

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Joana Pontes nº58686

Estudo da influência do tipo de processamento de ligas de CoCr no seu comportamento à corrosão

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Edith Ariza
Alexandra Alves

Ano letivo 2012/2013

Projeto Individual
Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais

Julho 2013

Orientadoras: Editeia Azeite
Alexandra Alves
Discente: Joana Ruth Nais Rentes

Guimarães, 15 de Julho de 2013

Agradecimentos

Para a realização deste trabalho foi indispensável a colaboração de algumas pessoas às quais gostaria, aqui, de deixar agradecimento:

À tutora Alexandra Alves, pelo interesse, pela dedicação e por ter sido um apoio fundamental ao longo deste semestre;

À tutora Edith Avila pela sua disponibilidade e ensinamento;

Ao Fatih Toptan, pelo seu empenho em acompanhar todo este trabalho;

À Ana Margarida Ribeiro, por dispor algumas das suas amostras para a realização deste projeto;

À LabMed e ao Pedro Marques, por processar algumas das amostras utilizadas neste projeto.



Índice

Agradecimentos	1
1.Motivação e objetivos.....	2
2.Resumo	3
3. Estado da arte.....	3
3.1. Liga CoCrMo	4
3.2. Tipos de processamento	5
3.2.1 Fundição por cera perdida	6
3.2.2. Sinterização seletiva a laser	7
3.2.3. <i>Hot pressing</i>	7
3.3. Corrosão.....	8
4. Materiais e métodos.....	9
4.1. Material utilizado	9
4.2. Processamento e preparação das amostras.....	10
4.3. Caracterização inicial das superfícies	10

4.4.	Caracterização eletroquímica.....	10
4.4.1.	Ensaaios de imersão	11
4.4.2.	Ensaaios de polarização potenciodinâmica	11
5.	Resultados e Discussão	12
5.1.	Fundição por cera perdida vs. <i>Hot pressing</i>	12
5.1.1.	Ensaaios eletroquímicos	12
5.1.1.1.	Ensaaios de imersão.....	12
5.1.1.2.	Ensaaios de polarização potenciodinâmica	16
5.1.2.	Microscopia ótica	18
5.1.3.	MEV/EDS.....	18
5.2.	Sinterização a laser	20
5.2.1.	Ensaaios eletroquímicos	20
5.2.1.1.	Ensaaios de imersão.....	20
5.2.2.	Microscopia ótica	23
5.2.3.	MEV/EDS.....	24
6.	Conclusões	24
7.	Perspetiva de Trabalho Futuro	25
	Referências Bibliográficas.....	25

1.Motivação e objetivos

A dentição é muito importante para as pessoas, tanto a nível de nutrição, uma vez que a perda de dentes faz com que alguns alimentos sejam impossíveis de mastigar, como a nível estético e psicológico. Deste modo, os estudos nesta área têm sido aprofundados, sendo criadas novas técnicas de restauro e novos materiais.

A liga CoCrMo é muito utilizada para a produção de *frameworks* dentários que são substruturas sobre as quais apoiam as coroas artificiais que substituem os dentes já danificados. O seu método de processamento é muito importante, pois influencia as propriedades do produto final. É fundamental avaliar a corrosão, devido a se tratar de um produto em que o seu objetivo é aumentar o tempo de vida útil pois está em contacto constante com um meio corrosivo (saliva da cavidade bucal).

É objetivo principal deste trabalho comparar o efeito de três técnicas de processamento, sinterização a laser, fundição por cera perdida e *hot pressing*, no

comportamento à corrosão de uma liga CoCrMo, quando imersa numa solução de saliva artificial.

2. Resumo

Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão da liga CoCrMo obtida por três tipos de processamento distintos, pelo que é importante referir a sua aplicação: *frameworks* para restaurações dentárias.

As restaurações dentárias têm como objetivo a substituição de um dente lesionado ou perdido, e, então, é essencial que sejam resistentes à corrosão. Como as propriedades podem variar devido a diversos fatores, o estudo irá decair sobre o tipo de processamento, a tradicional fundição por cera perdida, a sinterização a laser e o hot pressing que são processos constituídos apenas por uma única etapa.

Com o fim de determinar a influência do processamento na resistência à corrosão da liga CoCrMo, foi estabelecido realizar um estudo químico e morfológico das superfícies, assim como uma caracterização eletroquímica do material imerso numa solução de saliva artificial.

Na caracterização eletroquímica, foram realizados ensaios de imersão para determinar o potencial em circuito aberto, ensaios de polarização potenciodinâmica e de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Na caracterização da superfície, foram realizados estudos por microscopia ótica e microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um sistema de microanálise por raios-X, utilizando a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

3. Estado da arte

Este trabalho foca-se no estudo da liga CoCrMo, sendo a sua grande aplicação implantes e próteses biomédicas. Neste caso o estudo é destacado para *frameworks* dentários.

A dentição é importante ao ser humano. Pode haver perda de dentes por diversos fatores como por exemplo cáries dentárias, trauma na boca (lesão do dente), defeitos congénitos, doença gengival (periodontite), etc. ^[1,2]

Esta perda pode gerar diversos problemas como uma diminuição de autoestima, má estética da pessoa (o que pode levar a exclusão social e perda de empregos) ou até desnutrição devido ao facto de se evitar determinados alimentos por dificuldades de mastigação.

Em substituição, ao dente original danificado existem várias soluções que podem passar desde próteses (removíveis) a restaurações dentárias (fixas) (fig.1).^[3]

Na figura 2 é apresentado um *Framework*, que é uma subestrutura que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica (acrílico) utilizada em próteses e em restaurações dentárias. Nela acenta(m) a(s) coroa(s) do(s) dente(s) artificiais.

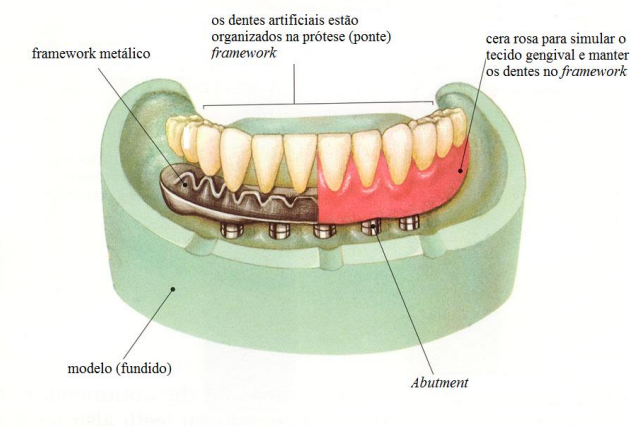


Fig. 1 Representação Esquemática de uma restauração dentária.^[4]



Fig. 2 Framework metálico de CoCr.^[3]

3.1. Liga CoCrMo

Existem alguns tipos de liga utilizadas para implantes ortopédicos, implantes e restaurações dentárias como o caso do CoCrMo, Ti6Al4V e o aço inoxidável AISI 316. O aço inoxidável apesar de ter uma elevada durabilidade e um baixo custo, apresenta uma densidade elevada comparado com outros materiais.^[5]

Na tabela 1 comparam-se as propriedades das ligas CoCrMo e Ti6Al4V.

Tabela 1 Propriedades mecânicas das ligas CoCrMo e Ti6Al4V^[6-9]

	CoCrMo	Ti6Al4V
Biocompatibilidade	Excelente	Excelente
Densidade (g/cm³)	8,9	4,5
Dureza (Vickers)	360-430	190
Resistência à tração (MPa)	850	1000
Temperatura de fusão (°C)	≈1500	≈1700
Módulo de elasticidade (GPa)	190-230	85-115
Alongamento à fratura (%)	1,6	12
Ductilidade (%)	2-8	14
Resistência à corrosão	Elevada	Excelente
Processabilidade	Fundição a cera perdida; sinterização a laser; <i>hot pressing</i>	Sinterização a laser; <i>hot pressing</i>
Custo da liga (€/kg)	≈700	≈1030

Estas propriedades podem ser alteradas devido às condições de processamento e tratamentos realizados posteriormente, onde se podem verificar variações de

microestrutura. A liga CoCrMo é utilizada neste tipo de aplicações devido a possuir boas propriedades como: elevada resistência mecânica, boa resistência à corrosão nos fluídos corporais do ser humano e biocompatibilidade. ^[10,11]

Este tipo de ligas pode ser de baixo carbono ou de alto carbono, relativamente ao seu teor em carbono. As de baixo carbono são mais resistentes ao desgaste enquanto as de alto carbono formam carbonetos de cromo que aumentam a dureza e afetam a estabilidade da corrosão por esgotar a matriz metálica. A fração de volume, bem como o tamanho e distribuição dos carbonetos são influenciados pelo processo térmico pelo qual a liga passa, o que consequentemente, influencia a resistência ao desgaste. Segundo A. Igual Muñoz et al., observou-se que os carbonetos ficavam à superfície ou eram puxados para fora causando a possibilidade de ocorrer desgaste abrasivo a 3 corpos. ^[10, 12]

Os carbonetos também têm um papel fundamental na resistência à corrosão. Durante a solidificação da liga os carbonetos extraem o cromo, causando uma zona sem cromo adjacente ao carboneto, que é conhecida como sensibilização. Picadas e fendas podem ser formadas nesta matriz, acelerando a taxa de corrosão. Como a matriz começa a corroer rapidamente depois áreas de carbonetos com pequenas asperidades serão desenvolvidas na superfície devido ao ataque ser não uniforme. Estas asperidades (carbonetos resistentes à corrosão) sobressaem e podem causar sulcos profundos na matriz mais macia da superfície oposta. Estes sulcos profundos removem o filme de óxido de proteção, bem como danificam as camadas superficiais da liga. ^[12]

O carboneto mais duro pode permanecer no meio das duas superfícies ou pode ficar encaixado na matriz mais macia. Isto perturba as camadas subjacentes, bem como a película de óxido protetora permitindo acelerar o processo de corrosão. ^[12]

Uma liga é caracterizada por ser heterogénea, e, deste modo, pode possuir diversas fases e impurezas. ^[13]

3.2. Tipos de processamento

Diferentes microestruturas são geradas por diferentes métodos de processamento, o que irá determinar diferentes propriedades no produto final. Devido ao facto de serem peças muito pequenas em que é exigido um extremo rigor (restaurações dentárias), o tipo de processamento deverá possuir elevada precisão. Neste trabalho irão ser comparados três tipos de processamento (fundição por cera perdida, sinterização a laser e *hot pressing*).

