um pré-aquecimento do cadinho cerâmico antes de iniciar a fusão da liga de titânio (para além de reduzir o choque térmico também elimina qualquer presença de humidade no cadinho)

Para além das causas apresentadas na tabela acima, existem outras que podem levar à fissuração do cadinho cerâmico, como por exemplo uma má selecção dos materiais que o compõem, no entanto a tabela refere-se apenas às acções que foram imediatamente levadas a cabo.

Seguidamente apresentam-se os resultados obtidos nos segundos ensaios de fusão efectuados na *Celes*, após a implementação das acções correctivas propostas na tabela anterior.

Segundo ensaio na Celes

Para a realização destes ensaios, fabricaram-se dois tipos de cadinhos baseados em duas formulações de barbotinas distintas. A Tabela 12.4 mostra a composição principal dos cadinhos cerâmicos usados nestes ensaios. De notar que em termos de viscosidade, reduziu-se cerca de 1 a 2 segundos (medição efectuada com viscosímetro copa Zahn #4) em relação aos cadinhos usados no primeiro ensaio.

Relativamente à espessura, os cadinhos utilizados no primeiro ensaio realizado na *Celes* apresentavam uma espessura média de 6mm. Após as alterações efectuadas, obtiveram-se espessuras médias para os cadinhos tipo 1 e tipo 2 de aproximadamente 4,5 e 3,5mm respectivamente. Por sua vez, a alteração ao posicionamento do cadinho na secagem permitiu obter uma parede muito mais uniforme que nos cadinhos anteriores.

Para reduzir o risco de fissuração por choque térmico efectuou-se um pré-aquecimento dos cadinhos a cerca de 400ºC. Com este pré-aquecimento, garantiu-se também a remoção de qualquer humidade que pudesse estar presente no cadinho.

Na Figura 12.19 apresenta-se o processo de fusão da liga Ti10V2Fe3Al nos novos cadinhos cerâmicos desenvolvidos para o efeito.

Tabela 12.4 - Composição dos cadinhos cerâmicos usados no segundo ensaio na *Celes*.

	Cadinhos tipo 1			**Cadinhos tipo 2**		
Nº da camada	**Ligante**	**Farinha**	**Areia**	**Ligante**	**Farinha**	**Areia**
1	Silicato de etilo	Ítria -200 mesh	Ítria 125mesh	Sílica coloidal (*Levasil 300/30 + Ludox SK*)	Ítria 4µm	Alumina α – FEPA 100
2	"	"	"	"	"	"
3	"	"	"	"	"	Alumina α – FEPA 60
4	*Ludox SK*	Alumina α – 280/500mesh	Alumina α – FEPA 60	*Ludox SK*	Alumina α – 280/500mesh	"
5	"	"	"	"	"	"
6	"	"	Alumina α – FEPA 24/36	"	"	Alumina α – FEPA 24/36
7	"	"	"	"	"	-
8	"	"	"	-	-	-
9	"	"	-	-	-	-

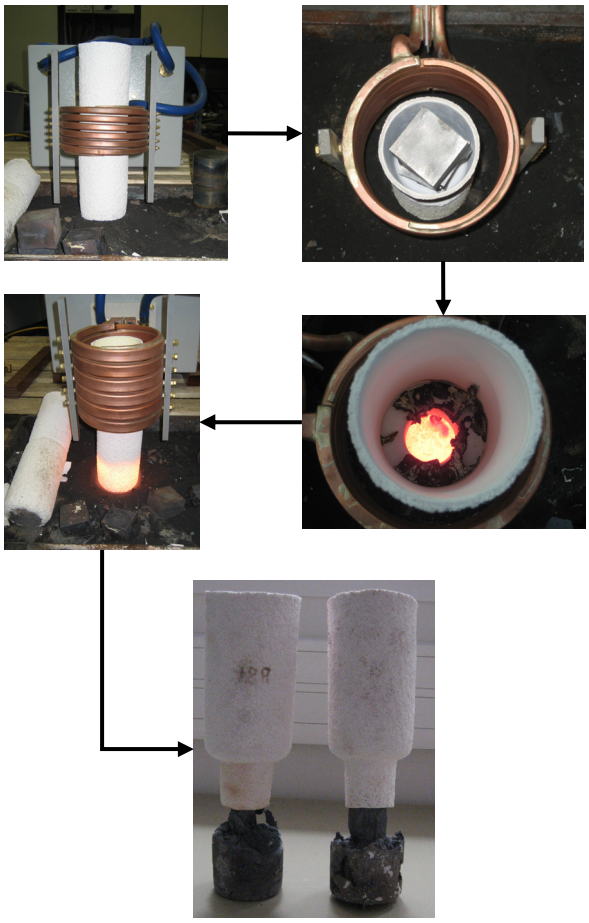


Figura 12.19 - Fusão da liga Ti10V2Fe3Al com os novos cadinhos cerâmicos.

