UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUIZ ALBERTO DOS SANTOS

Processamento e Caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo (%peso) para Implantes

Lorena

2012

LUIZ ALBERTO DOS SANTOS

Processamento e Caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo (%peso) para Implantes

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção de título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Prof^{o} Dr. Carlos Ângelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena-SP
Abril, 2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Santos, Luiz Alberto

Processamento e caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo (% peso) para implantes / Luiz Alberto Santos. -ed reimpr.,corr.-2012

93 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo,2012.
Orientador: Carlos Ângelo Nunes.

1. Liga 66%Co-28%Cr-6%Mo 2. Caracterização microestrutural 3. Implantes 4. Caracterização mecânica 5. Forjamento a quente I. Título.

CDU 669. 018

Dedico este trabalho ao meu pai Henrique dos Santos, á minha mãe Isaura de Oliveira Rosa Santos, aos meus irmãos Diego Lourenço dos Santos e Renato Lourenço dos Santos e minha namorada Daniela Maria Nunes de Aquino que sempre me incentivaram e mostraram o caminho do sucesso pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela minha vida, pela saúde e pela família com que me presenteou.

Agradeço aos meus pais Isaura de Oliveira Rosa Santos e Henrique dos Santos por não medirem esforços para realização dos meus sonhos.

A minha eterna gratidão, pela presença, ensinamentos e estímulo constante em todas as etapas da minha vida.

Agradeço aos meus irmãos Diego Lourenço dos Santos e Renato Lourenço dos Santos, pela ajuda em todos os momentos da minha vida, pelos ensinamentos, e acima de tudo pela amizade.

À minha namorada Daniela Maria Nunes de Aquino, por todo apoio, paciência, compreensão, além das palavras de incentivo e também por acreditar em mim nas horas em que menos acreditava.

Ao professor Carlos Ângelo Nunes pela oportunidade de trabalharmos juntos, pela paciência, empenho e dedicação. Muito obrigado pela orientação para execução deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEMAR-EEL-USP por todo ensinamento e contribuição na realização deste trabalho. E, principalmente, ao professor Claudinei dos Santos pela amizade, incentivo e confiança.

Aos professores Sergio Button, Paulo Roberto Mei da FEM-UNICAMP pelo apoio e confiança depositados na realização deste trabalho. Agradeço também ao Emilcio pela gentil colaboração na produção dos materiais deste trabalho.

Agradeço a empresa ProtMat Materiais Avançados LTDA pelo apoio e confiança depositados na realização deste trabalho e, principalmente ao Dr. Carlos Nelson Elias e Dr. Claudinei dos Santos pelo material para realização deste trabalho.

Aos meus amigos Thiago, José Milton, Marcus Vinicius, Helena, Maurício, Rafael, Elton Inácio, Ramon Hamilton, Lívio Valeriano, Bruno e Adriano Brito pela amizade e companheirismo. O meu muito obrigado, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“O espelho e os sonhos são coisas semelhantes, é como a imagem do homem diante de si próprio."

José Saramago

RESUMO

Santos, L. A. **Processamento e Caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo (% peso) para Implantes.** 2012. 93 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

Neste trabalho foram avaliadas as condições de processamento e caracterização da liga 66Co-28Cr-6Mo utilizada em implantes. Cada lingote foi produzido por meio de fusão a arco voltáico, sob atmosfera de argônio em um cadinho de cobre refrigerado à água. Os resultados foram comparados com aqueles de uma barra da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial. A temperatura de forjamento a quente da liga é em torno de 1200º C, pois temperaturas menores levam a fraturas do material no decorrer do forjamento.

Na análise química realizada na liga 66Co-28Cr-6Mo obteve-se uma concentração de 0,038%C, ou seja, esta concentração encontrada nos lingotes da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida estão dentro das especificações da norma ASTM F1537 para a liga com baixo teor de carbono (0,14%C).

Os lingotes apresentaram uma microestrutura policristalina, com presença de defeitos volumétricos (poros) possívelmente advindos do processo de solidificação. Foram realizados ensaios de oxidação nas temperaturas de 1200 ºC, 1100 ºC, 1000 ºC e 900 ºC por cerca de 30 minutos para avaliar o grau de oxidação da liga de 66Co-28Cr-6Mo em elevadas temperaturas, pois a conformação mecânica da liga é realizada a quente conforme descrito na norma ASTM F1537.

O limite de escoamento à tração da liga 66Co-28Cr-6Mo na condição bruta é em média de 750 MPa e o módulo de elasticidade da mesma liga é, aproximadamente de 158 GPa.

Notou-se na liga 66Co-28Cr-6Mo comercial uma microestrutura com grãos refinados, proveniente do processo de forjamento a quente. Além disso, observa-se a presença de maclas, porém não se pode afirmar se este defeito é devido à deformação plástica ou tratamento térmico. O limite de escoamento à tração da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial foi de 975 MPa e módulo de elasticidade é, de aproximadamente de 203 GPa.

A densidade de corrente de corrosão das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial são respectivamente $1{,}9x10^{-7}$ e $1{,}5x10^{-7}$ Acm^{-2}. Estes valores indicam uma alta resistência à corrosão de ambas as ligas em solução de Ringer.

As amostras das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida apresentaram uma curva de viabilidade celular acima da linha do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) = 50%, ou seja, as ligas são consideradas não tóxica.

Palavras Chaves: Liga 66Co-28Cr-6Mo, Implantes, Caracterização Microestrutural, Caracterização mecânica, Forjamento a quente.

ABSTRACT

Santos, L. A. **Processing and Characterization of the 66Co-28Cr-6Mo (%weight) alloy for implants.** 2012. 93 p. Dissertation (Master's of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

In this study we evaluated the processing conditions and characterization alloy 28%Cr 66%Co-6%Mo used in implants. Each ingot was produced by through arc melting arcing under argon atmosphere in a water-cooled copper crucible. The results were compared with those of a commercial bar 66Co-28Cr-6Mo alloy. The temperature of hot forging 66Co-28Cr-6Mo alloy should be around 1200 º C because lower temperatures lead to fracture of the material during forging.

In the chemical analysis performed on the alloy 66Co-28Cr-6Mo obtained a concentration 0,038 %C. Indeed the alloy 66Co-28Cr-6Mo produced are within the specifications of ASTM F1537 for the alloy with low carbon (0.14% C).

The ingots had a polycrystalline microstructure with the presence of volumetric defects (pores) possibly arised from the solidification process. Oxidation tests were carried out at temperatures of 1200 ^{o}C, 1100 ^{o}C 1000 ^{o}C and 900 ^{o}C for about 30 minutes to evaluate the degree of oxidation of 66Co-28Cr -6Mo alloy at high temperatures because of the mechanical forming league will be held hot.

The tensile yield strength of the 66Co-28Cre-6Mo alloy is provided and gross average of 750 MPa and elasticity of the same alloy is approximately 158 GPa.

It was noted in the 66Co-28Cr-6Mo alloy commercial grain microstructure with a refined, from the hot forging process. Moreover, observed the presence of twinned, but one cannot say whether this defect is due to plastic deformation or heat treatment. The tensile yield strength of the 66%Co-28%Cr-6%Mo alloy trade was 975 MPa and modulus of elasticity is of approximately 203 GPa.

The corrosion current density of the 66Co-28Cr-6Mo alloys and commercial produced are respectively $1{,}9.10^{-7}$ and $1{,}5.10^{-7}$ Acm^{-2}. These values indicate a high corrosion resistence of both alloys in Ringer's solution. Samples of the commercial and produced 66Co-28Cr-6Mo alloys a curve above the cell viability index of citotoxicity (IC50%) = 50% the alloys are considered non-toxic.

Keywords: Alloy 28Cr-66Co-6Mo, Implants, Microstructure characterization, Mechanical characterization, Hot forging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da dentição humana [15]. 25

Figura 2 - Ilustração de um implante numa boca [26]. 32

Figura 3 - Componentes de um sistema de implantes [11]. 34

Figura 4 - Dureza do cobalto em função da temperatura [28]. 38

Figura 5 - Diagrama de fase do binário Co-Cr [41]. 48

Figura 6 - Diagrama de fase do binário Mo-Co [41]. 49

Figura 7 - Diagrama de fase do binário Cr-Mo [41]. 49

Figura 8 - Diagrama de Co-Cr-Mo (% peso) na seção isotérmica a 1200°C 50

Figura 9 - (a) Forno utilizado para aquecimento dos lingotes antes das etapas de forjamento rotativo (b) máquina de forjamento rotativo da FEM-UNICAMP. 54

Figura 10 - Desenho esquemático dos corpos de prova de tração 60

Figura 11 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga comercial. 63

Figura 12 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida no estado bruto de fusão. 64

Figura 13 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente. 65

Figura 14 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o tratamento térmico a 1000°C. 66

Figura 15 - Difratograma da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida. 67

Figura 16 - Resultados da análise térmica (DTA) do cobalto e das ligas comercial e produzida.... 69

Figura 17 - Região rica em Co no diagrama de fase do binário Co-Cr [48] 71

Figura 18 - Evolução em circuito aberto das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer. 72

Figura 19 - Curva de polarização potenciodinâmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer.....74
Figura 20 - Curva de Nyquist das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida em solução de Ringer no potencial de corrosão. 75
Figura 21 - Curva de Bode das ligas produzida e comercial em solução de Ringer no potencial de corrosão.....76
Figura 22 - Curva tensão-deformação de compressão da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e da liga produzida. 77
Figura 23 - Curva tensão-deformação do ensaio de tração para levantamento do σe 0,2% para a liga comercial.....80
Figura 24 - Resultado do ensaio de tração para levantamento do σe 0,2% para a liga produzida... 80
Figura 25 - Resultados de dureza (A) liga produzida antes forjamento a quente (B) Liga comercial (C) liga produzida após o forjamento a quente.....81
Figura 26 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxidade das amostras comercial e produzida... 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consequências do excesso de cobalto e cromo [23]. 30

Tabela 2 - Propriedades Físicas e Químicas do Cobalto [28]. 36

Tabela 3 - Características dos implantes metálicos [34]. 40

Tabela 4 - Propriedades Mecânicas dos Implantes [22]. 41

Tabela 5 - Composição Química das ligas ASTM F1537 e ASTM F75 [37]. 43

Tabela 6 - Propriedades das ligas ASTM F1537 e F75 [8]. 46

Tabela 7 - Dados da estrutura do Co-Cr-Mo[42]. 51

Tabela 8 - Massas dos lingotes produzidos. 53

Tabela 9 - Resultado da análise química de C, O e N. 62

Tabela 10 - Ensaios de oxidação da liga produzida antes do forjamento a quente. 68

Tabela 11 - Tabela de temperatura de fusão e da faixa de fusão das ligas 70

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de compressão das ligas comercial e produzida. 78

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de tração das ligas comercial e produzida. 79

Tabela 14 - Tabela de coeficiente de expansão térmica (CET). 82

LISTAS DE SIGLAS

DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
USP	Universidade de São Paulo
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
UNICAMP	Universidade de Campinas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CFC	Cúbica de face Centrada
HC	Hexagonal Compacta
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
AC	Antes de Cristo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
VIM	Vacuum Induction Melting
ES	Elétrons Secundários
ERE	Elétrons Retroespalhados
EDS	Energy Dispersive Spectrometry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E OBJETIVO 21
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24
2.1 DENTES: FUNÇÃO E ESTRUTURA 24
2.2 MATERIAIS DENTÁRIOS 25
2.3 IMPLANTES DENTÁRIOS 31
2.3.1 História dos implantes dentários 33
2.3.2 Componentes dos implantes dentários 34
2.4 COBALTO 35
2.5 LIGAS DENTÁRIAS 39
2.5.1 Ligas de cobalto - cromo – molibdênio 41
2.5.1.1 O sistema Cobalto - Cromo - Molibdênio 47
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 52
3.1 MATERIAL 52
3.2 PROCEDIMENTOS 52
3.2.1 Fluxograma 52
3.2.2 Fabricação das ligas 53
3.2.3 Conformação mecânica 53
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA 55
3.3.1 Análise Química 55
3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL 55
3.4.1 Preparação Metalográfica 55
3.4.2 Microscópio eletrônico de Varredura 56
3.4.3 Difração de Raios X 56
3.4.4 Ensaios de Oxidação 56
3.4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA) 57
3.4.6 Ensaios de Corrosão 57
3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 58
3.5.1 Ensaios de Compressão 58
3.5.2 Ensaios de Tração 59
3.5.3 Ensaio de Dureza 60
3.5.4 Ensaios de Dilatometria 60
3.6 BIOCOMPATIBILIDADE 61