3.2.1 Fundição por cera perdida

Este processo consiste em várias etapas, descritas na fig. 3. Inicialmente faz-se um contra-molde, que normalmente é metálico, para obtenção de um molde de cera. Este molde é revestido por um material cerâmico e posteriormente aquecido, permitindo a extração da cera. Seguidamente o metal líquido é vazado para o interior da moldação e após o seu arrefecimento e solidificação, é abatida a moldação, separando-se as diferentes peças. Finalmente procede-se à realização de operações de acabamento, permitindo a obtenção do produto final. ^[14-16]

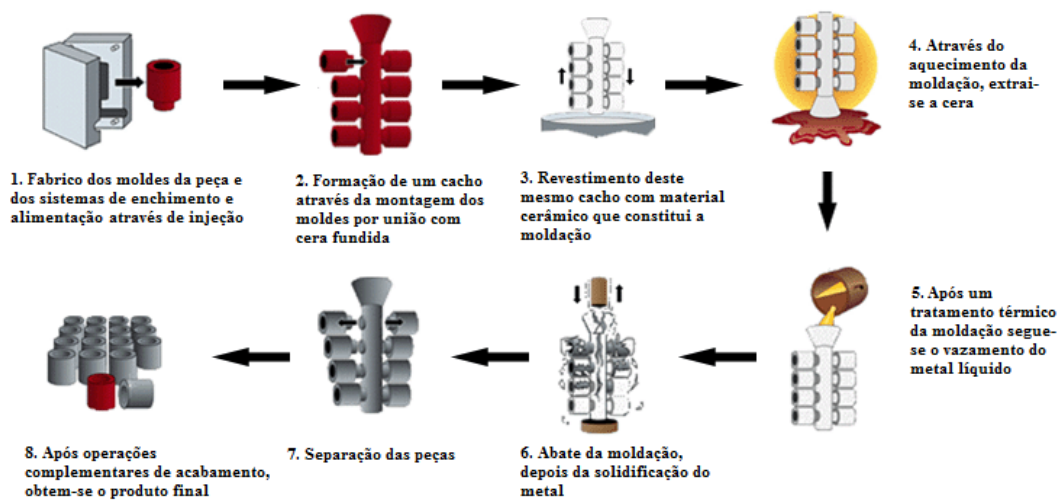


Fig. 3 Etapas do processo de fundição por cera perdida ^[14-17]

Neste processo poderão ocorrer defeitos de processamento como por exemplo, a porosidade sob a forma de picadas superficiais, que pode ser eliminada através dos acabamentos finais, ou porosidade interna, que não pode ser eliminada no final, sendo mais grave. Também podem ser formadas bolhas através de inclusões de gás durante a fusão do metal que também originam porosidade. ^[14]

Outro exemplo de defeito é a moldação não ser totalmente preenchida, devido à temperatura não ser suficiente. ^[14]

Como vantagens, temos a simplicidade da operação, possibilidade de obtenção de peças com geometrias complexas, tempo de vida das ferramentas muito elevado, sendo o processo de fundição que permite obter peças mais pequenas. ^[14]

Entre as desvantagens constam: o custo elevado da instalação, um difícil controlo das variáveis do processo e a morosidade na aprendizagem de condução e controlo do processo. A grande desvantagem em relação ao processo que se segue é que este é dividido em várias etapas. Também é considerado o custo que acarreta o fabrico do molde e devido à sua própria complexidade geométrica. ^[16, 18]

3.2.2. Sinterização seletiva a laser

Na fig. 4 pode ser observada uma representação esquemática do processo de sinterização seletiva a laser.

O material sob a forma de pó é fundido através de laser. Este processo baseia-se na geração do modelo da peça através de programas, evitando a construção de um molde para cada peça, e podendo-se manipular mais facilmente a sua geometria. Neste processo o tamanho de partícula é um dos fatores mais importantes. A construção da peça é efetuada camada-a-camada. A sua geometria também é relevante, pois influencia o espalhamento do pó e a densidade, sendo que quanto mais redondas forem as partículas, melhores resultados são obtidos. ^[19,20]

Neste processo é utilizada então, uma tecnologia rápida e que otimiza a eficiência de produção. ^[19]

Uma desvantagem deste processo é a exigência de controlo de muitos parâmetros relacionados com o tipo de material da peça, o laser, a digitalização da peça e a atmosfera existente dentro equipamento. ^[20,21]

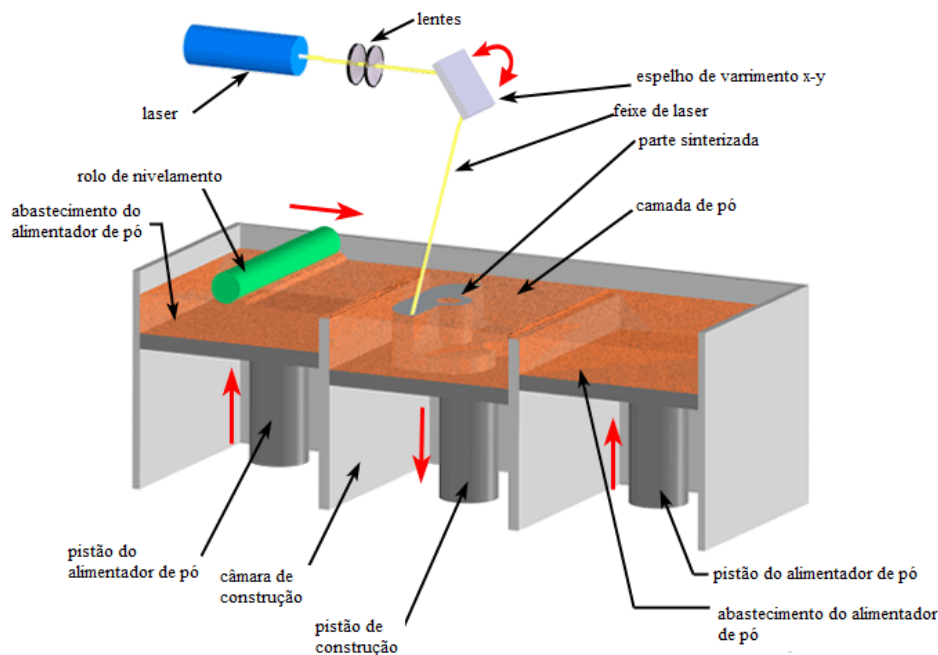


Fig. 4 Representação esquemática de um sistema de sinterização a laser. ^[22]

3.2.3. Hot pressing

O *hot pressing* é um método de processamento que utiliza a metalurgia dos pós, servindo para processar materiais metálicos e cerâmicos. Nesta técnica são usadas simultaneamente a pressão e a temperatura que podendo ter duas aplicações: densificar materiais que contenham porosidade fechada e consolidar pós metálicos. Este sistema

inclui uma atmosfera controlada dentro do seu forno, um sistema de vácuo e um sistema de pressão hidráulica.

É possível com este método criar peças com geometria complexa e com propriedades mecânicas isotrópicas. Porém este processo pode ser desvantajoso devido a um tempo de ciclo térmico moroso e a um tamanho da câmara limitante. [23-26]

Nas figuras 5 e 6 são apresentadas as características do processamento por hot pressing.

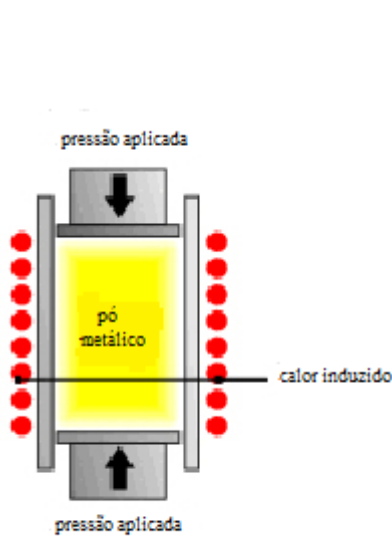


Fig. 5 Representação esquemática de um sistema de *hot pressing*. [25]

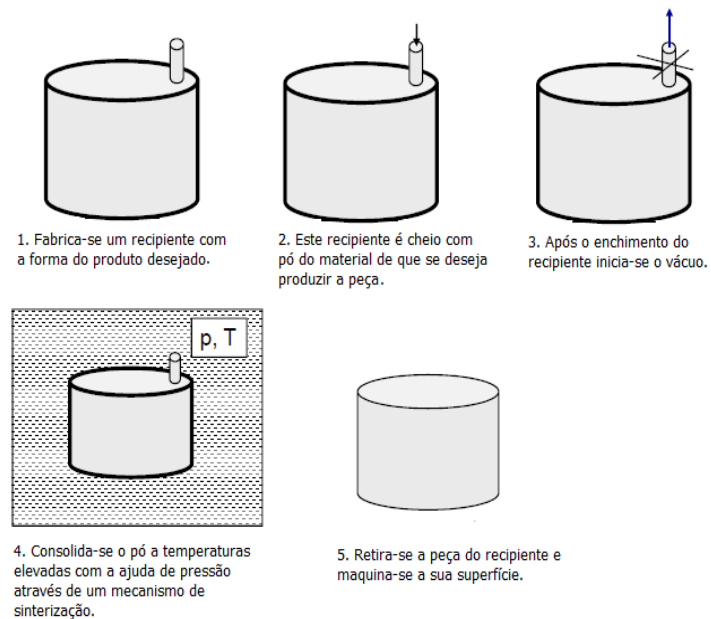


Fig. 6 Etapas do processo de *hot pressing*. [23]

3.3. Corrosão

A corrosão é uma reação entre o material e o meio, sendo por vezes um processo difícil de controlar. Esta pode ser de diversos tipos entre os quais: corrosão uniforme (a reação começa à superfície e continua uniformemente), corrosão por picadas (a superfície do metal é apenas corroída em determinados locais em forma de furos), corrosão intergranular (imperceptível à superfície devido a ocorrer apenas nas fronteiras de grão), corrosão intragranular (o material das fronteiras de grão é mantido, uma vez que o produto de corrosão preferencialmente no grão), corrosão galvânica (o ânodo, que é o material mais eletronegativo é atacado pelo material mais eletropositivo, que é o cátodo), intersticial ou por fendas (existirão fendas em que no seu interior podem ser infiltradas soluções e aí permanecer estagnadas), etc. [28-30]

Relativamente às ligas de CoCr, estas corroem rapidamente em contacto com o oxigénio. Porém o resultado é um óxido estável, Cr_2O_3 , que possui uma elevada resistência à corrosão. Este filme de óxido, está num estado passivo, continuando a corroer de um modo lento e uniforme mas com tendência à dissolução.^[12]

Com o tempo, a camada passiva dissolve-se, o que acelera o processo de corrosão. Na cavidade oral, a saliva está em constante alteração devido à ingestão de alimentos entre outros fatores, o que faz com que a corrosão destas ligas metálicas aumente com o tempo.^[13]

4. Materiais e métodos

4.1. Material utilizado

A composição química foi verificada pelo espectrómetro de fluorescência de raios-X *Phillips X'Unique II* e resultou nas tabelas seguintes.^[31]

Tabela 2 Composição química de uma amostra de fundição por cera perdida.