Os resultados obtidos nestes ensaios foram óptimos, no sentido em que todos os cadinhos suportaram o choque térmico de 400º a 1800ºC em cerca de 50 segundos sem fracturar.

A Figura 12.20 mostra os cadinhos cerâmicos tipo 1, após os ensaios de fusão, não sendo visível qualquer fenómeno de fissuração por choque térmico.



Figura 12.20 - Cadinhos do tipo 1 após ensaios de fusão.

Tal como neste caso, também os cadinhos do tipo 2 apresentados na Figura 12.21 mostraram um excelente comportamento ao choque térmico, tendo suportado o ensaio sem qualquer indício de fissuração.



Figura 12.21 - Cadinhos do tipo 2 após ensaios de fusão.

12.2.3. Fusão e vazamento das ligas metálicas biocompatíveis no novo forno da Celes adquirido pelo INEGI

Após a realização dos testes de fusão efectuados nas instalações da *Celes*, decidiu-se, face aos excelentes resultados obtidos, nomeadamente em relação ao tempo necessário para a fusão de ligas de titânio, adquirir uma das unidades testadas. Na sequência desta aquisição seguir-se-á o desenvolvimento de um posto de vazamento de pressões diferenciais com atmosfera contro-

lada, que permitirá, para além de fundir e vazar ligas reactivas como as de titânio, a obtenção de peças fundidas de reduzida espessura.

Enquanto decorria o fabrico deste posto de vazamento, efectuaram-se diversos ensaios de fusão e vazamento com as ligas metálicas biocompatíveis descritas no capítulo 8, em cadinhos e moldações cerâmicas desenvolvidas no decurso da optimização do processo de fabrico de carapaças cerâmicas (capítulo 11). Nestas experiências utilizaram-se essencialmente carapaças cerâmicas à base de ítria de 4µm e ligantes como o silicato de etilo e a sílica coloidal (*Levasil 300/30 + Ludox SK*).

A Figura 12.22 apresenta a unidade de potência para a fusão de ligas de titânio adquirida pelo INEGI (a câmara de vácuo está em construção).



Figura 12.22 - Unidade de potência para a fusão de ligas de titânio adquirida pelo INEGI.

Na Figura 12.23 mostra-se a montagem do cadinho e da moldação cerâmica entes de se iniciar um teste de fusão e vazamento de ligas metálicas biocompatíveis.

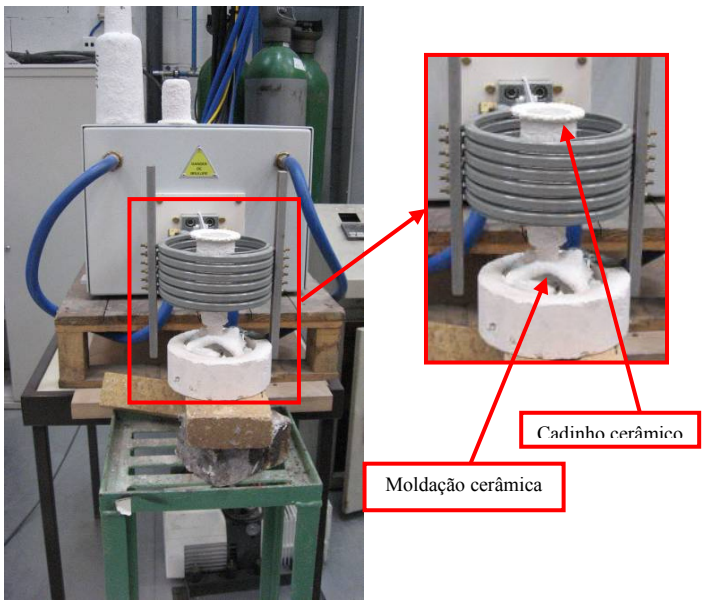


Figura 12.23 - Preparação dum vazamento em cadinho e moldação cerâmica.

Na Figura 12.24 é apresentado um exemplo de próteses maciças em aço inoxidável obtidas nestes ensaios de fusão.



Figura 12.24 - Prótese maciça em aço inoxidável.

A obtenção de peças em liga de titânio em condições de fusão e vazamento sem atmosfera controlada, garantidamente não teriam sucesso sob o ponto de vista de *α-case* dada a sua elevada reactividade, nomeadamente com o ar. No entanto, numa perspectiva meramente de curiosidade, efectuou-se um vazamento deste material nas condições possíveis, tendo-se obtido a prótese apresentada na Figura 12.25.