3.6.1 Ensaios de Citotoxicidade 61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo 62
4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS 63
4.2.1 Analise microestrutural 63
4.2.2 Difração de Raios-X 67
4.2.3 Ensaio de Oxidação 68
4.2.4 Análise térmica diferencial (DTA) 69
4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO 72
4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo 77
4.4.1 Ensaio de Compressão 77
4.4.2 Ensaio de Tração 78
4.4.3 Ensaio de Dureza 81
4.4.4 Ensaio de dilatometria 82
4.5 TESTE DE CITOTOXIDADE DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo 83
5 CONCLUSÕES 85
REFERÊNCIAS 88

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os implantes dentários já detêm 18% do mercado global de dispositivos dentários e, além disso, possui uma das maiores taxas de crescimento. O mercado de implantes alcançou US $ 3,2 bilhões em 2010 e deverá atingir cerca de US $ 4,2 bilhões em 2015. Isso ocorre principalmente porque os implantes dentários oferecem um tratamento eficaz para o edentulismo e para a estética, pois a perda dos dentes afeta as dimensões e expressões do rosto resultando num aspecto fora dos padrões de beleza adotados pela sociedade. [1] Já com relação ao mercado nacional também se observa um aumento na procura por tratamentos com implantes odontológicos, pois cerca de 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias são consumidos por ano no país, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Médica, Odontológica e Hospitalar (ABIMO).

Os elementos metálicos em suas formas de ocorrência naturais e em pequena quantidade são tolerados pelo organismo humano, como é o caso do ferro (Fe) nas células vermelhas do sangue e do cobalto (Co) na síntese cobalamina também conhecida como vitamina B12 [2], sendo esta fundamental na prevenção de problemas cardíacos e manutenção do sistema nervoso. Porém são poucos os metais que são utilizados como substitutos de tecidos duros, pois há algumas características restritivas como excelente propriedades mecânicas, resistência à corrosão e, principalmente ótima biocompatibilidade. Dentre os biomateriais metálicos mais utilizados são os aços inoxidáveis austeníticos do tipo 316L, as ligas Co-Cr-Mo, titânio puro e Ti-6Al-4V[3].

Os aços inoxidáveis são selecionados em função da resistência a corrosão, sendo que estes possuem no mínimo 12% de cromo, pois permite a formação de uma camada protetora de óxido de cromo quando exposto a atmosfera com oxigênio. Dentro dos aços inoxidáveis temos os austeníticos que possuem o níquel como elemento estabilizador da austeníta. As

vantagens destes aços inoxidáveis austeníticos do tipo 316L comparativamente às outras ligas utilizadas como as de titânio são o preço mais baixo e a facilidade de aquisição com garantia de qualidade. Já as desvantagens estão relacionadas com a susceptibilidade à corrosão comparada a ligas de titânio e Co-Cr-Mo e um menor desempenho mecânico quando sujeitas a forças de tensão cíclicas.

O titânio e suas ligas têm sido usados por décadas na fixação de fraturas e reconstrução de articulações, pois preenchem os requisitos básicos para aplicações biomédicas, como: resistência à corrosão, biocompatibilidade, bioadesão (indução do crescimento ósseo), módulo de elasticidade (quanto mais próximo ao do osso humano – 10 a 30 GPa –, melhor)[4] [5], resistência à fadiga e boa processabilidade; porém a sua desvantagem é o custo elevado comparado aos aços inoxidáveis austeníticos 316L Pode-se destacar, dentro da classe de titânio, a ASTM F67 (Ti comercialmente puro nos graus 1, 2, 3 e 4), ASTM F136 (liga Ti-6Al-4V *Extra Low Intersticial*) e ASTM F1472 (liga Ti-6Al-4V padrão) introduzidas na área biomédica [6]. Nestes materiais, alguns elementos de liga estabilizam a fase alfa (hexagonal compacta) como alumínio, estanho e zircônio. Já outros elementos estabilizam a fase beta (cúbica de corpo centrado) como o vanádio, molibdênio, nióbio, cromo, ferro e manganês [7]; portanto, nota-se que as ligas ASTM F136 e ASTM F1472 são exemplos de ligas alfa/beta estabilizada. A resistência a corrosão no titânio e suas ligas se deve principalmente a formação de uma camada de óxido de titânio (TiO_2) que adere a superfície do metal protegendo-o e, além disso é de grande parte responsável pela biocompatibilidade do material[4].

As ligas a base de cobalto para aplicação biomédica são divididas em duas grandes áreas as ligas recobrimento e as ligas trabalhadas Co-Ni-Cr-Mo[8]. A American Society for Testing and Materials (ASTM) recomenda quatro ligas para aplicação em implantes cirúrgicos: liga de recobrimento Co-Cr-Mo (F75); e as ligas trabalhadas Co-Cr-W-Ni (F90),

Co-Ni-Cr-Mo (F562) e Co-Cr-Mo (F1537)[9].

As ligas a base de cobalto formam uma classe de materiais altamente resistentes a corrosão em meio fisiológico e ao desgaste, superando as ligas de aço inoxidável [10]. Além disso, a elevada resistência à fadiga e o alto limite de resistência possibilita sua aplicação onde se requer longa vida em serviço sem a ocorrência de fraturas ou stress/fadiga[11]. Estas características têm levado à utilização destas ligas em diversas aplicações biomédicas, em especial aquelas que visam a substituir superfícies articulares, pois suas propriedades de resistência ao desgaste, à corrosão e baixo coeficiente de atrito são decisivas nesta escolha.

O crescimento do uso dos implantes dentários foi reflexo do aumento na confiabilidade do uso de biomateriais, dentre os quais se pode destacar o 66Co-28Cr-6Mo forjado. Esta liga foi logo destinada a produtos na área odontológica, ortopédica, neurológica e cardiovascular. Desde então, a liga 66Co-28Cr-6Mo tornou-se uma alternativa para utilização na odontologia, substituindo as ligas baseadas em ouro, pois combina ótima resistência mecânica, resistência ao desgaste e à corrosão, baixa densidade, boa fundibilidade e, principalmente, uma boa biocompatibilidade[8].

Hoje, a grande desvantagem da liga 66Co-28Cr-6Mo para aplicação como biomaterial é a sua importação, pois este fato a torna mais cara comparada, por exemplo, aos aços inoxidáveis. Porém, os aços inoxidáveis possuem uma vida útil menor no corpo do paciente, havendo muitas vezes a necessidade de uma segunda cirurgia para a troca do implante. Esta cirurgia se tornará mais frequente à medida que a expectativa de vida dos brasileiros aumentarem, e consequentemente, aumentarão os gastos gerados por esta substituição[1].

Desta forma, este trabalho tem por finalidade estudar a viabilidade técnica para produção da liga 66Co-28Cr-6Mo utilizada em implantes, por meio de fusão/solidificação e conformação mecânica por forjamento a quente e caracterização (microestrutural e mecânica) dos materiais processados.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DENTES: FUNÇÃO E ESTRUTURA

Os dentes são estruturas duras, calcificadas, fixas ao maxilar superior e inferior dos vertebrados. No ser humano têm a principal função de ajudar na digestão dos alimentos auxiliando no corte e trituração destes, antes de chegarem ao estômago. Eles são responsáveis também por auxiliar na articulação da comunicação[12].

Além disso, os dentes possuem enorme função estética, pois afetam as dimensões e expressões do rosto (perda parcial ou total da arcada dentária, mau crescimento dos dentes ou coloração), resultando num aspecto fora dos padrões de beleza adotados pela sociedade. Desta forma, o indivíduo poderá sofrer com exclusão da sociedade e baixa autoestima [12].

Os dentes são formados por uma parte externa, que é denominada coroa, e outra parte interna, chamada de raiz, inserida no maxilar. Quando o dente está saudável, a coroa deve ser a única parte visível do dente e sua superfície determina a função daquele. Por exemplo, os incisivos são planos e têm forma de “lâmina de faca” para cortar, os caninos são aguçados para rasgar, enquanto que os molares e pré-molares têm superfícies planas e largas para mastigar convenientemente os alimentos[13].

Na superfície do dente existe uma fina camada de esmalte, enquanto no seu interior encontramos a dentina, que constitui o mais extenso tecido dentário, incluindo, no seu interior, extremidades de tecido nervoso, responsáveis pela condução dos estímulos dolorosos [14]. A dentina é um tecido vivo mineralizado, contudo, muito menos resistente que o esmalte à ação destruidora dos ácidos; porém, a região localizada na raiz está coberta por uma fina camada de cimento[14].

A raiz é a parte do dente que está envolvida pelo osso e gengiva e constitui até dois terços do dente. Além disso, ela mantém o dente fixo ao maxilar pela ação de fibras elásticas que formam a membrana periodontal[14].

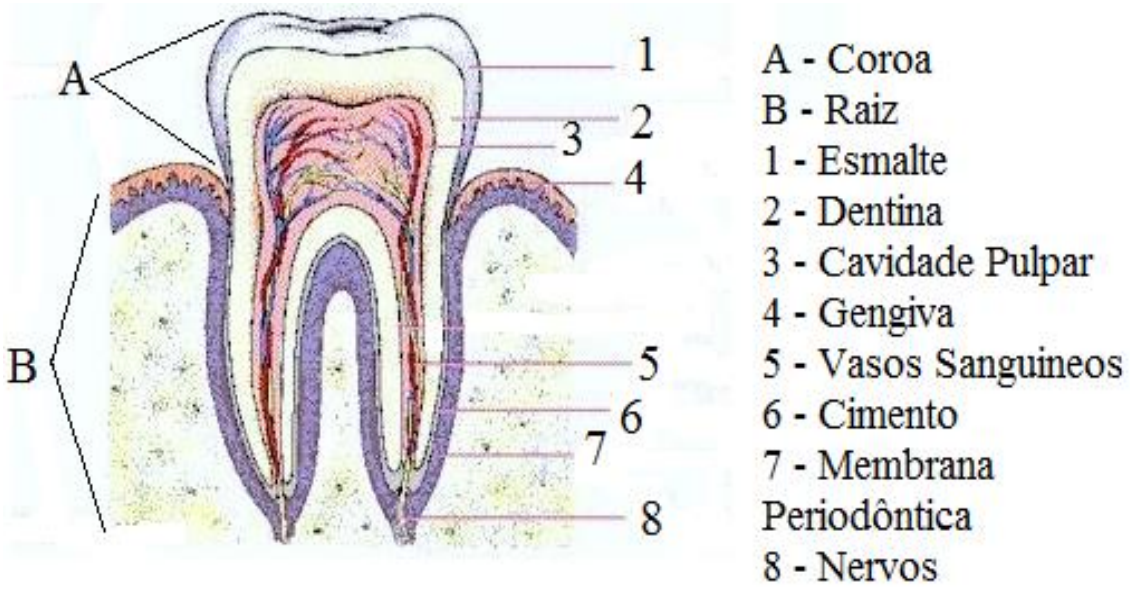


Figura 1 - Estrutura da dentição humana **[15]**.