Componente	% em massa	Erro absoluto (%)
Al	0,277	0,02
Cl	0,122	0,01
Co	64,6	0,2
Cr	28,5	0,1
Fe	0,0779	0,007
Mn	0,621	0,02
Mo	5,08	0,02
P	0,0737	0,005
Si	0,674	0,04

Tabela 3 Composição química de uma amostra de sinterização a laser.

Componente	% em massa	Erro absoluto (%)
Al	0,496	0,04
Ca	0,0680	0,01
Co	62,0	0,3
Cr	26,3	0,1
Fe	0,112	0,02
Mn	0,381	0,02
Nb	0,0644	0,002
S	0,0764	0,008
Si	1,15	0,07
W	9,38	0,1

Tabela 4 Composição química de uma amostra de *hot pressing*.

Componente	% em massa	Erro absoluto (%)
Al	0,374	0,04
Co	64,4	0,3
Cr	27,7	0,1
Cu	0,156	0,01
Fe	0,183	0,01
Mn	0,773	0,02
Mo	5,70	0,02
Ni	0,0739	0,005
P	0,0692	0,004
Si	0,554	0,04

Como pode ser visualizado nas tabelas 2, 3 e 4, para o caso de sinterização a laser não foi detetado Mo mas sim W. Assim foi comparada a resistência à corrosão da liga CoCrMo obtida pelas técnicas de fundição por cera perdida e *hot pressing*. Porém foi realizado um estudo semelhante de corrosão para a sinterização a laser da liga CoCrW.

Tanto o Mo como o W endurecem a matriz de solução sólida. Também fazem aumentar a resistência à corrosão da liga de CoCr. ^[31]

As amostras processadas por fundição por cera perdida foram obtidas em forma de tarugo com diâmetro de 10 mm e cortadas com a espessura de 5 mm.

Antes dos testes eletroquímicos todas as amostras foram desbastadas até 4000 mesh e polidas a espelho usando um pano de 1 µm utilizando-se *spray* de diamante *DP-Spray M*.

Após o polimento, as amostras foram limpas no ultra-sons durante 10 minutos em propanol, seguidos de 5 minutos em água destilada e secas em ar quente.

As amostras foram colocadas no exsicador durante 24 horas de maneira a estabilizar as superfícies que serão testadas.

4.2. Processamento e preparação das amostras

4.2.1. Processamento

O objetivo do trabalho foi a comparação dos tipos de processamento na corrosão, sendo as amostras apresentadas já processadas (ou já com a dimensão da amostra ou em tarugos de CoCrMo dependendo do tipo de processamento).

Relativamente aos processos de fundição por cera perdida e sinterização a laser, não existem dados dos parâmetros de processamento por se tratar de ligas comerciais.

Relativamente ao hot pressing a pressão utilizada foi 10 bar (40 MPa) e um estágio de 30 min a 1000°C. ^[32]

4.3. Caracterização inicial das superfícies

A caracterização inicial das superfícies foi realizada a quatro níveis: morfologia, microestrutura e composição química.

Para a caracterização morfológica, estrutural e química utilizaram-se o microscópio ótico *Leica DFC 425 C* com o *software Leica Application Suite V4.1* e o microscópio eletrónico de varrimento *FEG/SEM FEI Nova 200-SEMAT/UM* acoplado a um sistema de microanálise de raios-X por espectroscopia por dispersão de energia (EDS), *EDAX*. Para a visualização no microscópio ótico realizou-se um ataque químico às amostras durante 30 segundos com 20% V/V de peróxido de hidrogénio e 80% V/V de ácido hidrocloreídrico. ^[33]

4.4. Caracterização eletroquímica

Os testes eletroquímicos consistiram em medidas de potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e polarização

potenciodinâmica numa solução de saliva artificial com a constituição da tabela 5 à temperatura ambiente. Todos os testes eletroquímicos foram feitos usando um potenciostato (*Gamry Instruments - potentiostat/galvanostat (Reference 600)*). Os testes eletroquímicos foram feitos numa célula eletroquímica convencional de três elétrodos. As amostras foram colocadas como elétrodo de trabalho com uma área exposta de 0.38 cm^2 . Como elétrodo de referência foi usado um elétrodo saturado de calomelano (SCE) e como elétrodo auxiliar um elétrodo de platina.

Tabela 5 Composição da saliva artificial Fusayama. ^[34]

Compostos	Saliva Artificial (g/L)
NaCl	0,4 g
KCl	0,4 g
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,795 g
Na ₂ S.9H ₂ O	0,005 g
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0,69 g
Ureia	1 g

4.4.1. Ensaios de imersão

Este teste foi realizado a 3 amostras de cada tipo de processamento que foram imersas durante 4 dias em saliva artificial à temperatura ambiente. Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP) seguidas da medição da impedância (EIS) em diferentes períodos de imersão, 1 h após imersão, 6h, 2 e 4 dias.

Os ensaios de EIS foram realizados ao potencial em circuito aberto (OCP). A aquisição de dados de impedância foi realizada através de um varrimento no intervalo de frequências desde 63 kHz até 10 mHz, com uma frequência de 10 pontos por década. O sinal sinusoidal de amplitude foi de 10 mV de maneira a garantir a linearidade da resposta do elétrodo.

4.4.2. Ensaios de polarização potenciostática

O ensaio de polarização potenciostática também foi realizado para 3 amostras de cada tipo de processamento e foram feitos após 1 h de imersão das amostras no eletrólito de maneira a estabilizar a superfície das amostras ao potencial de circuito aberto (OCP). A polarização foi realizada na direção anódica, tendo início a 0.25 V abaixo do potencial de corrosão (E_{OCP}) até 1 V, com uma velocidade de 0.5 mV/s.

Foi medido o pH da solução antes e depois deste ensaio. Segundo J.C.M. Souza et al, o pH da saliva artificial utilizada ronda os 5,5 e os 6,5, pelo que os valores medidos terão de ir de encontro a este valor. ^[35]

5. Resultados e Discussão

5.1. Fundição por cera perdida vs. *Hot pressing*

5.1.1. Ensaaios eletroquímicos

5.1.1.1. Ensaios de imersão

No que diz respeito à evolução do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão obteve-se o seguinte gráfico com médias e desvio padrão.

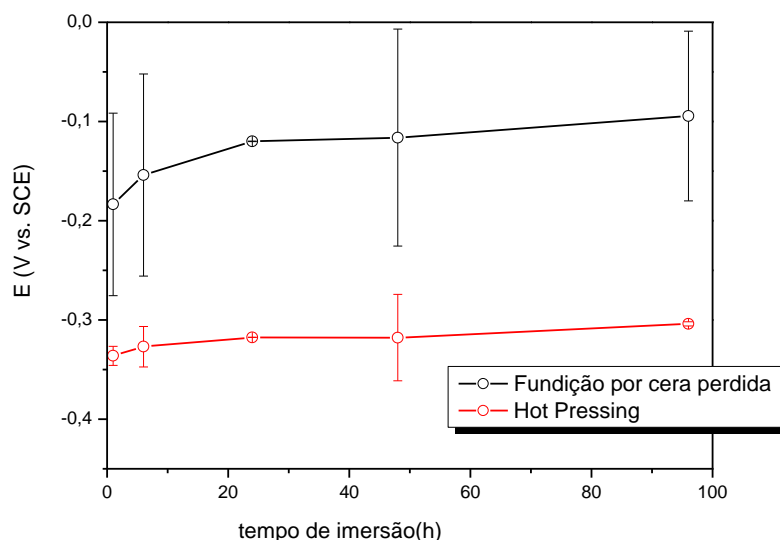


Fig. 7 Evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão de uma liga CoCrMo, obtida por diferentes métodos de processamento.

Nos dois tipos de processamento o potencial de circuito aberto vai aumentando ao longo do tempo o que significa que se forma uma camada passiva que poderá proteger o material da corrosão. Este potencial tende a estabilizar o que garante esta proteção.

Perante o gráfico anterior pode ser verificado que a fundição por cera perdida apresenta um potencial de circuito aberto mais positivo, porém também um maior desvio padrão, que demonstra que este é um processo pouco reproduzível.

O processo de *hot pressing* demonstra um potencial mais negativo, o que leva a dizer que a liga obtida por este processo tem uma maior tendência à corrosão quando comparado com a liga obtida por fundição por cera perdida.

Seguidamente apresentam-se os diagramas de *Nyquist* e de *Bode*, distinguindo o processo de fundição por cera perdida e de hot pressing após a imersão de 1 hora e 4 dias.