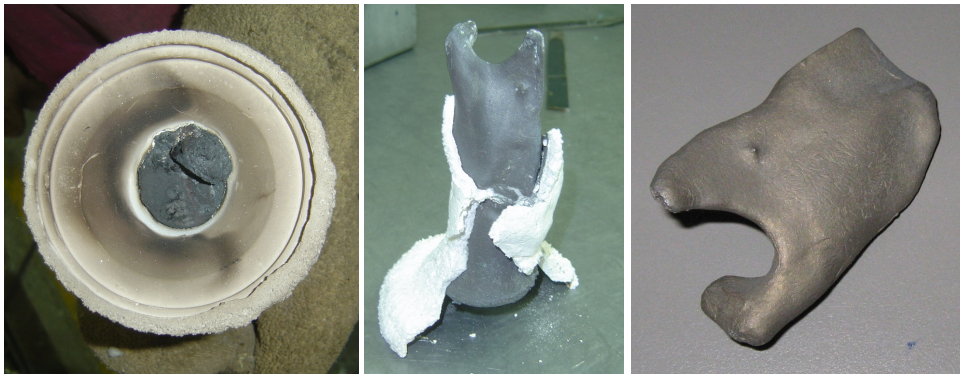


Figura 12.25 - Prótese maciça na liga Ti6Al4V.

Dada a elevada massa volúmica (8,3 g/cm^3) das ligas de CoCrMo, optou-se por tentar vazar próteses de paredes finas aproveitando a pressão metalostática imposta pela sua densidade. Desta forma obteve-se a prótese de reduzida espessura apresentada na Figura 12.26.



Figura 12.26 - Prótese de paredes finas em liga de CoCrMo.

Na Figura 12.27, é possível ver as diversas próteses metálicas biocompatíveis obtidas na nova unidade de fusão do INEGI.



Figura 12.27 - Prótese metálicas biocompatíveis.

Relativamente ao abate das moldações cerâmicas, existiram algumas dificuldades na sua remoção, devido à elevada resistência das carapaças tendo sido efectuadas as seguintes operações de abate:

- Vibração com martelo pneumático;
- Limpeza por jacto de água;
- Granalhagem com areia de corindon.

12.3 Montagem das próteses no modelo obtido por prototipagem rápida

Após a obtenção das diferentes próteses metálicas, realizou-se a montagem destas no modelo do crânio obtido por prototipagem rápida (estereolitografia). A Figura 12.28 apresenta a referida montagem.

12.4 Conclusões

Relativamente aos ensaios de fusão e vazamento realizados nos diferentes equipamentos, foi possível retirar as seguintes conclusões:

- Tal como era de esperar, as carapaças que utilizam barbotinas à base de farinha de zircónia apresentam valores de extensão de *α-case* demasiado elevados (entre os 300 e os 500μm);

- As carapaças baseadas em barbotinas à base de farinha de ítria, quer utilizem silicato de etilo, quer utilizem sílica coloidal (mistura de *Levasil 300/30* e *Ludox SK*) apresentam valores de extensão de *α-case* que não deverão ultrapassar os 80μm, sendo bastante provável que em alguns casos não apresentem sequer qualquer vestígio de *α-case*;

- Relativamente à resistência ao choque térmico dos cadinhos, os melhores resultados foram obtidos com os que apresentavam uma espessura uniforme e reduzida (entre 3,5 e 4,5mm). O facto de se efectuar um pré-aquecimento antes da fusão também reduz a tendência para a ocorrência de choque térmico;

- As tentativas de obtenção de próteses resultaram apenas com aquelas que eram maciças, tendo sido confirmada a necessidade de implementar sistemas de vazamento com recurso a pressões diferenciais de modo a ser possível o enchimento de próteses de paredes finas;

- O abate das carapaças cerâmicas não foi uma tarefa fácil no sentido em que estas apresentavam uma elevada resistência mecânica.