Os dentes estão susceptíveis a diversos tipos de esforços mecânicos, ataques químicos, diferença de temperaturas e, principalmente, ataques bacteriológicos. Estes fatores, atuando isolados ou em conjunto, podem levar à perda parcial ou total do dente, sendo então necessária a sua reconstrução ou substituição total por um implante [16].

2.2 MATERIAIS DENTÁRIOS

O principal objetivo da odontologia é manter e melhorar a qualidade de vida das pessoas. Este objetivo pode ser promovido pela prevenção de doenças, alívio de dores, aperfeiçoamento da eficiência mastigatória, aprimoramento da fonética e pela melhoria da estética [12]. A maioria da população brasileira não tem costume de frequentar os

consultórios odontológicos periodicamente; consequentemente, os casos começam a ser tratados quando estão em estágios mais avançados, sendo, às vezes, imprescindível a retirada dos dentes afetados ou mudança da estrutura dentária [1].

Uma grande variedade de materiais já foi utilizada para a substituição dos dentes naturais, incluindo ossos, dentes de animais, dentes de humanos falecidos, marfim, conchas marinhas, cerâmicas e metais. Estes evoluíram lentamente durante os séculos, porém, nas últimas décadas obtiveram-se grandes avanços na área odontológica [11].

Os materiais restauradores são aqueles componentes sintéticos que podem ser utilizados para reparar ou substituir a estrutura dentária. São exemplos de materiais restauradores os primers, agentes adesivos, cimentos para base e forro, amálgamas, resinas compostas, compômeros, ionômeros híbridos, ligas metálicas, metalocerâmicas, cerâmicas e polímeros para dentaduras. Eles podem ser utilizados por um curto período de tempo (como os cimentos provisórios e próteses unitárias e parciais fixas em resinas acrílicas) ou por um longo período de aplicação (como as próteses unitárias, próteses removíveis, próteses fixas aparelhos ortodônticos ou implantes) [13]. Os materiais restauradores podem se subdividir em:

- Materiais restauradores diretos;
- Materiais restauradores indiretos.

Os materiais dentários restauradores diretos (intraoralmente) são aplicados diretamente nos dentes ou nos tecidos. Já os materiais dentários restauradores indiretos (extra-oralmente) são utilizados indiretamente em fundições ou outras partes do dentes e tecidos [13].

Os principais materiais restauradores utilizados hoje são metais, cerâmicas, polímeros ou compósitos. As pesquisas seguem adiante em busca de um material restaurador ideal, porém, este deve possuir determinadas características primordiais [11]:

- Possuir biocompatibilidade;

- Possuir biofuncionabilidade;
- Possuir adesão permanente à estrutura dentária e óssea;
- Possuir similaridade quanto ao esmalte dentário, dentina e outros tecidos da estrutura dentária e outros tecidos visíveis;
- Ser capaz de promover a reparação ou regeneração dos tecidos perdidos ou lesionados.

Dentre esses requisitos podemos destacar a biocompatibilidade, que é definida como a relação entre o material utilizado e o organismo vivo, de tal forma que o material implantado não exerça nenhuma influência negativa no organismo e nem seja influenciado pelo meio que o cerca. Este termo abrange vários aspectos do material implantado, desde propriedades físicas, mecânicas e químicas, até seu potencial citotóxico, alergênico e mutagênico [17].

Dentre os materiais metálicos biocompatíveis podemos destacar o aço inoxidável, ligas de Co-Cr, Ti e ligas de Ti, ligas de Au, produtos de Ag e, até há pouco tempo, amálgamas de Hg-Ag-Sn. Estas têm sido progressivamente substituídas por materiais isentos de mercúrio, pois ele pode oferecer riscos à saúde do paciente e dos profissionais, devido a efeitos neurotóxicos sobre o sistema nervoso: quando a amálgama é colocada e removida, ocorre a liberação de vapor de mercúrio, que vai direto para a corrente sanguínea e, consequentemente, para os órgãos do paciente [11].

Como mencionado anteriormente a resistência à corrosão é um fator muito significante para a biocompatibilidade dos materiais metálicos implantados em organismos vivos, expostos à ação corrosiva em meio fisiológico; ou seja, a deterioração do material por ação química ou eletroquímica, associada ou não a esforços mecânicos (tribocorrosão) [18].

A deterioração afetará a biofuncionabilidade (“relaciona-se com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas, permitindo que o implante exerça sua função no

corpo humano”) do implante, ou melhor, comprometerá o desempenho e a durabilidade da liga no corpo do paciente [17].

Para os materiais metálicos, o processo de corrosão é normalmente eletroquímico, ou seja, uma reação química em que existe transferência de elétrons de um componente químico para outro [19]. Os átomos metálicos perdem ou cedem elétrons, no que é chamada reação de oxidação [20]. Desta forma, pode-se considerar o processo de corrosão como uma reação de oxidação dos metais, na qual o metal age como redutor, cedendo elétrons, que são recebidos pela substância oxidante existente no meio corrosivo [19]. Por exemplo, a corrosão por pites (*pitting*) é um tipo de corrosão causada pela dissolução local do filme passivo e formação de cavidades rodeadas por uma região intacta passivada. Esta forma de corrosão ocorre geralmente em soluções contendo halogênios, sendo que o íon cloreto (Cl^-) é o mais agressivo. Os aços inoxidáveis são mais susceptíveis ao processo de corrosão por pites do que ligas à base de cobalto (Co-28Cr-6Mo) e ligas de Ti [21]. Porém, nem sempre o processo de corrosão é indesejável, como por exemplo, na oxidação dos aços inoxidáveis e do titânio, em que há a formação de uma película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2) [19].

A elevada resistência à corrosão das ligas de Co-Cr-Mo é devido principalmente à formação de uma película rica em óxido de cromo (Cr_2O_3). Desta forma, o cromo torna-se um elemento chave das ligas à base de cobalto no que diz respeito à resistência à corrosão em meios oxidantes. Filmes de óxido podem variar em espessura por diversos motivos, como a composição química e o estado de oxidação [22].

A liberação de íons metálicos no organismo é uma consequência do processo de corrosão da liga metálica (origina-se também por dissolução e desgaste). Assim, a biocompatibilidade dos materiais metálicos depende fundamentalmente da resistência à corrosão, ou seja, da liberação de íons do biomaterial na corrente sanguínea do paciente é

primordial para determinar o grau de biocompatibilidade do implante. A perda de íons por corrosão ocorre por distribuição no organismo por diferentes maneiras, na qual inicialmente cria-se uma contaminação sistêmica sem produzir uma verdadeira intoxicação; porém, a reação do organismo é individual e depende, principalmente, do metabolismo do paciente [21].

Os riscos biológicos de íons metálicos incluem partículas de desgaste coloidal, íons metálicos livres e sais inorgânicos de metal ou de óxido formado. Este estudo da liberação de íons metálicos dos implantes tem sido relatado *in vitro* e *in vivo*, através de teste de biocompatibilidade. As ligas metálicas que não apresentam biocompatibilidade podem causar sintomas tóxicos, alérgicos e idiossincráticos. Deste modo a liberação de íons metálicos pode ser medida localmente, no tecido ou nos fluidos corporais (sangue, soro e urina), mostrando o impacto da liberação metálica no corpo do paciente. Foram feitos estudos da concentração de íons metálicos de Co-Cr-Mo no corpo de pacientes implantados, através da análise de fluidos corporais (sangue e urina) e descobriu-se que a concentração de íons metálicos no sangue do paciente com implante difere da concentração encontrada na urina, ou seja, 33% Co, 51% Cr e 16%Mo no sangue, contra 76% Co e 24%Cr na urina. A diferença pode ser explicada pelo fato de que o cromo é absorvido pelas células vermelhas do corpo, enquanto o Co é transportado dos tecidos para o sangue e, finalmente, eliminado na urina [23].

A toxicidade de todos os elementos químicos está associada à sua concentração e forma química em que este elemento se encontra na liga estudada. Por exemplo, o Co^{+2} e o Cr^{+3} apresentam uma toxicidade moderada, sendo que em baixas concentrações são até essenciais a vida. Já o Cr^{+4} é uma espécie muito tóxica, podendo causar consequências à vida do paciente [23]. A tabela 1 mostra as consequências do excesso de cobalto e cromo no organismo humano:

Tabela 1 - Consequências do excesso de cobalto e cromo [23].

Elemento	**Toxicidade**	**Valores Normais (mol. L^{-1})**	**Conseqüências**
Co	Moderada	$1x10^{-10}$	Cadiomiopatia, Anorexia, Policetemia
Cr	Moderada (Cr^{+3}) Elevada (Cr^{+6})	$4x10^{-9}$	Câncer

O estudo da corrosão de biomateriais metálicos é de extrema importância, assim como o controle dos metais dissolvidos no organismo. A detecção e quantificação dos produtos de corrosão em biomateriais são realizadas através de critérios como sensibilidade, precisão, exatidão, tempo requerido para a análise e aplicabilidade em meios fisiológicos. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é uma técnica muito aplicada em soluções contendo íons metálicos derivados de corrosão em biomateriais. O limite de detecção da AAS encontra-se em torno de $5x10^{-7}$mol. L^{-1} este valor é bastante superior aos valores considerados como normais no corpo humano. A desvantagem da técnica de espectroscopia por absorção atômica é a sensibilidade à quantidade total de um elemento em solução e determinação se um produto de corrosão é uma espécie com moderada ou elevada toxicidade [23].

Outra maneira de examinar a liga é através de teste de biocompatibilidade *in vitro*, uma vez que é um passo fundamental para o estudo *in vivo*, em animais e no ser humano. Estes estudos *in vitro* são realizados em condições que simulam ambientes fisiológicos, a partir das quais é possível avaliar o seu desempenho. A avaliação é realizada segundo a norma ISO 10993 (Biological evaluation of medical devices), pois é uma combinação/ harmonização de diversas normas internacionais e nacionais relativas à avaliação biológica do dispositivo médico ou odontológica[24].

O teste contido na ISO 10993 é o ensaio *in vitro* para identificação das características biológicas do dispositivo, no qual será avaliada a interação da célula com os constituintes do fluido corporal. A avaliação *in vitro* fornece dados rápidos e financeiramente acessíveis sobre os efeitos biológicos, minimiza a utilização de animais e também diminui o tempo perdido, caso o material não seja viável para aplicação em seres vivos [25].

No teste de biocompatibilidade, o material é colocado em contato com células conforme descritos na norma. Os dados da viabilidade celular são geralmente representados na forma de gráfico, em função da concentração do extrato. Em seguida são traçadas as curvas de viabilidade celular e obtido o índice de citotoxidade $IC_{50\%}$, que representa a concentração do extrato que lesa ou provoca a morte de 50% da população celular no ensaio [25].

2.3 IMPLANTES DENTÁRIOS

A implantação dentária é definida como uma inserção de qualquer material no tecido bucal e seu funcionamento é como uma raiz artificial para suportar a prótese. Já sua aplicação é para casos em que o paciente perdeu alguns ou todos os dentes. Neste caso não é necessário colocar um implante para cada dente perdido, porque alguns são distribuídos uniformemente na boca do paciente e são capazes de suportar uma ponte fixa, proporcionando ao paciente estética, conforto, segurança e uma mastigação eficiente[11].

Para receber um implante é necessário que o paciente tenha alguns pré-requisitos, que são essenciais para o sucesso em longo prazo do implante, como:

- Possuir gengivas saudáveis;
- Possuir ossos adequados para sustentar o implante.

Figura 2 - Ilustração de um implante numa boca **[26]**.