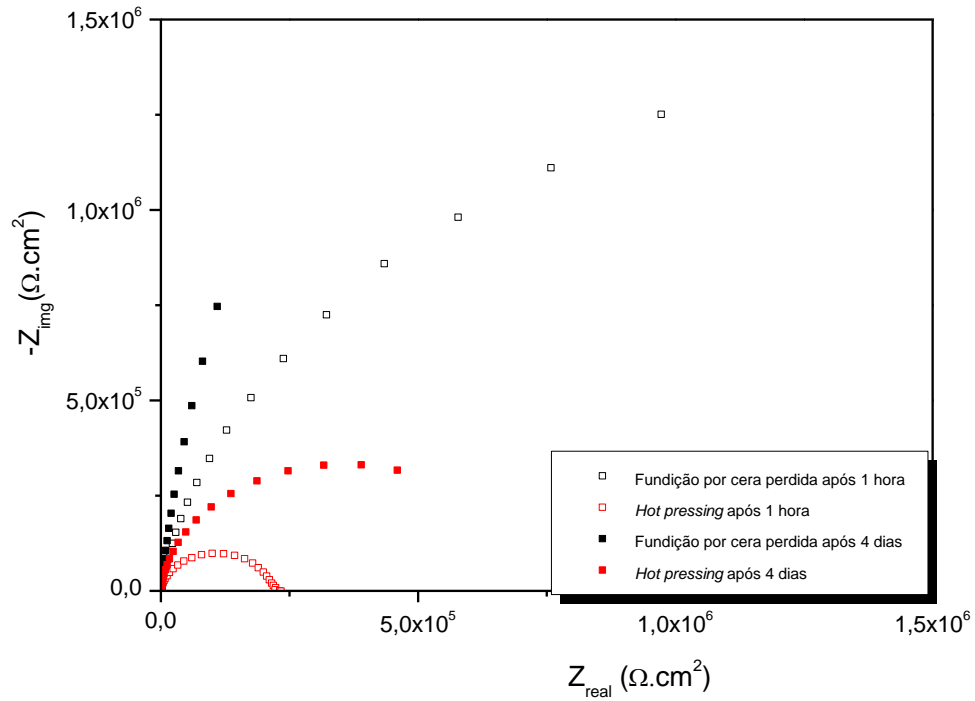


Fig. 8 Diagrama de *Nyquist* para as amostras processadas por fundição por cera perdida e *hot pressing* para 1 hora e 4 dias de imersão.

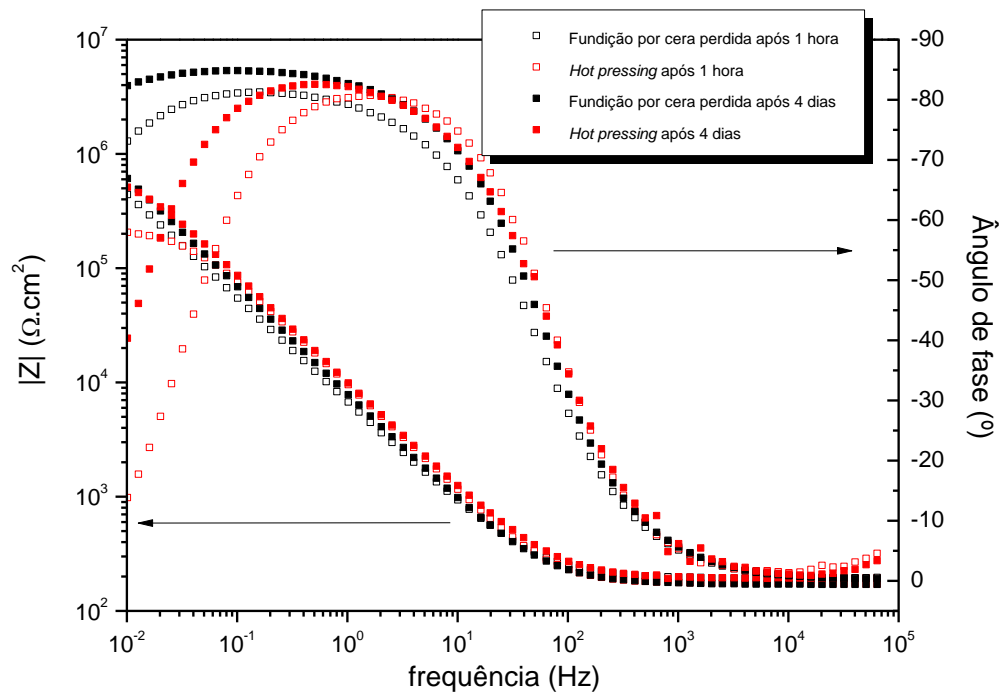


Fig. 9 Diagrama de *Bode* para as amostras processadas por fundição por cera perdida e *hot pressing* para 1 hora e 4 dias de imersão.

O diagrama de *Nyquist* (ver figura 8) é constituído por dois eixos de impedância: um real e outro imaginário, sobre os quais se desenvolve um semi-círculo, podendo este ser prolongado em forma de espiral. Quanto maior for o raio deste semi-círculo, maior será a resistência à polarização.

Relativamente à fig. 8, denota-se que a fundição por cera perdida apresenta maior resistência à corrosão, o que é benéfico. Em ambos tipos de processamento essa resistência à corrosão vai então aumentar com o tempo de imersão, o que significa a presença de um filme de óxido protetor, que evita a corrosão.

O diagrama de *Bode* apresenta a variação do módulo da impedância ($|Z|$) e o ângulo de fase da frequência.

Em relação ao $|Z|$, que dá informação sobre a impedância total do sistema, pode observar-se pelo diagrama de *Bode* que após 4 dias de imersão os dois grupos de amostras apresentam um aumento na impedância total do sistema, ou seja há um aumento da resistência à corrosão com o tempo de imersão.

No diagrama de *Bode*, tal como descreveu *Shima Karimi et al*, apesar do eletrólito ser diferente, para a liga CoCrMo, a impedância também se torna constante a partir da frequência de cerca de 10^3 Hz, sendo que a partir daí se estabiliza a camada passiva formada no material. O ângulo de fase é máximo para o ângulo de fase de -80° e a uma frequência de cerca de 0,2 a 20 Hz também como verificado por *Shima Karimi et al*.^[35]

No caso da variação do ângulo de fase com a frequência, para frequências altas o ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente do sistema é praticamente zero, na medida que a frequência diminui este ângulo de fase aumenta, sendo igual a -90° quando se está em presença de um sistema altamente capacitivo, isto é um sistema com melhores propriedades isolantes. Aqui o filme passivo atua como uma barreira efetiva para a corrosão.

As amostras de CoCrMo processadas por fundição por cera perdida apresentam uma resistência à corrosão ligeiramente superior do que as amostras processadas por *hot pressing*, embora que com o aumento do tempo de imersão essa diferença não é tão acentuada.

Com recurso ao circuito elétrico representado na fig. 10 foram calculados os ajustes dos diagramas anteriores para o cálculo da resistência à polarização e capacitância. Este tipo de circuitos são circuitos elétricos equivalentes ao sistema real e ajudam a encontrar os valores dos parâmetros eletroquímicos que caracterizam o

sistema, adequando as curvas ao que acontece na realidade no ensaio, por exemplo, corrosão, passivação, etc.

Na fig. 10 é apresentado o circuito de *Randles* em que R_s é a resistência do eletrólito entre os elétrodos de trabalho e referência, R_p a resistência de polarização e CPE1 a capacitância, representando estes dois últimos a dupla camada elétrica. [35]

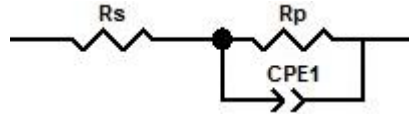


Fig. 10 Circuito elétrico de *Randles*.

Após o ajuste com o circuito equivalente proposto, a resistência à polarização e a capacitância foram calculadas.

Nas figuras 11 e 12 a evolução resistência à polarização e capacitância ao longo do tempo de imersão estão apresentados.

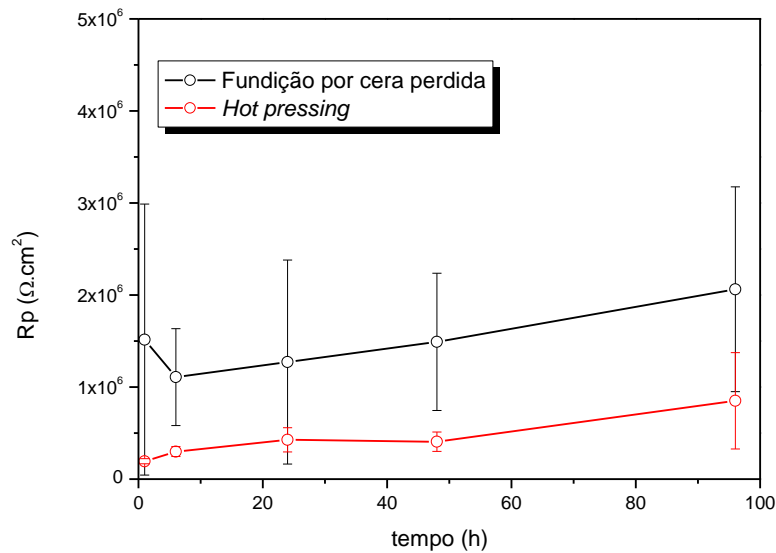


Fig. 11 Evolução da resistência de polarização ao longo do tempo de imersão para a liga CoCrMo obtida por diferentes técnicas de processamento.