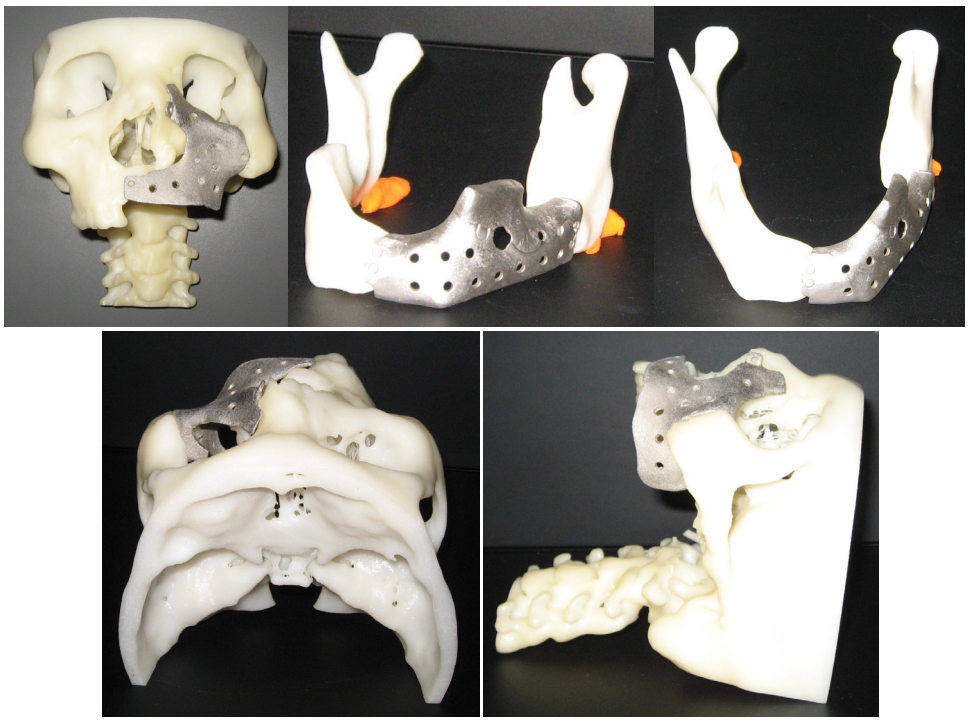


Figura 12.28 - Montagem das próteses metálicas no crânio em estereolitografia.

CAPÍTULO 13

CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHO FUTURO

13.1 Conclusões finais

O objectivo proposto para este projecto consistia em desenvolver uma metodologia que permitisse o fabrico de próteses metálicas biocompatíveis por fundição de precisão à medida do paciente. Neste sentido, o trabalho experimental desenvolvido demonstrou, através da obtenção das próteses fundidas, que o objectivo principal foi plenamente satisfeito.

A comprovar os interessantes resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho experimental está a publicação do artigo "*Optimization of Ceramic Shells for Contact with Reactive Alloys*" na *Materials Science Fórum Vol. 587-588 (2008) pp 157-161* (ver anexo A), bem como diversas acções de divulgação levadas a cabo pelo INEGI, nomeadamente a equipas médicas do Hospital de São João.

De um modo geral, o trabalho desenvolvido permitiu distanciar-se do que é habitual encontrar nos trabalhos deste género, nos quais não é tão evidente uma transversalidade a todo o processo de obtenção das próteses metálicas, sendo mais frequente encontrar estudos bastante aprofundados, mas focalizados somente numa determinada área do processo.

De um modo geral o desenvolvimento deste trabalho permitiu retirar as seguintes conclusões:

Aquisição de imagens, transformação em CAD 3D e modelação das próteses

A metodologia experimental levada a cabo em relação a estes aspectos demonstrou que, desde o processo de aquisição da imagem médica até à obtenção dos modelos tridimensionais modelados de acordo com especificações de fixação ao osso, criação de ancoragens para crescimento de osso saudável, etc., pode ser realizada num reduzido espaço de tempo, desde que devidamente acompanhadas por equipas pluridisciplinares. No entanto, tendo em conta que o objectivo deste trabalho não era desenvolver próteses no mais curto espaço de tempo possível, julga-se que foram criados os alicerces de conhecimento necessários para que no futuro seja possível a integração do INEGI e da *Zollern & Comandita* nessas equipas numa perfeita conjugação de esforços.

Fabrico de modelos em QuickCast/Ceras

Embora possa parecer que se ficou aquém dos objectivos propostos ao não ter sido obtida nenhuma prótese metálica a partir de um modelo em *QuickCast*, tal não deverá ser analisado nessa perspectiva. Isto é, o fabrico a partir de um único modelo em *QuickCast* nunca permitiria a realização dos ensaios exaustivos que foram levados a cabo, nomeadamente no desenvolvimento das moldações cerâmicas. Desta forma, optou-se pelo fabrico convencional de

protótipos em estereolitografia de modo a ser possível fabricar moldes em silicone para injecção de um grande número de ceras que nos permitissem testar diversas possibilidades de obtenção de carapaças cerâmicas.

Fabrico de carapaças cerâmicas

Relativamente ao fabrico das carapaças cerâmicas, e mais propriamente ao desenvolvimento das barbotinas, o trabalho experimental veio a confirmar muito do que se aprendeu na pesquisa bibliográfica. Nesse sentido foi possível obter as seguintes conclusões:

- O uso de ligantes à base de zircónia, nomeadamente o carbonato de zircónia amoniacal e o acetato de zircónia, apresentam alguma instabilidade devido à elevada taxa de evaporação dos seus principais constituintes, a amónia e o ácido acético respectivamente. Perante estes factos, a melhor forma encontrada para manter estas barbotinas estáveis durante mais tempo foi através da utilização de reservatórios que impeçam a evaporação dos constituintes principais e através da constante adição de amónia e ácido acético respectivamente, para suprir essas perdas. Estes reservatórios permaneciam em agitação, sendo abertos quando se pretendia construir uma camada cerâmica.