A Associação Dentária Americana considera seguros dois tipos diferentes de implantes; dentre eles pode-se destacar o implante ósseo integrado, que é implantado cirurgicamente no osso maxilar do paciente. Uma segunda cirurgia é necessária após a cicatrização da gengiva para conectar um pino ao implante original. Finalmente, um dente artificial (ou dentes) é conectado ao pino (Figura 2), individualmente ou agrupado, em uma prótese fixa ou dentadura[27].

A principal desvantagem dos implantes é seu custo elevado em comparação a outros métodos de substituição de dentes; porém, sua durabilidade, em geral, depende da sua localização, da colaboração do paciente em fazer uma boa higiene bucal e de suas visitas regulares ao dentista. Por sofrerem mais estresse e serem mais utilizados, os implantes dos molares não costumam durar tanto tempo quanto os implantes localizados na parte frontal da boca[11].

2.3.1 História dos implantes dentários

Os implantes dentários tiveram seu início com as civilizações gregas, etruscas e egípcias. Com relação aos materiais utilizados pelas civilizações eram principalmente, o marfim, osso e metal[12]. O primeiro tratamento documentado como colocação de implante foi feita pelo pesquisador Albucasis de Condue (936-1013), que utilizou ossos bovinos.

Já Harris, em 1887, fez uma implantação de um pino de platina, moldado na forma de uma raiz de dente, recoberto com chumbo. Em 1895, Bonwell usou ouro e tubos de irídio implantados no osso para restabelecer um dente unitário ou suportar a prótese total [11].

Foi implantada no paciente uma cápsula de prata pelo pesquisador Payne em 1898, sendo utilizada como suporte para uma coroa de porcelana. Por volta de 1913, Greenfield introduziu um implante na forma de cesto, feito de fios de irídio-platina soldados com ouro 25 quilates. Este sistema foi usado para suportar implantes simples e também próteses fixas parciais com até oito elementos. Com os contínuos fracassos dos materiais para implantes dentários, foram feitas pesquisas científicas, como por exemplo, a reação do osso ao redor dos implantes metálicos [11].

O pesquisador Albert W. Merrick, do laboratório Austenal, em 1932, propôs o uso de uma liga chamada de Vitallium, com 60,6% de Cobalto, 31,5% de Cromo e 6% de Molibdênio (restante < 1% de Si, Mn e C), pois esta foi considerada inerte e compatível com o tecido corporal. Esta liga Vitallium é utilizada em componentes cirúrgicos, principalmente em partes do crânio, parafusos, pregos e juntas de quadril. Existem casos documentados em que o implante Vitallium durou 15 anos ou mais no corpo do paciente. Outra aplicação desta liga é em componentes de turboalimentadores, devido à sua resistência térmica, baixa densidade e resistência à corrosão [28].

2.3.2 Componentes dos implantes dentários

Embora cada sistema de implante possua suas próprias características, algumas partes são basicamente iguais. O fixador (Figura 3, A) do implante é o componente que realmente fixa todo o sistema do implante e, futuramente, a prótese ao osso e poderá ter diferentes tipos de superfícies (rosca, ranhura, perfurado, tratado com spray ou revestido). Com o aumento da superfície, consequentemente aumenta-se a osteointegração, ou seja, melhora a ligação do implante com o osso, permitindo a ancoragem da prótese em menor prazo de tempo [11].

O segundo componente do implante é o pilar, (Figura 3, B) cuja função é a conexão entre o implante e a última parte do sistema: a prótese (Figura 3, C). O pilar é conectado ao fixador através de um parafuso; também pode ser cimentado ou fixado por deformação [11].

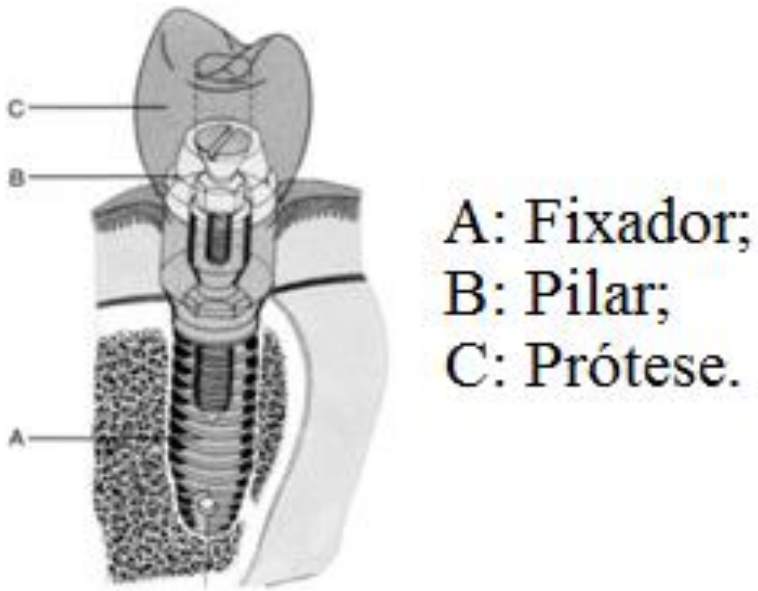


Figura 3 - Componentes de um sistema de implantes **[11].**

Geralmente a cirurgia de restauração é feita em etapas, cuja primeira envolve a colocação do implante no osso. A seguir ele é deixado por um período de quatro a seis meses, dependendo do paciente. Uma segunda cirurgia é realizada, na qual o implante é descoberto e

é realizada uma cicatrização dos tecidos moles. Em seguida ocorre a colocação do pilar e da prótese [12].

2.4 COBALTO

Por volta do século XVI, alguns operários alemães encontraram certo mineral azul que não continha cobre. Eles batizaram este mineral como "*Kobold"* (Cobalto), que significava demônio das minas, devido à sua toxidade; e os problemas que ocasionava eram semelhantes aos do níquel[29].

Cerca de 95% da produção de cobalto geralmente se encontra em conjunto com o níquel e cobre, principalmente na forma esmaltina e cobaltina. Durante o século XIX, cerca de 70% a 80% da produção mundial era obtida pela empresa norueguesa Blaafarveværket, do empresário prussiano Benjamim Wegner. Nos tempos atuais, metade da produção mundial de cobalto se encontra na instável República Democrática do Congo (RDC), na qual a produção é equivalente à soma da produção de outros países como a Zâmbia, Canadá e Austrália [30].

Em 1730, um químico Suíço chamado Jorge Brandt se interessou por este mineral e começou a trabalhar, reduzindo-o a um metal que foi batizado com o mesmo nome do mineral "Cobalto". Brandt também demonstrou que o cobalto era o responsável pela coloração azulada do vidro, que era previamente atribuído ao bismuto [28].

O cobalto, ferro e níquel são os únicos metais que apresentam propriedades magnéticas à temperatura ambiente. Dentre eles, o cobalto é o que possui a mais elevada temperatura de Curie 1348K (1075 ^{o}C),ou seja , a temperatura acima da qual uma substância ferromagnética perde o ferromagnetismo e passa a paramagnética. O cobalto metálico é cinzento e possui estados de oxidação baixos (+2 e +3), mas também existem compostos importantes que possuem estado de oxidação +1. Já compostos de estado de oxidação +4 são geralmente raros [28].

Tabela 2 - Propriedades Físicas e Químicas do Cobalto [28].

Grandeza	Valor
Símbolo e Número atômico	Co, 27
Estado da Matéria (T_{amb})	Sólido (ferromagnético)
Estrutura Cristalina (T_{amb})	Hexagonal Compacta
Estrutura após alotropia e Temperatura	CFC e 722K (449°C)
Densidade	8,9g/cm^3
Ponto de fusão	1768K (1495°C)
Calor de Fusão	16,2 KJ/mol
Calor Específico	420 J/(Kg ^{o}C)
Coeficiente de expansão térmica	1,3 10^{-5}C^{-1}
Condutividade térmica	100 W/(m*K)
Coeficiente de Poisson	0,31
Módulo de elasticidade	209GPa

O cobalto possui transformação alotrópica, na qual a estrutura hexagonal compacta (HC) é estável na temperatura ambiente até, aproximadamente, 722K (449 ^{o}C); a partir desta temperatura, a estrutura do cobalto é cúbica de face centrada (CFC). A transformação da estrutura hexagonal compacta (ε) para a estrutura cúbica de face centrada (γ) é completada durante o aquecimento da liga, enquanto que a transformação da estrutura cúbica de face centrada para estrutura hexagonal compacta é incompleta durante o resfriamento. Isto se deve ao fato de que a energia de transformação das estruturas é muito próxima [31].

A nucleação da transformação alotrópica no sistema de cobalto baseia-se no conceito de que uma falha de empilhamento na matriz α pode ser considerada um embrião da fase ε (e vice-versa). A falha de empilhamento é, literalmente, uma falha na sequência de empilhamento dos planos compactos dos átomos de uma estrutura cristalina. Por exemplo, na estrutura cristalina CFC, a sequência de empilhamento é ABCABCABC. Já a estrutura cristalina HC tem uma sequência de empilhamento de ABABABAB [20]. A probabilidade de uma falha de empilhamento existir em um cristal está inversamente relacionada à energia de defeito de empilhamento (EDE) para um metal particular, ou seja, o cobalto puro possui uma EDE de cerca de $2x10^{-2}$ J/m^2, que é muito baixo quando comparado a outros metais; por exemplo, no alumínio a energia de defeito de empilhamento é da ordem de $250x10^6$ J/m^2: isto implica que a probabilidade de ocorrência de falha de empilhamento no cobalto puro é elevada [22].

A transformação alotrópica do cobalto é lenta, formando uma estrutura metaestável CFC, com baixa energia de falha de empilhamento e atuando como barreira, dificultando o mecanismo de movimentos das discordâncias. Desta forma obtém-se, principalmente, uma maior resistência ao choque, fadiga térmica e fluência. Além da baixa energia de falha de empilhamento (EDE), a estrutura CFC das ligas de cobalto confere uma elevada temperatura de recristalização, aumentando a resistência ao desgaste em temperaturas elevadas[22].

A lentidão na transformação alotrópica pode ser explicada pela baixa energia livre de Gibbs (ΔG) de γ para ε (aproximadamente -12 J/mol). No aço, por exemplo, o ΔG de transformação martensítica da estrutura cristalina cúbica face centrada (CFC) para tetragonal de corpo centrado é de, aproximadamente, -1213J/mol; ou seja, a energia de Gibbs do aço é, aproximadamente, 100 vezes maior que a do cobalto [22].

A adição de elementos de liga pode deslocar a temperatura de transformação alotrópica, pois poderá causar uma estabilização ora na estrutura cristalina HC presente em

baixas temperaturas ora na estrutura cristalina CFC presente em altas temperaturas. A estrutura cristalina HC é estabilizada pelos elementos químicos cromo, molibdênio e tungstênio; já a estrutura cristalina CFC é estabilizada pelos elementos ferro e níquel [32].

Conforme se pode verificar na Figura 4, a dureza à temperatura ambiente de várias amostras de cobalto tem sido relatada como estando entre 140 e 250HV. Já para amostras recozidas, os valores ficam entre 140 e 160HV. O módulo de elasticidade (módulo de Young) do cobalto é de, aproximadamente, 211 GPa ($30{,}6 \times 10^6$ psi), que representa a resistência à deformação elástica do material; o módulo de cisalhamento (G) é de, aproximadamente de 82 GPa e o módulo de compressão é cerca de 183 GPa [28].