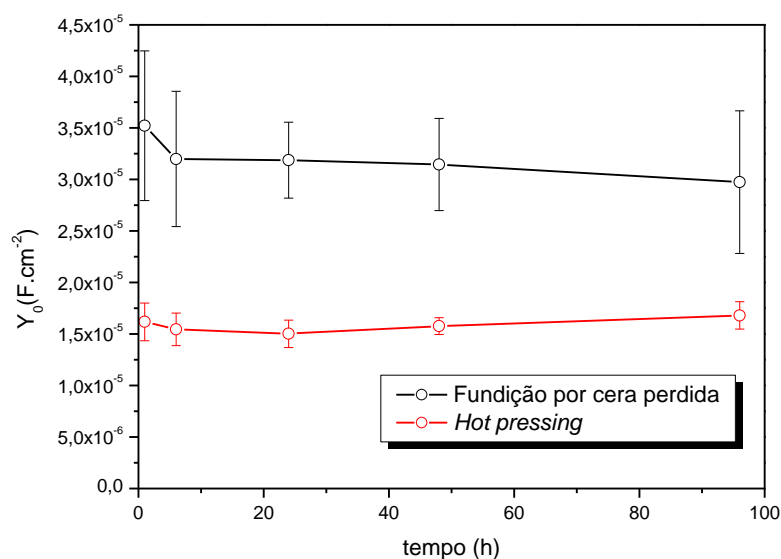


Fig. 12 Evolução da capacitância ao longo do tempo de imersão para a liga CoCrMo obtida por diferentes técnicas de processamento.

O facto da resistência à polarização aumentar significa que a resistência à corrosão aumenta também. Isto vem a comprovar o que já foi dito anteriormente, uma camada passiva é formada, aumentando assim a resistência à corrosão.

As amostras de fundição por cera perdida têm aparentemente maior resistência à polarização ao longo do tempo de imersão, porém também maior desvio padrão, sendo um indicativo de que o ajuste possa não ser o mais adequado ou que não haja tanta reprodutibilidade do processo. Estes valores aparentemente maiores apresentados na fig. 11 estão muito próximos dos valores obtidos para a liga obtida por *hot pressing* o que leva a concluir que as diferenças obtidas na resistência à polarização não são significativas.

Relativamente à aos valores de capacitância não existem variações significativas ao longo do tempo. Verifica-se que a capacitância da liga obtida por fundição por cera perdida é maior que a da obtida por *hot pressing*, indicando as melhores qualidades isolantes da camada de passivação obtida na liga processada por *hot pressing*.

5.1.1.2. Ensaio de polarização potenciodinâmica

Antes e depois deste ensaio foi medido o pH e verificou-se que não houve alteração do pH após os ensaios de corrosão tal como na tabela 6.

Tabela 6 Medição de pH antes e depois do ensaio

	Fundição por cera perdida	Hot pressing
pH antes do ensaio	5,6 \pm 0,00	6,0 \pm 0,00
pH depois do ensaio	5,6 \pm 0,05	6,0 \pm 0,05

A curva de polarização potenciodinâmica obtida neste ensaio está representada na fig. 14.

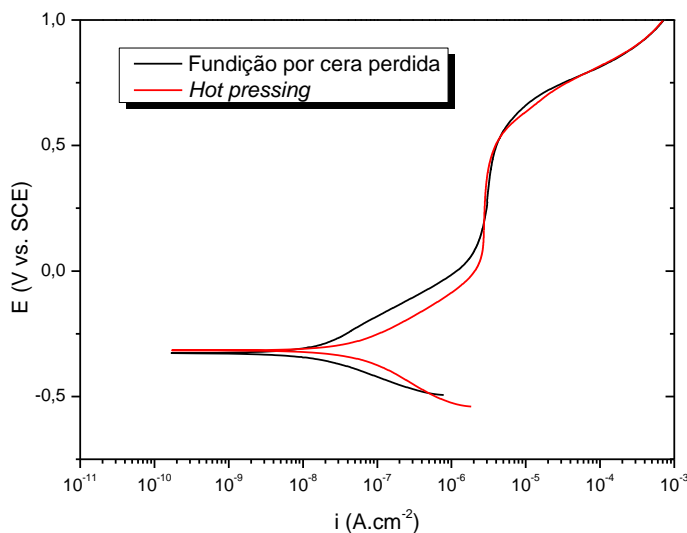


Fig. 13 Curva de polarização potenciodinâmica para a liga CoCrMo obtida por diferentes técnicas de processamento.

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os dois tipos de processamento foram reprodutíveis.

Acontecendo o mesmo para ambos os métodos de processamento: a formação de uma camada de óxido passiva tendo como sinal indicativo a reta vertical das curvas, isto é um patamar de passivação que indica uma densidade de corrente de passivação (i_{pass}) de aproximadamente de $3 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

A partir deste gráfico foram retiradas as informações que constam na tabela 7.

Tabela 7 Potencial de corrosão e densidade de corrente de passivação da liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida e *hot pressing*.

	Fundição por cera perdida	Hot pressing
$E_{(i=0)}$ (mV)	-307,7 \pm 27,6	-328,5 \pm 17,7
i_{pass} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	3,31 \pm 0,32	2,92 \pm 0,35

As amostras de *hot pressing* apresentam um potencial de corrosão ligeiramente mais negativo do que as amostras processadas por fundição por cera perdida, indicando uma maior tendência à corrosão.

Contudo, como se pode observar na figura 14, não há uma influência significativa no comportamento à corrosão das amostras processadas pelas duas técnicas.

As amostras de fundição por cera perdida têm maior densidade de corrente de passivação e o patamar de passivação inicia-se a valores de potenciais ligeiramente superiores àqueles apresentados nas amostras de *hot pressing*. Este resultado indica que a camada de passivação formada na liga obtida por fundição por cera perdida apresenta qualidades de proteção contra a corrosão inferiores às da liga obtida por *hot pressing*. Resultado que está de acordo com os menores valores de capacitância obtidos no ensaio de impedância para a liga de fundição por cera perdida (ver fig. 12).

5.1.2. Microscopia ótica

A microscopia ótica foi realizada com a finalidade de observar a microestrutura das amostras depois de atacadas. Apenas foi conseguido observar a microestrutura da amostra de fundição por cera perdida. Esta apresenta-se na fig. 14 e notoriamente é uma microestrutura dendrítica.

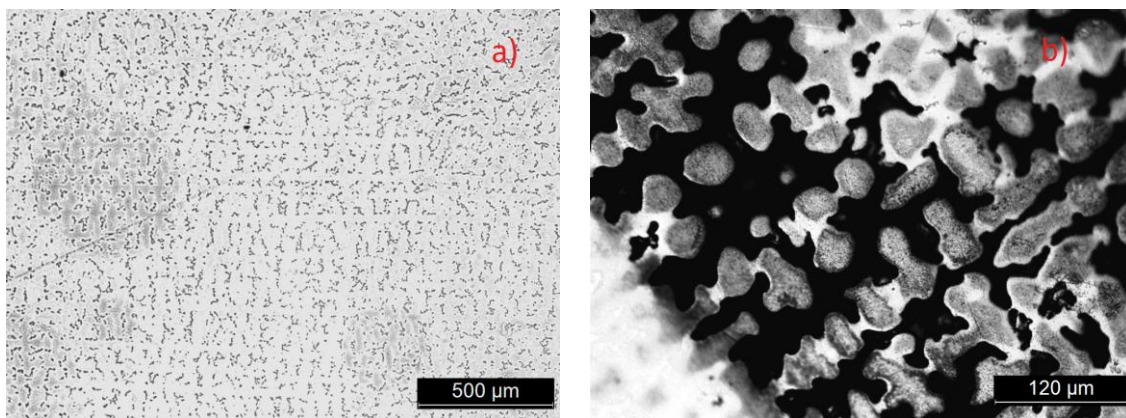


Fig. 14 Microestrutura de uma amostra de fundição por cera perdida.

5.1.3. MEV/EDS

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento (MEV) são apresentadas na fig. 15. Em algumas amostras foram verificados riscos que surgiram durante o desbaste e polimento que poderá em parte ser atribuído ao pano de polimento estar danificado.

As composições químicas de cada tipo de amostras foram confirmadas por análise de EDS que se apresentam no anexo A.

A fig. 15 mostra a microestrutura da liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida após um ensaio potenciodinâmico.

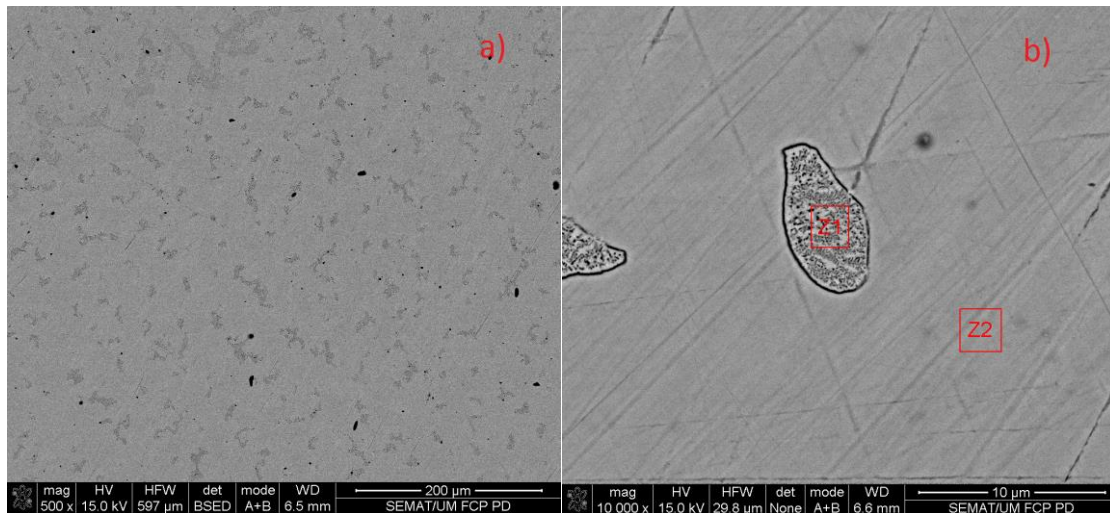


Fig. 15 Microestrutura da liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida após ensaio potenciodinâmico: a) 500x estrutura dendrítica b) 10 000x corrosão preferencial.

Foi observada a microestrutura antes do ensaio potenciodinâmico e foi detetada corrosão preferencial. Na fase α , rica em Mo, não corroeu tão rapidamente como o resto da matriz.