- No fabrico de carapaças cerâmicas com farinha e ligante à base de zircónia verificou-se, que após a secagem da primeira camada de facecoat, ocorria a dissolução desta quando se voltava a mergulhar a carapaça na barbotina pela segunda vez. Só foi possível ultrapassar este problema através da adição na barbotina de pequenas quantidades (3 a 5%) de látex. Esta modificação permitiu ainda encurtar os tempos de secagem entre camadas e conferir alguma "elasticidade" à cerâmica, tendo reduzido igualmente a tendência para a fissuração das primeiras camadas.

- Verificou-se que a farinha de ítria torna as barbotinas extremamente instáveis, especialmente nos casos em que a granulometria usada apresenta valores demasiado reduzidos. Nas experiências realizadas verificou-se que as barbotinas com farinha de ítria de 4μm (e com elevada área superficial), apresentam uma grande tendência para a absorção de líquido, nomeadamente água da humidade do ar, o que provoca a formação de hidróxido de ítrio, cujo pH é bastante elevado levando normalmente à gelificação da barbotina.

- Nos casos em que se utilizou farinha de ítria com ligantes ácidos como o acetato de zircónia ou o *Ludox SK*, verificou-se ser quase impossível manter estável a barbotina devido à elevada taxa de dissolução desta perante meios ácidos.

- No caso da utilização de carbonato de zircónia amoniacal e farinha de ítria, apenas é possível manter a barbotina estável durante cerca de uma semana aumentando o valor do pH para cerca de 11,5 através da adição de grandes quantidades de amoníaco. No entanto, o uso destes aditivos torna a atmosfera irrespirável o que obriga a dispendiosos sistemas de exaustão.

- Outra consequência da utilização de barbotinas à base de farinha de ítria de reduzida granulometria (especialmente com ligantes à base de silicato de etilo) é o facto de após a obtenção das carapaças cerâmicas, estas apresentarem uma grande friabilidade super-

ficial. Para contrapor tal facto, desenvolveu-se um processo de obtenção de farinha de ítria com granulometrias mais elevadas através da pré-sinterização de partículas mais pequenas. Desta forma demonstrou-se que a friabilidade das carapaças é reduzida drasticamente.

- A utilização do silicato de etilo como ligante sem a adição de solventes como por exemplo o TPM (trata-se de um solvente com baixas taxas de evaporação e com agentes polímericos na sua constituição que facilitam a estabilidade do sistema) é quase inviável em termos de processamento de carapaças. Com a introdução de cerca de 50% de TPM foi possível prolongar os tempos de escorrimento da barbotina após mergulho, diminuir a taxa de evaporação de líquido da barbotina e reduzir a quantidade de sílica nesta, sem comprometimento da resistência mecânica da carapaça. Outra grande vantagem deste sistema é a rapidez de processamento do facecoat (poucos minutos) devido ao processo tradicional de secagem ser substituído por um processo de cura/gelificação do ligante a partir da exposição da carapaça cerâmica a uma atmosfera de amónia.

- A elevada instabilidade das barbotinas à base de ítria perante variações de pH, descrita habitualmente na literatura, levou-nos a testar o uso de diferentes barbotinas à base de sílica coloidal com diferentes valores e pH. Esta abordagem possibilitou encontrar uma solução de mistura de dois tipos de sílica coloidal (*Levasil 300/30* e *Ludox SK*) que com um pH em torno dos 8,5, permite estabilizar as barbotinas durante mais do que 30 dias em recipientes fechados com agitação contínua. Esta solução permitiu ainda testar o fabrico de carapaças com as barbotinas ao ar, em tinas convencionais, com excelentes resultados. Ao contrário do que aconteceu com as outras barbotinas testadas, as barbotinas que utilizam sílica coloidal, não apresentaram qualquer indício de friabilidade superficial. Pelo exposto, e pela semelhança em termos de processamento com os processos convencionais, considera-se que o sistema ítria/sílica coloidal é o mais promissor para o desenvolvimento de carapaças cerâmicas não reactivas.