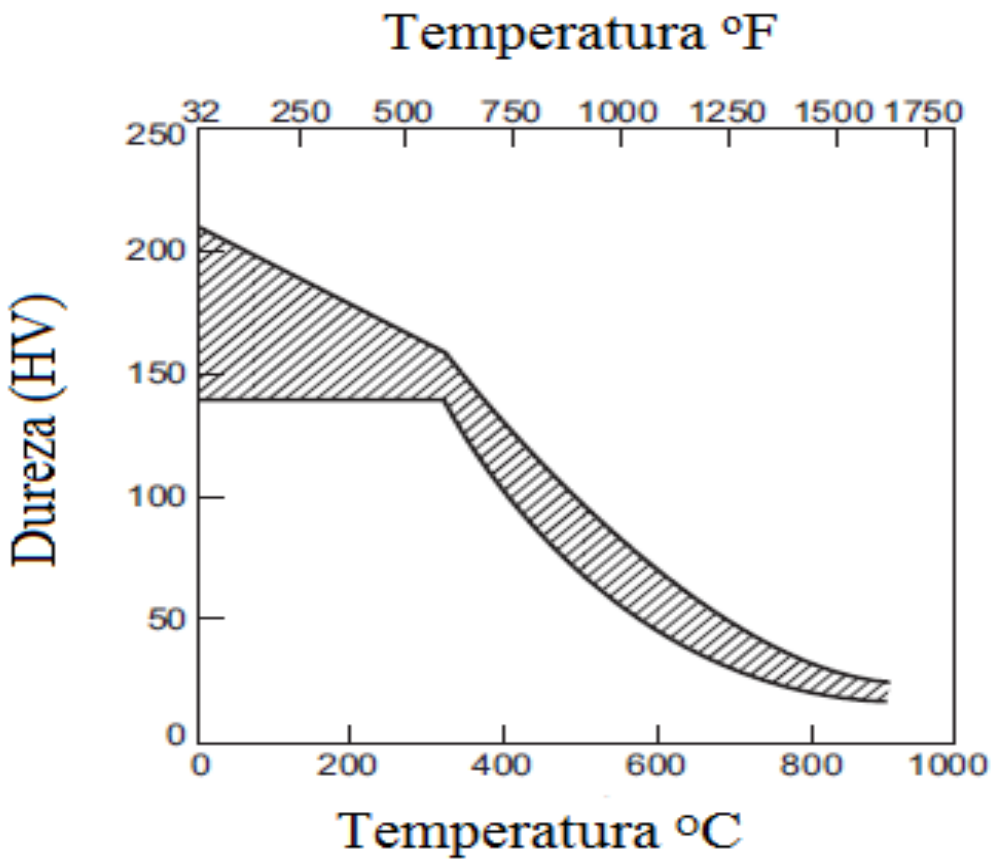


Figura 4 - Dureza do cobalto em função da temperatura **[28].**

2.5 LIGAS DENTÁRIAS

As ligas metálicas utilizadas em restaurações dentárias foram introduzidas pelos Etruscos, cerca de 600 AC. Nos últimos séculos a evolução tem sido constante, contribuindo decisivamente para a qualidade da vida humana [13]. Como em muitas aplicações, é necessária a combinação de vários elementos para produzir uma liga com propriedades apreciáveis na área odontológica [11]. As ligas metálicas dentárias são divididas em dois grandes grupos: ligas de metais nobres e outras ligas metálicas.

- Ligas de metais nobres: Elementos químicos como o ouro, prata, platina e paládio são classificados como metais nobres. Dentro destes grupos existem as ligas de alto, médio e baixo teor de ouro e as ligas de prata-paládio. As propriedades da ligas dos metais nobres são de ótima qualidade, fácil acabamento superficial, boa resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade. A grande desvantagem das ligas nobres está relacionada ao elevado custo comparado as menos nobres [33] [11].

- Outras ligas metálicas, na qual se inclui as ligas de Cobalto-Cromo (Co-Cr), Níquel-Cromo (Ni-Cr), ligas de Titânio (Ti) e aços inoxidáveis. As ligas deste grupo, em geral, possuem propriedades mecânicas superiores às ligas de metais nobres e elevada resistência ao desgaste. Com a adição de Cr nas ligas de Co-Cr e Ni-Cr, há um aumento na resistência à corrosão. O seu baixo custo comparado às ligas de metais nobres é um fator decisivo para a sua escolha. Já as ligas de Ti possuem algumas propriedades atraentes, como a baixa densidade, elevada resistência, excelente biocompatibilidade. Porém, as ligas de Co-Cr e Ni-Cr possuem uma elevada dureza, o que dificulta o polimento mecânico [33] [11].

Tabela 3 - Características dos implantes metálicos [34].

	Aço Inoxidável	**Ligas a base de Co**	**Ligas a base de Ti**
Designações	ASTM F-138 (‘316 LDVM’)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (fundida e forjada)	ASTM F-67 (ISO 5832/II) ASTM F-136 (ISO 5832/II) ASTM F-1295 (fundida e forjada)
Elementos químicos (%p)	Fe (bal.) Cr (17–20) Ni (12–14) Mo (2–4)	Co (bal.) Cr (19–30) Mo (0–10) Ni (0–37)	Ti (bal.) Al (6) V(4) Nb (7)
Vantagens	Disponibilidade de processamento e baixo de custo de produção	Resistência ao desgaste, Resistência à corrosão resistência à fadiga	Biocompatibilidade, alta resistência a corrosão e resistência à fadiga
Desvantagens	Baixa longevidade do implante no paciente	Alto módulo de Young	Baixa resistência ao desgaste e cisalhamento
Principais aplicações	Dispositivos temporários (placas de fraturas, parafusos e pregos para quadril)	Implantes e próteses Odontológicos e Implantes ortopédicos	Implantes Odontológicos e ortopédicos

Tabela 4 - Propriedades Mecânicas dos Implantes [22].

Material	Módulo de Young (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência a fadiga (MPa)
Aço inoxidável trabalhado a frio	190	792	310-448
ASTM F75	210	448-517	207-310
ASTM F1537	210	700-1000	600-896
Ti-6%Al-4%V	116	896	580-620

2.5.1 Ligas de cobalto - cromo – molibdênio

Elwood Haynes foi o primeiro a investigar as ligas à base de cobalto no início do século XX. Haynes identificou dois elementos químicos, o tungstênio e o molibdênio, que poderiam ser utilizados para formarem os ternários Co-Cr-Mo e Co-Cr-W, gerando ligas com ótimas propriedades mecânicas. Ele as batizou de ligas “Stellite”, derivada do latim que significa stella, por causa de seu brilho parecido com uma estrela. Inicialmente estas ligas foram aplicadas em ferramentas de corte de materiais porque tinham elevada resistência mecânica em temperaturas elevadas. As primeiras ligas à base de cobalto foram usadas em arados, furadeiras e válvulas de motores de combustão interna [28]. Entre as décadas de 1930 e 1940, ligas à base de cobalto para a corrosão e aplicações em elevadas temperatura foram desenvolvidas com participação do laboratório Austenal e Haynes Stellite Divisão da Union Carbide [28].

Uma outra aplicação das ligas à base de cobalto é na área biomédica, com o desenvolvimento da liga Vitallium (60,6% de Cobalto, 31,5% de Cromo e 6% de Molibdênio, sendo restante < 1% de Si, Mn e C) no ano de 1932, pelo pesquisador americano Albert W. Merrick. Esta liga foi considerada inerte e compatível com o tecido corporal. A liga Vitallium é aplicada em componentes cirúrgicos, principalmente em partes do crânio, parafusos e juntas de quadril [35].

As pesquisas prosseguiram por meio de programas estabelecidos entre pesquisadores e empresas e o resultado foi a primeira composição de Co-Cr-Mo forjada com baixo teor de carbono. A elevada resistência à corrosão e sua boa biocompatibilidade fizeram com que esta liga se tornasse uma alternativa nas áreas de ortopedia, odontologia, neurologia e cardiologia [8].

As ligas de Co-Cr-Mo de hoje sofreram poucas alterações com relação às ligas do início do desenvolvimento de Elwood Haynes, pois as diferenças mais importantes dizem respeito ao controle de carbono (formação de carbonetos e sua microestrutura durante a solidificação) e o modo de fabricação da liga de Co-Cr-Mo (fundição, forjamento ou metalurgia do pó) [28]. A American Society for Testing and Materials (ASTM) lista quatro ligas de Co que são recomendadas para aplicação em implantes cirúrgicos: liga de recobrimento Co-Cr-Mo (F75); e as ligas trabalhadas Co-Cr-W-Ni (F90), Co-Ni-Cr-Mo (F562) e Co-Cr-Mo (F1537) [36].

Ligas de cobalto forjadas para uso em dispositivos médicos são normalmente fornecidas aos fabricantes de implantes em várias condições, como descrito no "Standard Specification for Wrought 66Cobalt-28Chromium-6Molybendum Alloys for Surgical Implants", chamado também de ASTM F1537-00 ou NBR ISO 5832-12, conforme normatizado pela American Society for Testing and Materials (2008). Na especificação ASTM F1537-00 a liga 66%Co28%Cr-6%Mo apresenta uma microestrutura homogênea e

refinada, e com propriedade mecânica superior à liga ABNT NBR ISO 5832-4 ou também chamada de ASTM F 75. A norma informa três especificações para a liga 66%Co-28%Cr-6%Mo, porém, a grande variação entre as especificações é o teor de carbono. A liga 1 (UNS R31537), de baixa concentração de carbono (0,14%C máximo), a liga 2 (UNS R31538) de alta concentração de carbono (0,15-0,35%C) e a liga 3 (UNS R31539) que além do carbono possui adicionado também alumínio e lantânio. A Tabela 5 mostra a composição química da liga ASTM F1537- 00 (forjada) e da liga ASTM F75-00 (fundida) [36].

Tabela 5 - Composição Química das ligas ASTM F1537 e ASTM F75 [37].

	Composição (%p)			
	ASTM F75-00		**ASTM F1537-00**	
	Mínimo	*Máximo*	*Mínimo*	*Máximo*
Cromo	27,00	30,00	26,00	30,00
Molibdênio	5,00	7,00	5,00	7,00
Níquel	-	1,00	-	1,00
Ferro	-	0,75	-	0,75
Carbono	-	0,35	-	0,35
Silício	-	1,00	-	1,00
Manganês	-	1,00	-	1,00
Nitrogênio	-	-	-	0,25
Cobalto	Balanço		Balanço	

A adição do cromo é o aumenta a resistência à corrosão na liga a base de cobalto, além disso, age também como estabilizador da estrutura hexagonal compacta do cobalto (εCo),

diminuindo a energia de falha de empilhamento da rede cristalina (EDE) e aumentando o índice de biocompatibilidade da liga Co-Cr-Mo [22].

Já o molibdênio é utilizado nas ligas à base de cobalto porque produz grãos mais finos e resulta numa maior resistência mecânica da liga após a fundição ou forjamento; além disso, o molibdênio é também estabilizador da estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) [22].

O carbono foi originalmente incluído para reduzir o ponto de fusão das ligas à base de cobalto. A idéia principal de reduzir o ponto de fusão foi produzir produtos com geometria mais complexas. Com o avanço dos estudos, descobriu-se que altas concentrações de carbono melhoram os níveis de resistência ao desgaste, porém, poderão ocasionar falhas por fadiga, ou seja, uma fratura de aparência frágil, decorrente de carregamento dinâmico e após um longo período de serviço [22].

As ligas com baixo teor de carbono são aquelas que possuem concentração abaixo de 0,14% em massa de carbono na liga à base de cobalto, ou seja, concentração de carbono não inclusa na liga intencionalmente. A menor concentração de carbono resulta em pouca e menor precipitação de carbonetos em toda a liga, assim melhorando a sua trabalhabilidade, porém, reduzindo a sua resistência mecânica. Outro fato importante é que o aumento da precipitação de carbonetos diminui a concentração de molibdênio e cromo na solução sólida [38].

Como se pode observar na tabela 5, não há grande diferença composicional entre os materiais das normas ASTM F75 e ASTM F1537; a diferença está na maneira em que os materiais são processados: a liga ASTM F75 é fundida pelo processo de cera perdida, entre 1350-1450°C enquanto a liga ASTM F1537 é conformada termomecanicamente (forjamento).