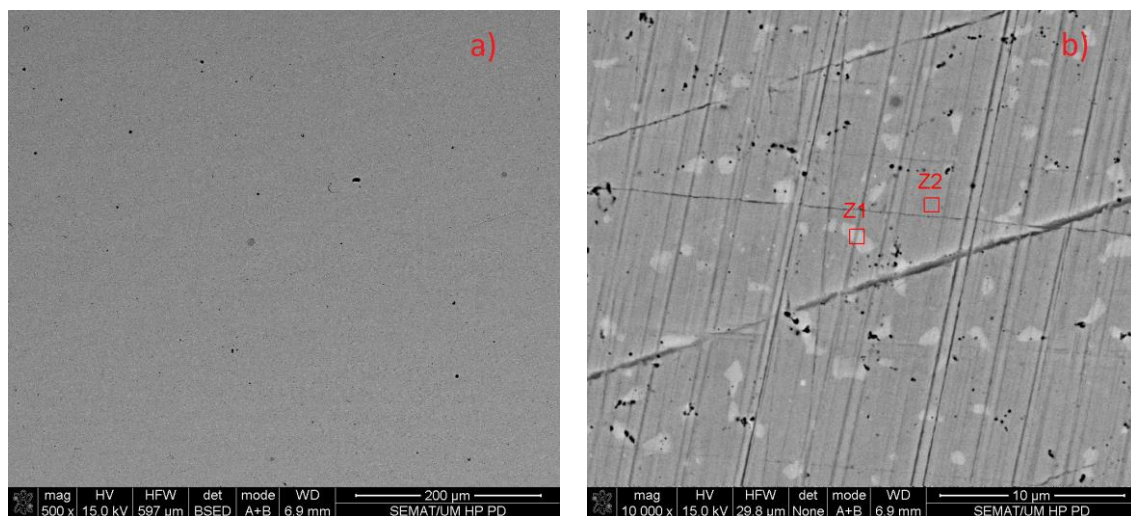


Fig. 16 Microestrutura da liga CoCrMo obtida por *hot pressing* após ensaio potenciodinâmico: a) 500x nenhuma estrutura b) 10 000x estrutura granular.

De referir que para a mesma ampliação de 500x não é possível observar qualquer microestrutura. Porém a ampliações mais elevadas é possível observar uma fase mais clara (Z1), rica em Cr e dispersa na matriz. Esta fase não sofre corrosão preferencial. Não foi conseguido visualizar diferenças entre as superfícies antes e após o ensaio de imersão.

5.2. Sinterização a laser

5.2.1. Ensaios eletroquímicos

5.2.1.1. Ensaios de imersão

Na figura 17 é apresentada a evolução do potencial em circuito aberto para as amostras sinterizadas a laser ao longo do tempo de imersão.

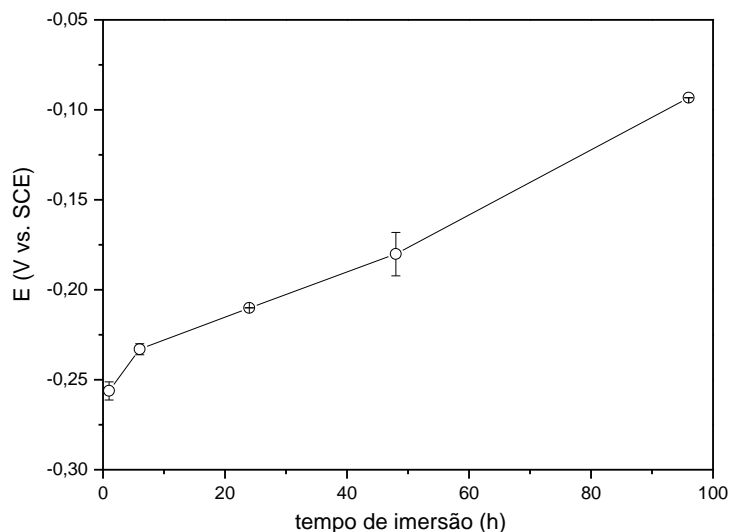


Fig. 17 Evolução do potencial de circuito aberto (OCP) com o tempo de imersão para a liga CoCrW obtida pela técnica de sinterização a laser

Ao longo do tempo de imersão o potencial tende a aumentar, sem se notar uma rápida estabilização. Poder-se-ia deste modo prolongar o tempo de imersão para detetar uma possível estabilização deste potencial devido à camada passiva.

Os diagramas de *Nyquist* e *Bode* também comparam a diferença entre 1 hora e 4 dias e são apresentados nas fig. 18 e 19 respetivamente.

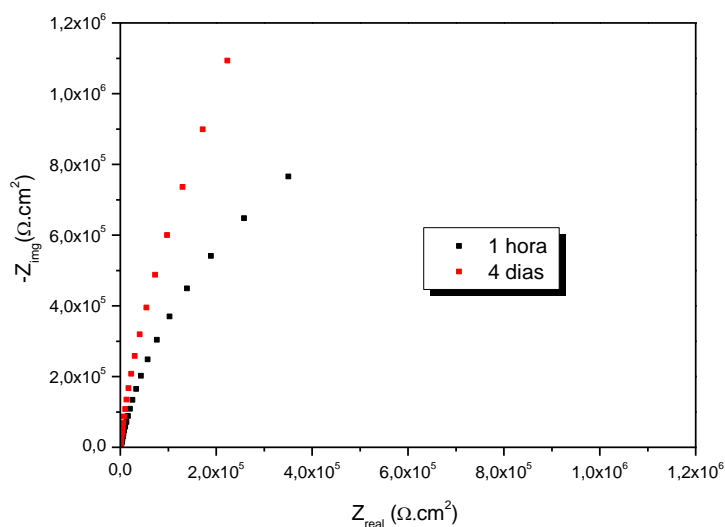


Fig. 18. Diagrama de *Nyquist* para 1 hora e 4 dias de imersão para a liga CoCrW obtida pela técnica de

sinterização a laser..

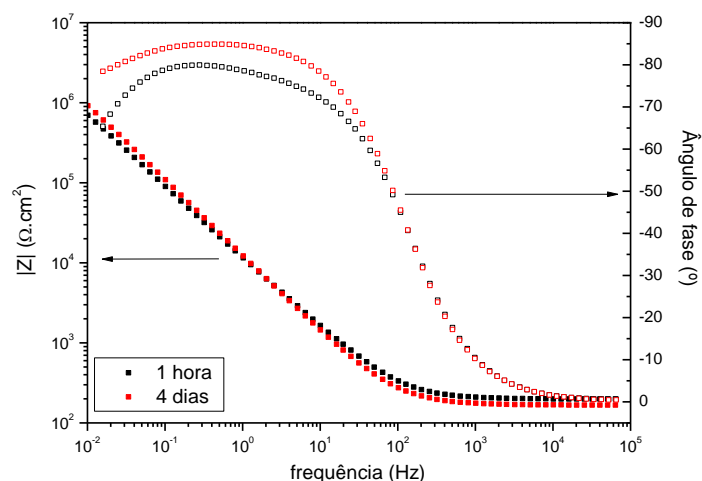


Fig. 19 Diagrama de *Bode* para 1 hora e 4 dias de imersão para a liga CoCrW obtida pela técnica de sinterização a laser.

No que diz respeito ao diagrama de *Nyquist*, tal como nos casos anteriores (liga de CoCrMo obtida por fundição por cera perdida e hot pressing), aumentou o raio do semicírculo, o que significa que aumentou a resistência à polarização ao longo do tempo de imersão, ou seja, não está a corroer, tendo sido formada a camada passiva.

Relativamente ao diagrama de *Bode*, a impedância estabiliza a partir de cerca de 10^3 Hz à semelhança com os resultados obtidos para a liga CoCrMo processada pelas outras duas técnicas. O ângulo de fase máximo aumentou com a diminuição das frequências, rondando também os -80° .

Para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos, utilizou-se o mesmo circuito elétrico equivalente, obtendo-se os seguintes resultados nas fig. 20 e 21.

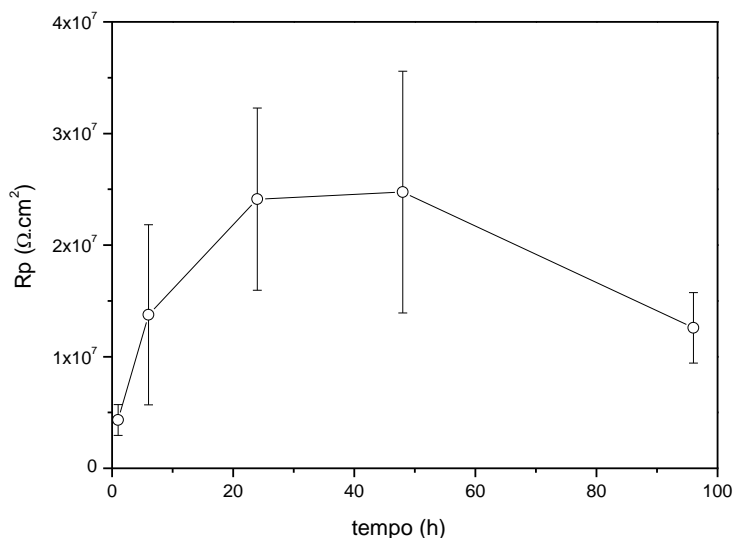


Fig. 20 Evolução da resistência de polarização ao longo do tempo de imersão para a liga CoCrW obtida

por sinterização a laser.

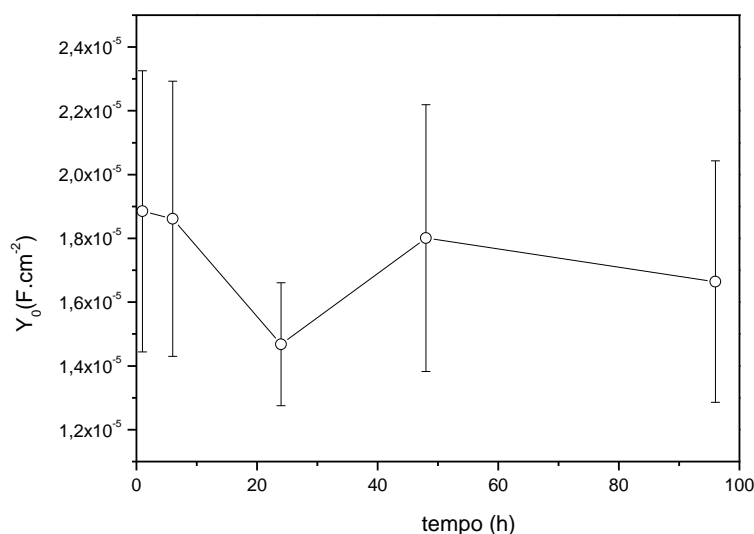


Fig. 21 Evolução da capacitância ao longo do tempo de imersão para a liga CoCrW obtida por sinterização a laser.