- Os ensaios de sinterização permitiram seleccionar a carapaça cerâmica de *backup* baseada numa barbotina à base de *Ludox SK* e farinha de alumina-α. A alumina apresenta um coeficiente de expansão térmica menor que a zircónia estabilizada com ítria e muito semelhante ao da ítria pelo que resulta melhor em termos de dilatações do cadinho em função da interacção das camadas de facecoat e *backup*. Os ensaios realizados a diferentes temperaturas mostraram que o *backup* à base de farinha de alumina-α suportou ciclos térmicos até 1300ºC sem fissurar, ao contrário do que aconteceu com o backup feito à base de farinha de zircónia estabilizada com ítria.

Fusão e vazamento

- Relativamente aos ensaios de fusão para avaliar a resistência ao choque térmico, verificou-se que os cadinhos que apresentavam uma espessura uniforme entre os 3,5 e os 4,5mm e que foram submetidos a um pré-aquecimento a 400ºC resistiram melhor às fusões (que levam o material aos 1800ºC em menos de 90 minutos) que os cadinhos mais grossos.

- Tal como era esperado, as carapaças que utilizam barbotinas à base de farinha de zircónia apresentam valores de *α-case* (entre 300 e 500μm) que tornam inviável a sua utilização para o vazamento de ligas de titânio. Por outro lado, as barbotinas à base de farinha de ítria e que utilizam como ligante o silicato de etilo (com TPM) ou a sílica coloidal (mistura de *Levasil 300/30* e *Ludox SK*), apresentaram valores de *α-case* menores que 80μm, sendo provável que em alguns casos não exista presença de *α-case*.

13.2 Proposta de trabalhos futuros

Apesar dos resultados obtidos no trabalho experimental serem positivos, existem pontos onde certamente haverá muito a fazer. Uns serão de implementação quase imediata, outros não. Assim, sugere-se um conjunto de desenvolvimentos que poderão optimizar parte do trabalho experimental realizado até ao momento, a saber:

- Criação de grupos de trabalho pluridisciplinares que se complementem nas diversas áreas de desenvolvimento das próteses, nomeadamente na definição de sistemas de fixação da prótese ao osso, simulação por elementos finitos das solicitações a que as próteses e os tecidos ósseos estão sujeitos.

- A partir de protótipos obtidos pelo processo convencional de estereolitografia, optimizar o fabrico de moldes de silicone, de modo a ser possível fabricá-los em poucas horas (curando-os a temperaturas mais elevadas). Em vez de fabricar um só modelo em *QuickCast* e prosseguir com o fabrico das próteses pelo processo de fundição de precisão por modelos perdidos (correndo riscos de algo correr mal e ter de voltar ao inicio), será possível com esta proposta injectar várias ceras da prótese (idealmente em cerca de 2 a 3 horas) para prevenir qualquer problema que possa ocorrer durante o resto do processo.

- Dada a elevada resistência mecânica das carapaças cerâmicas desenvolvidas, julga-se que será possível conceber barbotinas, particularmente à base de farinha de ítria e sílica coloidal, cuja concentração de água seja ainda maior do que nas que foram desenvolvidas neste trabalho. Desta forma será possível obter carapaças mais permeáveis, melhorando o enchimento de próteses de paredes finas, a resistência ao choque térmico dos cadinhos e facilitando a operação de abate da carapaça cerâmica.

- Devem ser implementados estudos de variação dimensional e geométrica das carapaças cerâmicas em função das temperaturas impostas durante as várias fases do processo. Esta avaliação deverá iniciar-se através da avaliação dos fundidos obtidos.

- Devido à dificuldade em efectuar o abate e limpeza das carapaças cerâmicas, seria interessante testar formas de abatê-las através de processos químicos (vulgarmente designados por *leaching*).

- Efectuar vazamentos à escala industrial no equipamento adquirido pelo INEGI, e caracterização exaustiva dos fundidos em relação ao *α-case*.

- Estudar mecanismos de revestimento das próteses metálicas (por exemplo com hidroxiapatite) com vista a facilitar a osteo-integração. O recurso a ensaios de biocompatibilidade das próteses metálicas também deve ser tido em conta.

BIBLIOGRAFIA

3D-DOCTOR (2008). "*3D Printing and Rapid Prototyping for Surgical Simulation and Treatment Planning Applications*". 3D-DOCTOR: Vector-Based 3D Medical Modeling and Imaging Software. <www.3d-doctor.com/rapid.html>, acedido em Fevereiro 2008.

Alves, Fernando Jorge Lino; Braga, Fernando Jorge Sousa; Simão, Manuel São; Neto, Rui Jorge de Lemos; Duarte, Teresa Margarida Guerra Pereira (2001). "*Protoclick - Prototipagem Rápida*".

Arptech (2008). "*How SLS Process Works*". <www.arptech.com.au/slshelp.htm>, acedido em Março 2008.

ASM (1988). "*ASM Handbook vol. 15 - Casting*", 9ª edição. ASM International.

ASM (1992). "*ASM Handbook vol. 3 - Alloy Phase Diagrams*", 2ª edição. ASM International.