O processo de fusão primário utilizado para ligas à base de cobalto é a fusão por indução a vácuo (vacuum induction melting - VIM), porém, as matérias-primas para fusão devem possuir o mínimo possível de impurezas, pois o VIM possui baixa capacidade de

refino. Por isso, não é recomendado o emprego de sucata para esta aplicação, devido a possíveis níveis elevados de carbono e fósforo na liga[8].

O formato da liga utilizada no forjamento deve ser em barra, vergalhão ou fio, de acordo com as especificações da ABNT NBR ISO 5832-12 ou ASTM F 1537. Além disso, o material empregado na conformação mecânica para aplicação em componentes de implantes deve ser, primeiramente trabalhado à quente para reduzir a microssegregação intrínseca ao processo de solidificação, sem recozimento e com acabamento superficial adequado para o forjamento conforme a norma da NBR ISO 5832-12 ou ASTM F 1537 [36].

O trabalho a quente é realizado entre 926°C – 1190°C, pois no forjamento a quente a temperatura deve estar acima da faixa correspondente à temperatura de recuperação e recristalização do metal a ser forjado [8].

Segundo a norma NBR ISO 5832-12 ou ASTM F 1537, o material deve ser forjado por martelamento, prensagem, laminação, extrusão ou recalcamento e, se possível, conformado mecanicamente de forma a provocar o escoamento metálico na direção mais favorável aos esforços a que será submetida à liga [36].

O tratamento termomecânico (forjamento a quente) do material foi aplicado, primeiramente, para ligas de baixo carbono, pois este fator influenciará na quantidade e tamanho dos carbonetos e, consequentemente, haverá uma melhora na conformabilidade da liga, porém à custa da diminuição da resistência ao desgaste [8].

O forjamento a quente em matriz fechada também pode ser aplicado em ligas de Co-Cr-Mo que tenham alto teor de carbono, porém, há uma maior dificuldade no controle do forjamento e recozimento do material [8]. Os resultados obtidos foram grãos menores, maior resistência mecânica e também maior dissolução dos carbonetos formados durante a solidificação [38], como se pode comparar na Tabela 6 que mostra algumas propriedades das ligas ASTM F1537 de alto e baixo carbono e da liga ASTM F75:

Tabela 6 - Propriedades das ligas ASTM F1537 e F75 [8].

PROPRIEDADES	MATERIAL		
	ASTM F1537 Baixo carbono	**ASTM F1537 Alto carbono**	**ASTM F75 Alto carbono**
Porcentagem de carbono (% p)	>0,14	0,14-0,35	>0,20
Processo de fabricação	Forjada	Forjada	Fundida
Tamanho médio de grão (µm)	< 10	< 10	30 até 1000
Carbonetos	> 2 µm Distribuído uniformemente	2~5 µm Contornos de grãos	~20 µm Contornos de grãos
Dureza (Rockwell C)	30 até 40	40 até 50	25 até 35

A liga ASTM F1537 é composta por pequenos grãos normalmente inferiores a 10µm de diâmetro, enquanto a liga ASTM F75 é composta por grãos maiores, que variam de 30 a 1000 µm de diâmetro. As diferenças entre as ligas ASTM F1537 de alto e baixo carbono estão na quantidade, tamanho e distribuição dos carbonetos, pois a liga de alta concentração de carbono é caracterizada por uma alta densidade de carbonetos, geralmente distribuídos nos contornos grãos, enquanto na de baixo carbono os carbonetos são menores e uniformemente

distribuídos em toda a liga [8]. Com relação ao tamanho médio dos carbonetos na liga ASTM F1537, a de baixo carbono possui tamanho inferior a 2 µm, enquanto a de alto teor de carbono varia de 2 a 5 µm. A liga ASTM F75 fundida possui carbonetos maiores e, principalmente, concentrados nos contornos de grão [39]. Já o tamanho médio destes carbonetos da liga ASTM F75 é cerca de 20 µm de diâmetro[9]. A dureza Rockwell C das ligas à base de cobalto variou de 25 a 35, 30 a 40 e 40 a 50 para a liga ASTM F75 (fundida), ASTM F1537 de baixo e alto carbono, respectivamente.

As propriedades mecânicas da liga ASTM F1537 são excelentes quando comparadas a outras ligas (aço inoxidável, ASTM F75, Ti-6Al-4V), porém sua única desvantagem é o elevado módulo de Young em comparação ao Ti-6Al-4V. O módulo de Young é um parâmetro mecânico relacionado à rigidez de um material sólido[8].

2.5.1.1 O sistema Cobalto - Cromo - Molibdênio

O estudo dos diagramas de equilíbrio dos binários Co-Cr, Co-Mo e Cr-Mo é essencial para entendermos o diagrama ternário Co-Cr-Mo, suas microestruturas e propriedades mecânicas. No diagrama Co-Cr pode-se observar a transformação alotrópica, na qual ocorre uma mudança de estrutura cristalina de hexagonal compacta (εCo) para estrutura cristalina cúbica de face centrada (γCo) [40].

Além disso, no diagrama de fase binário do Co-Cr podemos observar uma transformação de fase congruente, aquela que não existe alteração em sua composição química Cr $\leftrightarrow$ σ (59%Cr) à temperatura 1283 ^{o}C. A reação eutética L $\leftrightarrow$ Cr + γCo ocorre na temperatura de 1395 ^{o}C [41].

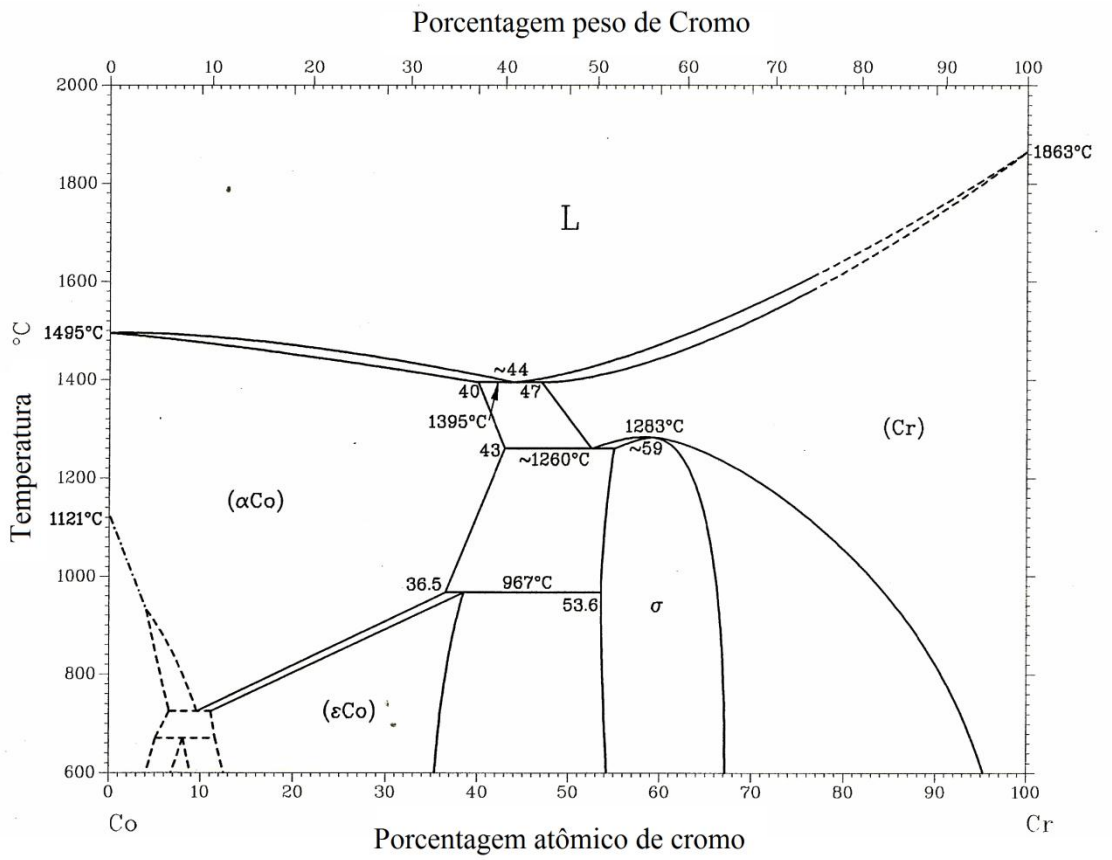


Figura 5 - Diagrama de fase do binário Co-Cr **[41]**.

Já o sistema Mo-Co possui quatro fases intermetálicas, que são: Co_9Mo_2, Co_3Mo, Co_7Mo_6 (μ) e σ. As fases μ e σ são resultado de reações peritéticas L + α ⟷ σ aproximadamente a 1620°C e L + σ ⟷ μ, a aproximadamente 1510°C, além da reação eutética L ⟷ μ + γCo que ocorre a 1335 °C [41].

Há também três reações peritetóides μ + γCo ⟷ Co_9Mo_2, Co_9Mo_2 + μ ⟷ Co_3Mo e γCo + Co_3Mo ⟷ ε, que ocorrem à temperatura de 1200°C, 1025°C e, aproximadamente 700°C respectivamente. Temos ainda duas decomposições eutetóides no diagrama de equilíbrio Mo-Co que são: Co_9Mo_2 ⟷ γCo + Co_3Mo e σ ⟷ α + μ, ocorridas na temperatura de, aproximadamente, 1018°C e 1000°C respectivamente [41].

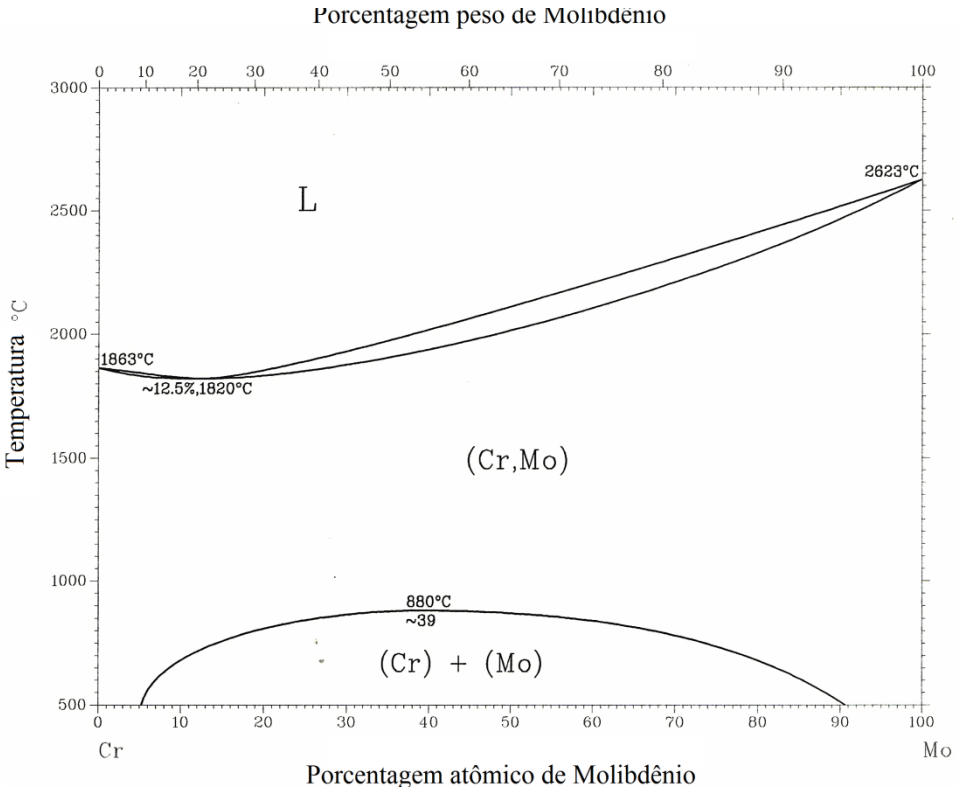


Figura 6 - Diagrama de fase do binário Mo-Co **[41]**.