Perante estes resultados pode-se concluir que há um aumento da resistência à polarização (ver fig. 20) para os primeiros tempos de imersão e depois o aumento não é significativo. Comparativamente com a liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida e hot pressing (ver fig. 11) esta liga apresenta maior resistência à polarização, contudo não se pode concluir se este comportamento se deve à presença de W ou à técnica de processamento.

Relativamente à capacitância pode dizer-se que se mantém estável ao longo do tempo, havendo uma grande dispersão nos valores de desvio padrão. Contudo pode-se verificar que os valores de capacitância desta liga são semelhantes aos obtidos na liga CoCrMo obtida por *hot pressing* (ver fig. 12 e 21).

5.2.1.2. Ensaios de polarização potenciodinâmica

De modo semelhante aos anteriores, foi medido o pH antes e depois destes ensaios, no qual não se verificaram diferenças.

Tabela 8 Valores de pH antes e depois dos ensaios.

pH antes do ensaio	$5,6 \pm 0,00$
pH depois do ensaio	$5,6 \pm 0,03$

Na fig.22 apresenta-se o gráfico da curva de polarização potenciodinâmica.

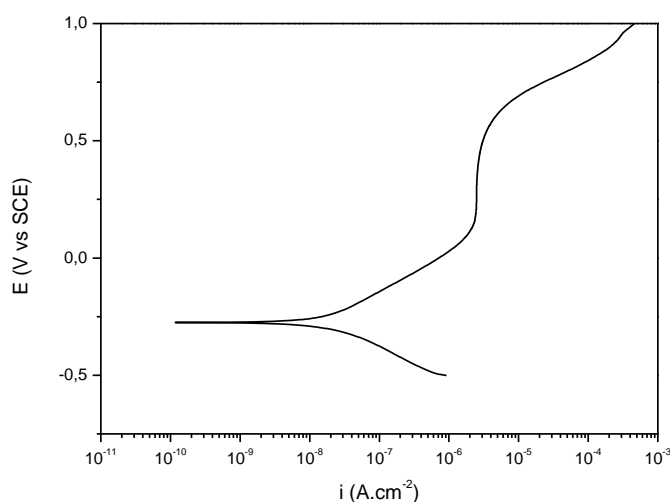


Fig. 22 Curva de polarização potenciodinâmica para a liga CoCrW obtida por diferentes técnicas de processamento.

A presença de um patamar de passivação mostra a formação de uma camada passiva que protege o material da corrosão. Muito importante referir que as curvas obtidas para as 3 amostras apresentaram uma boa reprodutibilidade o que demonstra um elevado grau de reprodutibilidade no processamento.

Quanto aos parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas para este material obteve-se o seguinte.

Tabela 9 Potencial de corrosão e densidade de corrente de passivação da liga CoCrW obtida por sinterização a laser.

$E_{(i=0)}$ (mV)	$-280 \pm 9,54$
i_{pass} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	$2,37 \pm 0,22$

O menor valor de i_{pass} , comparativamente com os valores obtidos com os da liga CoCrMo obtida pelas outras técnicas de processamento (ver tabela 7), indica que a liga CoCrW obtida por sinterização a laser apresenta uma maior resistência à corrosão. Em relação ao potencial de corrosão a liga CoCrW apresenta um potencial mais positivo, o que indica uma menor tendência à corrosão quando comparada com a liga CoCrMo.

5.2.2. Microscopia ótica

Não foi possível observar a microestrutura destas amostras por microscopia ótica.

5.2.3. MEV/EDS

Seguidamente, visualizam-se as imagens MEV das amostras de sinterização a laser.

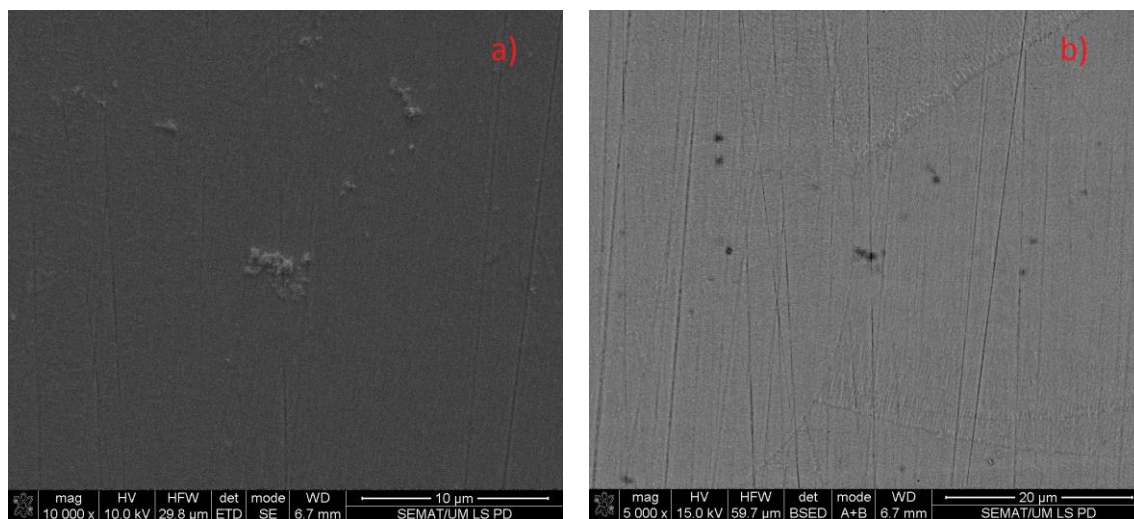


Fig. 23 Imagens MEV d da liga CrCrW obtida por sinterização a laser após ensaio potenciodinâmico: a) 10 000x b) 5 000x.

Através da análise por MEV não foram identificadas grandes diferenças entre a microestrutura da superfície corroída e não corroída. Na figura 23 b) é possível observar os grãos e fronteiras de grão da liga, sem se notar vestígios de degradação eletroquímica após ensaio de corrosão.

6. Conclusões

Através dos ensaios de imersão conclui-se que há um aumento nos valores de potencial de circuito aberto com o aumento do tempo de imersão, independentemente da liga e da técnica de processamento utilizada. Indicando que em todos os casos houve a formação de um filme protetor.

A liga que apresenta maior tendência à corrosão é a liga CoCrMo obtida por *hot pressing* comparativamente com a mesma liga mas obtida por fundição por cera perdida e com a liga CoCrW obtida por sinterização a laser.

Por espectroscopia de impedância eletroquímica, verificou-se um ligeiro aumento da resistência à polarização de todas as ligas com o aumento do tempo de imersão. Através desta técnica foi possível verificar uma maior resistência à corrosão da liga CoCrW obtida por sinterização a laser, dados os maiores valores de resistência à polarização comparados com o da liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida e *hot pressing*. De igual modo os baixos valores de capacitância obtidos para a primeira

liga revelam a formação de uma camada de passivação com melhores propriedades de proteção contra a corrosão quando comparados com a liga CoCrMo obtida pelos outros dois métodos.

Os ensaios de polarização potenciodinâmica mostram que a liga com menor densidade de corrente de passivação é a liga CoCrW obtida por sinterização a laser, seguida pela liga CoCrMo obtida por *hot pressing* e finalmente pela liga CoCrMo obtida por fundição por cera perdida. Este resultado indica a formação de uma camada de passivação com melhores propriedades de resistência à corrosão para a liga CoCrW, não se podendo concluir se este facto depende da composição química ou da técnica de processamento.

7. Perspetiva de Trabalho Futuro

Sugere-se para próximos trabalhos a realização dos ensaios de tribocorrosão, com o fim de avaliar a sinergia entre o desgaste e a corrosão, simulando assim a mastigação de alimentos.

Poderá também ser explorada a potencialidade da liga CoCrW, com o fim de estudar a influência da adição de W na resistência à corrosão nas ligas CoCr.