ASM (1992). "*ASM Handbook vol. 9 - Metallography and Microstructures*", ASM International.

ASM (2002). "*ASM Handbook vol. 11 - Failure Analysis and Prevention*", ASM International.

Atwooda, R. C.; Lee, P. D.; Curtis, R. V. (2005). "*Modeling the Surface Contamination Of Dental Titanium Investment Castings*". Dental Materials, vol. 21, 178-186.

Barbosa, José Joaquim Carneiro (2001). "*Elaboração de Aluminetos de Titânio por Fusão de Indução em Cadinho Cerâmico e Vazamento em Moldação Cerâmica*". Tese de Doutoramento, Universidade do Minho.

Bártolo, Paulo; Bidanda, Bopaya editores (2008). "*Bio-Materials and Prototyping Applications in Medicine*". Springer.

Beeley, P. R.; Smart, R. F. editores (1995). "*Investement Casting*". The Institute of Materials.

Bibb, Richard (2006). "*Medical Modeling: The Application of Advanced Design and Development Techniques in Medicine*", Woodhead Publishing Ltd.

Black, Jonathan; Hastings, Garth editores (1998). "*Handbook of Biomaterial Properties*". Chapman & Hall.

Carniglia, Stephen C.; Barna, Gordon L. (1992). "*Handbook of Industrial Refractories Technology*", Noyes Publications.

Chang, Raymond (1994). "*Química*", 5ª edição. McGraw-Hill.

Cingi, Celal (2006). "*Mold-Metal Reactions in Magnesium Investment Castings*". Tese de Doutoramento, Helsinki University of Technology.

Davis, J. R. editores (2003). "*Handbook of Materials for Medical Devices*". ASM International.

Dobriansky, Paula J.; Suzman, Richard M.; Hodes, Richard J. (2007). "*Why Population Aging Matters: A Global Perspective*". National Institute on Aging / National Institutes of Health / U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Department of State.

Duarte, Teresa Margarida Guerra Pereira (2002). "*Fabrico Rápido de Ferramentas por Fundição de Precisão*". Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Port.

Duarte, Teresa P.; Neto, Rui J.; Félix, Rui; Lino, F. Jorge (2008). "*Optimization of Ceramic Shells for Contact with Reactive Alloys*". Materials Science Forum, vol. 587-588, 157-161.

Enderle, John D.; Blanchard, Susan M.; Bronzino, Joseph D. editores (2005). "*Introduction to Biomedical Engineering*", 2ª edição. Elsevier Academic Press.

Engelhardt, Shirley A. (2007). "*The Orthopaedic Industry and Its Suppliers: An Overview*". Bone Zone - Strategic Sourcing for the Orthopaedic Industry, vol. 6 (4), 16-20.

Feagin, R. C. (1986). "*Titanium Investment Casting*". European Investment Casters' Federation, Bruxelas, Bélgica, Maio 1986.

Fontana, Mars G. (1986). "*Corrosion Engineering*", 3ª edição. McGraw-Hill.

Frye, H.; Yasrebi, M. (2001). "*Basic Ceramic Considerations for Lost Wax Processing of High Melting Alloys*". Platinum Guild International.

Gibson, Ian editores (2005). "*Advanced Manufacturing Technology for Medical Applications - Reverse Engineering, Software Conversion and Rapid Prototyping*". John Wiley & Sons, Ltd.

Goodfellow (2007). "*New Printed Catalog*". Goodfellow Cambridge, Ltd.

Grammenou, Eleni (2006). "*Technological Developments Drive the Market for Biomaterials in Europe*". Frost and Sullivan. <www.frost.com/prod/servlet/market-insight-top.pag?docid=68525981>, acedido em Fevereiro de 2008.

Grim, Todd (2004). "*User's guide to Rapid Prototiping*", SME Society of Manufacturing Engineers.

Grimm, Todd (2005). "*Direct Metal Technologies Tackle the Impossible*". Time-Compression Technologies, vol. March 2005.

Hin, Teoh Swee (2004). "*Engineering Materials for Biomedical Applications*", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Hull, Charles (1986). "*Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography*". Patente nº4575330. Estados Unidos da América.

Janssens, Michel; Poukens, Jules (2007). "*Rapid Technologies in Medicine: What Can, Can't Be Done and Why*". vol.

Johnson&Johnson (2008). "*Johnson & Johnson Annual Report*". United States Securities and Exchange Commission.

Kaczinsky, Julie Baars (2000). "*What is Three Dimensional Printing?*". MIT - Massachussets Institute of Technology. <web.mit.edu/tdp/www/whatis3dp.html>, acedido em Março 2008.