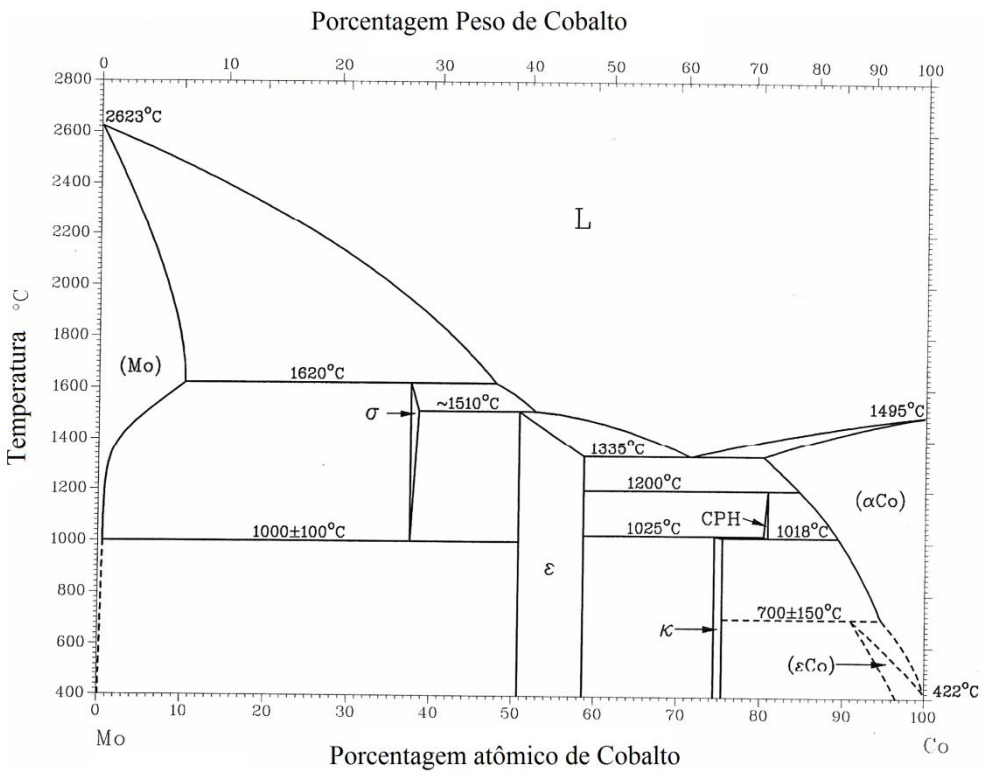


Figura 7 - Diagrama de fase do binário Cr-Mo **[41]**.

No diagrama de equilíbrio do binário Cr-Mo observamos um sistema isomorfo com as seguintes características: com mínimo de 12,5%Cr em 1820°C.

Nos três sistemas binários Co-Cr, Cr-Mo e Co-Mo observamos oito fases intermetálicas. Já na seção isotérmica de 1200°C do ternário Co-Cr-Mo, identificamos o intermetálico R com composição de $Co_{49}Cr_{21}Mo_{30}$ [22].

Os primeiros estudos do diagrama de fases ternário Co-Cr-Mo foram feitos pelo RIDEOUT [42] a 1200°C. A fase μ não foi bem determinada, mas a localização aproximada é dada na figura 6 com base nos diagramas binários [22]. Entre as duas fases μ e σ encontramos uma região intermetálica R, na qual sua composição foi verificada a aproximadamente 39-44% massa de Co e de 38-43% Mo, respectivamente. A estrutura cúbica de face centrada (CFC) Coγ é determinada com solubilidade máxima de até 21% massa de Mo. O aumento do teor de Cr e Mo aumenta também a dureza da liga de Co-Cr-Mo, devido ao aumento do volume das fases precipitadas [43].

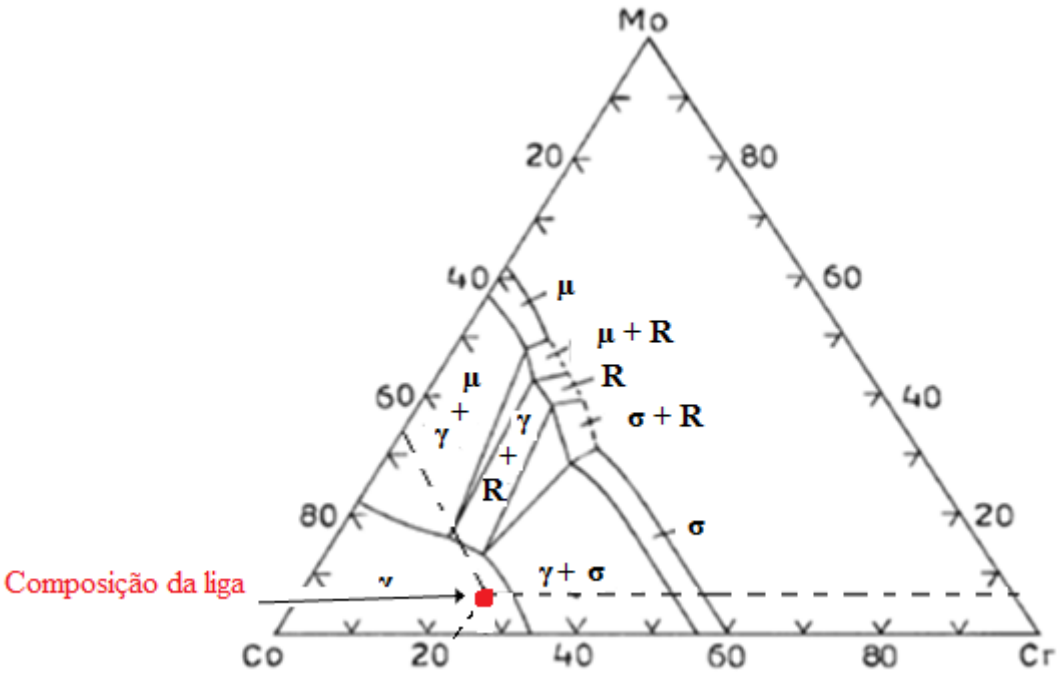


Figura 8 - Diagrama de Co-Cr-Mo (% peso) na seção isotérmica a 1200°C **[40]**.

Tabela 7 - Dados da estrutura do Co-Cr-Mo[42].

Nome	**Elemento/ Composto**	**Pearson's**	**Grupo**	**Tipo**	**Parâmetro (nm)**	
					a	C
A	(Cr), (Mo), (Cr, Mo)	cI2	$Im\bar{3}m$	W	-	-
Γ	(γCo)	cF4	$Fm\bar{3}m$	Cu	-	-
E	(εCo)	hP2	$P6_3/mmc$	Mg	-	-
Σ	Cr_8Co_7 Cr_9Mo_{15}	tP30	$P4_2/mnm$	σ (Fe, Cr)	0, 8758 0, 9229	0, 4536 0, 4827
Co_3Cr	Co_3Cr	hP8	$P6_3/mmc$	Ni_3Sn	0, 5028	0, 4034
Co_2Cr	Co_2Cr	-	-	-	-	-
Co_3Cr_2	Co_3Cr_2	-	-	-	-	-
Π	Co_9Mo_2	-	-	-	-	-
K	Co_3Mo	hP8	$P6_3/mcm$	Ni_3Sn	0, 5125	0, 4112
μ	Co_7Mo_6	hR13	$R\bar{3}m$	Fe_7W_6	0, 4762	2, 5015
R	$Co_{49}Cr_{21}Mo_3$	hR53	$R\bar{3}$	R(Co, Cr, Mo)	1, 0903	1, 9342

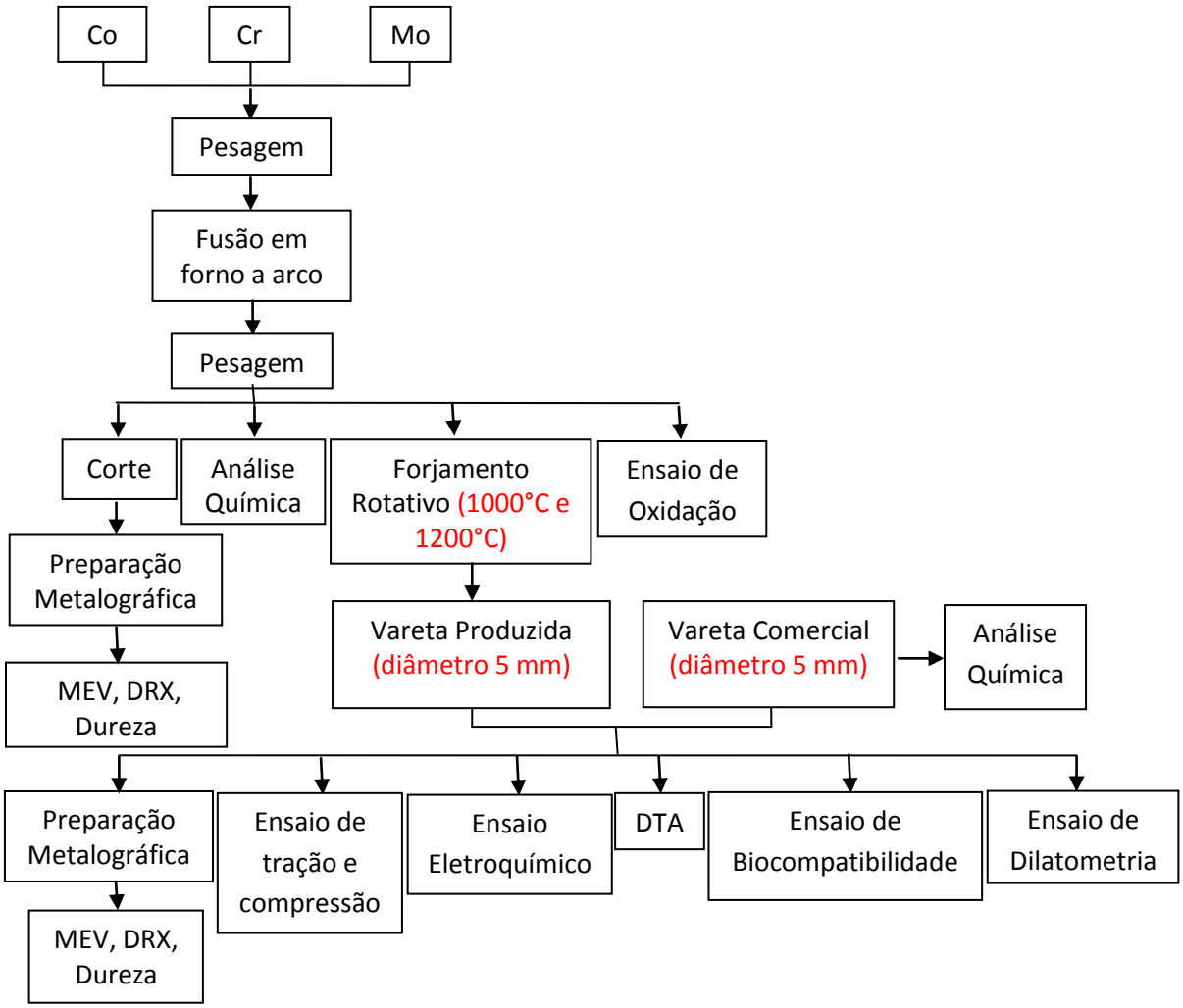
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL

A liga utilizada neste trabalho foi a 66Co-28Cr-6Mo (% peso) produzida no DEMAR-EEL-USP na forma de pequenos lingotes. Além disso, nos foi fornecida pela empresa CONEXÃO Sistemas e Próteses (São Paulo-SP), uma amostra comercial de mesma composição para ser comparada com a liga produzida neste trabalho.