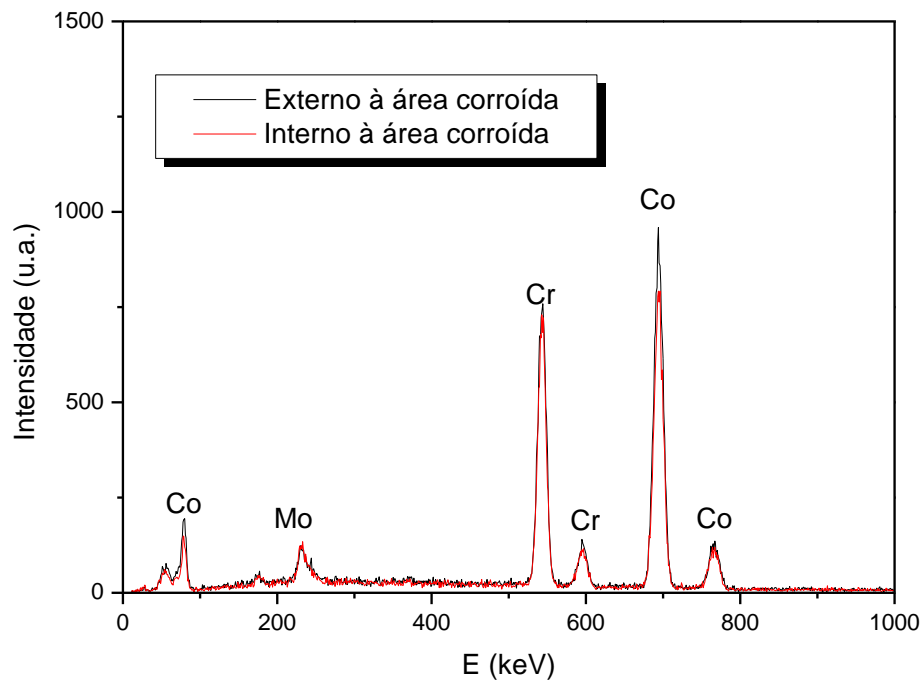
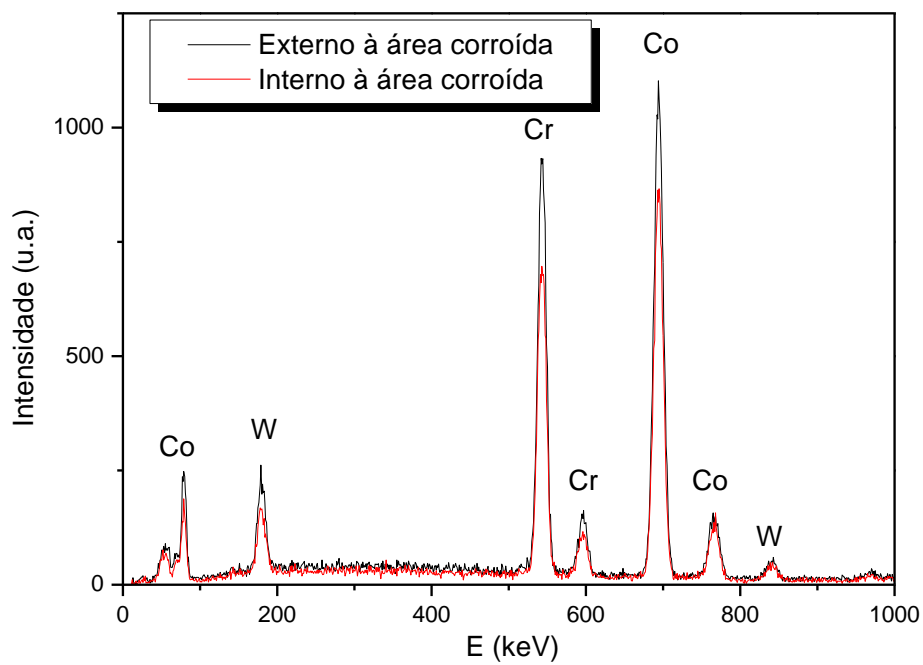
A sinterização a laser das ligas CoCr aparenta ter resultados promissores como técnica de processamento, assim sendo será pertinente aprofundar a caracterização, quer eletroquímica, mecânica e microestrutural das ligas CoCr processadas por esta técnica e comparar com outras técnicas de processamento, nomeadamente fundição por cera perdida e *hot pressing*.

Referências Bibliográficas

- [1]<http://www.yourdentistryguide.com/implants/>, 17/03/2013
- [2]<http://www.implantedentario-dentarios-clinica.com/>, 17/03/2013
- [3]http://myesthetic.en.ec21.com/print_offer_detail.jsp?offer_id=OF0018550050, 17/03/2013
- [4]<http://dentalimplants.uchc.edu/about/restorative.html>, 17/03/2013
- [5]Murat Songür, Hüseyin Çelikkan, Faruk Gökmeşe, S. Aykin Simsek, N. Sükrü Altun, M. Levent Aksu, 2009, *Electrochemical corrosion properties of metal alloys used in orthopaedic implants*, J Appl Electrochem (2009) 39:1259–1265
- [6] Richard van Noort, 2007, *Introduction to dental materials*, Mosby Elsevier

- [7]http://cdn.intechopen.com/pdfs/18658/InTech-Metals_for_biomedical_applications.pdf, 20/03/2013
- [8]www.nobilmetal.com, 20/03/2013
- [9]www.sigmaaldrich.com, 20/03/2013
- [10]A. Igual Muñoz, S. Mischler, 2011, *Effect of the environment on wear ranking and corrosion of biomedical CoCrMo alloys*, J Mater Sci: Mater Med (2011) 22:437–450
- [11]O. Sahin, A. Rıza Tuncdemir, H. Ali Cetinkara, H. Salih Guder, E. Sahin, 2011, *Production and mechanical behaviour of biomedical CoCrMo alloy*, CHIN. PHYS. LETT. Vol. 28, No. 12 (2011) 126201
- [12]George Bellefontaine, 2010, *The corrosion of CoCrMo alloys for biomedical applications*, School of Metallurgy and Materials University of Birmingham
- [13]Lars Hjalmarsson, 2009, *On cobalt-chrome frameworks in implant dentistry*, Department of Prosthetic Dentistry/Dental Materials Science Institute of Odontology, Göteborg University
- [14]Fred R. Sias, Jr., PhD, *Lost wax casting – old, new and inexpensive methods*, 2005, Woodsmere Press
- [15]<http://www.frbronze.com/casting.htm>, 17/03/2013
- [16]José M. G. de Carvalho Ferreira, *Tecnologia de Fundição*, Fundação Calouste Gulbenkian
- [17]<http://www.cheng-casting.com/investment-casting-precess.htm>, 17/03/2013
- [18]Jinsong Yang, Yusheng Shi, Qiwen Shen, Chunze Yan, 2008, *Selective laser sintering of HIPS and investment casting technology*, Journal of materials processing technology 209 (2009) 1901–1908
- [19]<http://www.paramountind.com/selective-laser-sintering.html>, 17/03/2013
- [20]Ph. Bertrand, F. Bayle, C. Combe, P. Goeuriot, I. Smurov, 2007, *Ceramic components manufacturing by selective laser sintering*, Applied Surface Science 254 (2007) 989–992
- [21]J.-P. Kruth, B. Vandenbroucke, J. Van Vaerenbergh, I. Naert, *Rapid Manufacturing of Dental Prostheses by means of Selective Laser Sintering/Melting*
- [22]<http://www.klex.hr/hr/usluge/prototyping/other-rp-printing-methods-comparasion/sls-selective-laser-sintering/>, 17/03/2013
- [23]<http://www.hempel-metals.com/UserFiles/File/hot%20isostatic%20pressing.pdf>, 17/04/2013

- [24]<http://www.smt.sandvik.com/en/products/hot-isostatic-pressed-hip-products/product-advantages/>, 17/04/2013
- [25]<http://www.dynacer.com/processing/hot-pressing/>, 17/04/2013
- [26]http://directories.industrialheating.com/Articles/Feature_Article/f9f65c9915cb7010VgnVCM100000f932a8c0____,17/04/2013
- [27]William H. Cubberly, Ramon Bakerjian, *Tool and Manufacturing Engineers Handbook*, Volume 5, Society of Manufacturing Engineers
- [28]http://www.tis-gdv.de/tis_e/misc/korro.htm, 17/03/2013
- [29]<http://www.corrview.com/the-corrosion-threat/forms-of-corrosion>, 17/03/2013
- [30]Ellis D. Verink, 1994, *The Basics*, NACE International
- [31]Laurence J. Korb, David L. Osmon, *Metals Handbook Volume 13 Corrosion*, 1987, Ninth Edition
- [32] Z. Doni, A.C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva, Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys, 2013, *Materials and Design* 52 (2013) 47–57
- [33]Jing Qiu, Wei-Qiang Yu, Fu-Qiang Zhang, Roger J. Smales, Yi-Lin, Zhang, Chun-Hui Lu, *Corrosion behaviour and surface analysis of a Co–Cr and two Ni–Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing*, *Eur J Oral Sci* 2011; 119: 93–101
- [34]J.C.M. Souza, S.L. Barbosa, E. Ariza, J.-P. Celis, L.A. Rocha, *Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides*, 2012, *Wear* 292–293 (2012) 82–88
- [35]Shima Karimi, Tirdad Nickchi, Akram Alfantazi, *Effects of bovine serum albumin on the corrosion behaviour of AISI 316L, Co–28Cr–6Mo, and Ti–6Al–4V alloys in phosphate buffered saline solutions*, 2011, *Corrosion Science* 53 (2011) 3262–3272

Anexo A**Fig. 1** Espectro EDS de fundição por cera perdida.**Fig. 2** Espectro EDS de sinterização a laser.

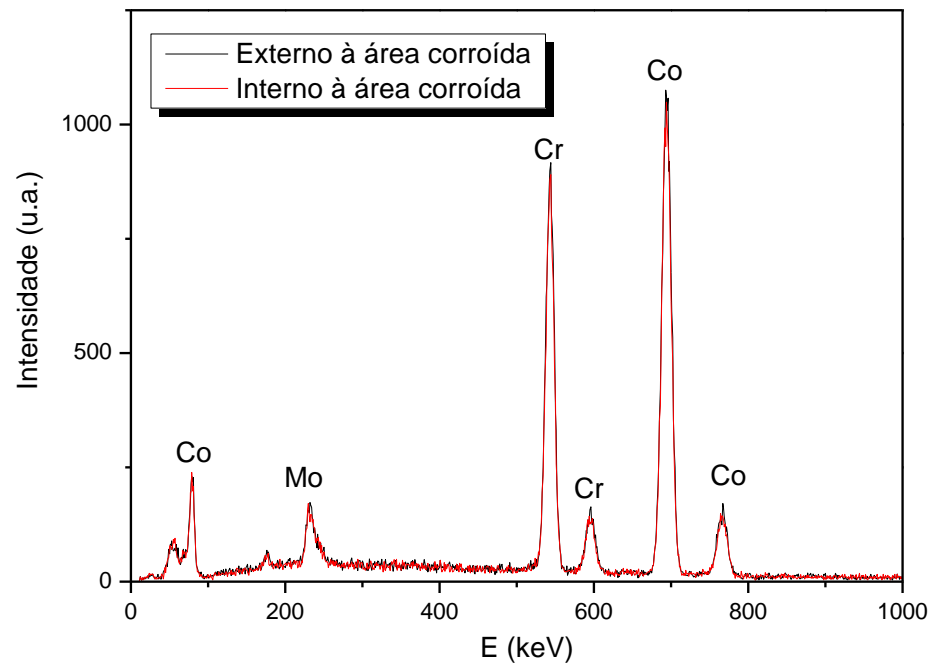


Fig. 3 Espetro EDS de *hot pressing*.