Kostov, A.; Friedrich, B. (2005). "*Selection of Crucible Oxides in Molten Titanium and Titanium Aluminum Alloys by Thermo-Chemistry Calculations*". Journal of Mining and Metallurgy, vol. 41B, 113-125.

Kucklick, Ted (2007). "*Rapid Prototyping for Medical Devices,, Cannuflow, Inc*". Bone Zone - Strategic Sourcing for the Orthopaedic Industry, vol. 6 (4), 110-114.

Lidgren, Lars; Smolen, Joseph; Bentley, George; Delmas, Pierre; Woolf, Anthony; Åkesson, Kristina; Compston, Juliet; Thorngren, Karl-Göran; Riel, Piet van (2004). "*European Action Towards Better Musculoskeletal Health*". The Bone & Joint Decade, Department of Orthopedics, University Hospital, Lund, Sweden.

Lütjering, Gerd; Williams, James C. (2003). "*Titanium*", Springer-Verlag.

MatWeb (2008). "*Online Materials Information Resource*". MatWeb - Material Property Data. <www.matweb.com>, acedido em Abril 2008.

Orthopedics, DePuy (2008). "*DePuy Orthopedics*". Johnson & Johnson. <www.depuyorthopaedics.com>, acedido em Abril 2008.

Park, Joon B.; Bronzino, Joseph D. editores (2003). "*Biomaterials: Principles and Applications*". CRC Press.

Pereira, Acácio José Viegas (2007). "*Desenvolvimento de Novos Produtos em Vidro Utilizando Tecnologias de Prototipagem Rápida*". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

PolyU, Industrial Center (2000). "*Rapid Product Development Resource Center*". Hong Kong Polytechnic University. <rpdrc.ic.polyu.edu.hk>, acedido em Maio 2008.

Rahaman, M. N. (1995). "*Ceramic Processing and Sintering*", Marcel Dekker, Inc.

RSNA, Radiology Society of North America (2008). "*Glossary of Terms*". Radiology Info. <www.radiologyinfo.org/en/glossary>, acedido em Fevereiro 2008.

Shi, Jingyu (2002). "*Steric Stabilization*". The Ohio State University.

Simões, Rui Pedro Oliveira (2007). "*Aplicação de Pós de Madeira no Fabrico de Protótipos por Prototipagem Rápida*". Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Singare, Sekou; Dichen, Li; Bingheng, Lu; Yanpu, Liu; Zhenyu, Gong; Yaxiong, Liu (2004). "*Design and Fabrication of Custom Mandible Titanium Tray Based on Rapid Prototyping*". Medical Engineering & Physics, vol. 26, 671-676.

Singare, Sekou; Yaxiong, Liu; Dichen, Li; Bingheng, Lu; Sanhu, He; Gang, Li (2006). "*Fabrication of Customised Maxillo-facial Prosthesis Using Computer-Aided Design and Rapid Prototyping Techniques*". Rapid Prototyping Journal, vol. 12 (4), 206-213.

Smith, William F. (1998). "*Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*", 3ª edição. McGraw-Hill.

Soares, Gloria de Almeida (2005). "*Biomateriais*". Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Sung, Si-Young; Kim, Young-Jig (2007). "*Melting and Casting of Titanium Alloys*". Materials Science Forum, vol. 539-543, 3601-3606.

UC (2008). "*The Interactive Ellingham Diagram*". University of Cambridge. <www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/printall.php>, acedido em Abril 2008.

UCL (2005). "*Surgical Model Manufacturing Services*". University College of London - Departement of Medical Physics and Bioengineering. <www.medphys.ucl.ac.uk/mgi/models.htm>, acedido em Abril 2008.

Vasconcelos, Pedro Vasco da Silva Magalhães e (2004). "*Fabrico Rápido Indirecto de Ferramentas Compósitas a Partir de Modelos de Prototipagem Rápida*". Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Webster, John G. (2006). "*Encyclopedia of Medical Devices and Instrumentation, Volume 1*", 2ª edição. John Wiley & Sons, Inc.

Winder, John; Bibb, Richard (2005). "*Medical Rapid Prototyping Technologies: State of the Art and Current Limitations for Application in Oral and Maxillofacial Surgery*". Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, vol. 63, 1006-1015.

Xpress_3D (2005). "*Fused Deposition Modeling*". <www.xpress3d.com/FDM.aspx>, acedido em Março 2008.

Yaszemski, Michael J.; Trantolo, Debra J.; Lewandrowski, Kai-Uwe; Hasirci, Vasif; Altobelli, David E.; Wise, Donald L. editores (2004). "*Biomaterials in Orthopedics*". Marcel Dekker, Inc.

Zeta-Meter. "*Potencial Zeta: Un Curso Completo en 5 Minutos*". Zeta-Meter Inc.

ANEXO A