3.2 PROCEDIMENTOS

3.2.1 Fluxograma



3.2.2 Fabricação das ligas

Foram produzidos a partir de Co, Cr e Mo de alta pureza sete lingotes da liga 66Co-28Cr-6Mo com aproximadamente 12 centímetro de comprimento e um diâmetro médio de 4 à 6 centímetro, sendo as massas dos lingotes mostradas na Tabela 8.

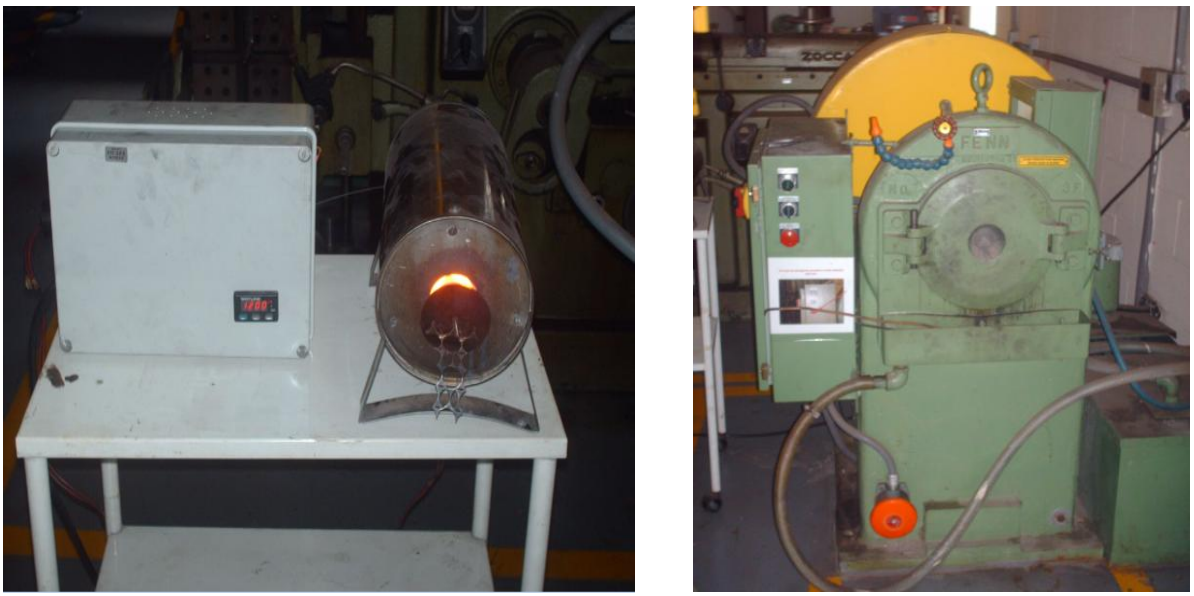
Tabela 8 - Massas dos lingotes produzidos

Liga	**Massa (g)**			**Massa Total (g)**	**Massa do lingote após a fusão (g)**	**Δm (%)**
	Cr	**Mo**	**Co**			
L2	8,45	1,81	19,85	30,11	30,10	-0, 03
L4	12,69	2,78	29,82	45,29	45,20	-0,20
L5	8,43	1,80	19,80	30,03	29,96	-0, 23
L9	25,23	5,65	59,76	90,64	90,18	-0, 51
L15	25,27	5,65	59,76	90,68	90,66	-0, 02
L16	25,38	5,78	59,76	90,92	90,91	-0, 01
L17	25,32	5,54	59,76	90,62	90,57	-0, 06

Cada lingote foi produzido por meio de fusão a arco voltáico, com eletrodo de tungstênio, sob atmosfera de argônio, em um cadinho de cobre refrigerado à água.

3.2.3 Conformação mecânica

A Figura 9 mostra o forno utilizado (9a) para aquecimento do lingote e a máquina de forjamento rotativo (9b) com quatro martelos, da marca FENN, modelo 3F-4, pertencente a FEM-UNICAMP.



(a) **(b)**

Figura 9 - (a) Forno utilizado para aquecimento dos lingotes antes das etapas de forjamento rotativo (b) máquina de forjamento rotativo da FEM-UNICAMP.

Nos primeiros experimentos de forjamento a quente utilizou-se uma temperatura de 1000°C, porém os resultados não foram satisfatórios, devido ao aparecimento de trincas e fraturas no decorrer do forjamento dos lingotes. A provável causa dessas fraturas foi a baixa temperatura utilizada, temperatura esta muito próximo da temperatura mínima adotada para a realização do tratamento termomecânico [8]. Desta forma, a temperatura de forjamento foi elevada para 1200°C, quando finalmente o processo de conformação pode ser realizado sem o aparecimento de trincas.

Cada amostra a ser forjada, foi colocada inicialmente no interior do forno (T=1200°C) e mantida por 15 minutos para uniformização da temperatura. Este procedimento foi realizado antes de cada passe de deformação plástica. Foram forjados os lingotes L9, L15, L16 e L17.

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

3.3.1 Análise Química

Foram analisadas quimicamente tanto amostras da liga produzida quanto da liga comercial, em termos do teor de carbono (C), oxigênio (O) e nitrogênio (N). As análises químicas foram realizadas na Açotécnica S.A. e os equipamentos utilizados foram da marca LECO, sendo que para a análise de carbono utilizou-se o modelo CS-125 e para a análise do nitrogênio e oxigênio o modelo TC-136. A análise de carbono é de extrema importância para definir em qual das especificações se enquadram estas ligas, pois o foco deste trabalho é a liga ASTM F1537 (low carbon - UNS R31537) de baixa concentração de carbono (0,14%C máximo)[36].

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.4.1 Preparação Metalográfica

As amostras de 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial foram embutidas a quente em resina fenólica, com uma pressão de 20 kN no equipamento Pan Press 30 do DEMAR-EEL-USP. Em seguida, as amostras foram lixadas no equipamento Arotec Aropol 2V, com uma sequência de lixas à base de carbeto de silício de 1000#, 1200# e 2400#. Já o polimento foi realizado no mesmo equipamento com uma suspensão de sílica coloidal OP-S (Struers) até se obter uma amostra própria para aquisição de imagens.

3.4.2 Microscópio eletrônico de Varredura

As caracterizações microestruturais das amostras foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico LEO, modelo 1450 VP, com tensão de aceleração de 20 kV e filamento de tungstênio, pertencente ao DEMAR-EEL-USP. As imagens foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados (ERE). Além disso, realizou-se análises de EDS das amostras para verificar a concentração de Co, Cr e Mo nas ligas.

3.4.3 Difração de Raios X

As amostras de 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial foram também caracterizadas por meio da difração de raios X no forma sólida , utilizando-se o difratômetro modelo XRD-6000-SHIMADZU (DEMAR-EEL-USP), com radiação Cu-Kα, tensão de 40 kV, corrente de 30mA, varredura entre 30° e 100°, passo angular de 0,05°, tempo de contagem de 3 s/ponto, na temperatura ambiente. Os picos foram identificados através de comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando as informações cristalográficas reportadas nos arquivos JCPDS [44] e no programa Powder Cell[45].

3.4.4 Ensaios de Oxidação

Foram realizados ensaios de oxidação ao ar, para avaliação do grau de combinação com o oxigênio que a liga 66Co-28Cr-6Mo produzida possui em temperatura elevada, pois a conformação mecânica da liga será realizada a quente. Para os ensaios foram usinados 8 corpos-de-prova em formato cilíndrico com 5 milímetros de diâmetro e 10 milímetros de

comprimento, sendo estes colocados em cadinho de alumina em temperaturas pré-estabelecidas de 1200 ^{o}C,1100 ^{o}C, 1000 ^{o}C e 900 ^{o}C por cerca de 30 minutos.

3.4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Medidas de análise térmica diferencial foram realizadas com objetivo de se determinar as temperaturas de transformação de fases das ligas produzida e comercial. As medidas foram realizadas no equipamento da marca Seteram – Modelo Labsys (DEMAR-EEL-USP), utilizando amostras cilíndricas de dimensões de 3 mm de diâmetro por 2 mm de altura. As medidas foram realizadas sob fluxo de argônio de alta pureza, com intuito de minimizar possível oxidação. O calorímetro foi calibrado usando metais puros de Au e Ag com pontos de fusão de 1453°C e 1064°C, respectivamente. As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento/resfriamento como descritos a seguir: 25°C $\longrightarrow$ 1500°C a taxa de aquecimento de 20°C /min e o resfriamento 1500 °C $\longrightarrow$ 25 °C a taxa de aquecimento 20 °C/min.

3.4.6 Ensaios de Corrosão

Para os ensaios de corrosão foram confeccionados corpos de prova das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial. Para este estudo eletroquímico foi utilizada a solução Ringer, procurando simular as condições que possam ocorrer no ambiente bucal.

A solução de Ringer é composta de: 8.6 g NaCl + 0.3 g KCl + 0.33 g $CaCl_2$-H_2O em 1000 ml de água deionizada. Utilizou-se uma célula eletroquímica típica de três eletrodos, sendo o contra-eletrodo uma folha de platina de área total 12 cm^2, o eletrodo de referência calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho a liga em estudo de área 0,51 cm^2 para a liga 66Co-28Cr-6Mo produzida e 0,20 cm^2 para a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial, ambas

embutidas em resina. O eletrodo de trabalho foi lixado com papeis abrasivos até o grau 1000 antes de cada experimento, sendo os experimentos realizados em temperatura ambiente. Cada experimento foi constituído sequencialmente em:

- Medição de potencial em circuito aberto versus tempo;
- Medição de impedância eletroquímica no potencial de corrosão com amplitude de sinal de 10 mV e freqüência entre 10^{-2} e 10^{5} Hz;
- Polarização potenciodinâmica entre -0,5 V em relação ao potencial de corrosão até +2 V/ECS com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}.

Foram realizadas três réplicas de experimentos para cada liga. Após cada réplica, o eletrodo de trabalho era novamente lixado com papéis abrasivos até o grau 1000. Os equipamentos para estes experimentos foram a interface eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287 e o analisador de resposta em frequências marca SOLARTRON modelo 1260, monitorados através do programa de corrosão E_{corr}/Z_{plot} SOLARTRON mod. 125587S.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.5.1 Ensaios de Compressão

Os ensaios de compressão à temperatura ambiente foram realizados com objetivo de determinar algumas propriedades mecânicas importantes tais como: limite de escoamento (LE) e módulo de elasticidade (E) tanto da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida no DEMAR-EEL-USP quanto da liga comercial, pois durante os esforços mastigatórios os dentes sofrem forças trativas/compressivas. Foram usinados corpos de prova cilíndricos de dimensões de 5 mm de diâmetro por 10 mm de altura e ensaiados numa máquina servo-hidráulica MTS, modelo 810.23M. As condições para a realização dos ensaios mecânicos de compressão foram:

- Velocidade do ensaio = 0, 005 mm/min.;
- Célula de carga = 250 kN;
- Faixa de calibração = 100 kN;
- Graxa = Sulfeto de Molibdênio.

A graxa de sulfeto de molibdênio utilizada na base superior e inferior dos corpos de prova de compressão é para diminuir o atrito com a base do aparelho.de acordo com a norma ASTM E8 [46].

3.5.2 Ensaios de Tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados para se conhecer o comportamento mecânico das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial, como o seu limite escoamento (LE) e o módulo de elasticidade (E). Foram usinados cinco corpos de provas, sendo que um da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e os outros quatro da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida.

Procurou-se produzir um bom acabamento superficial através de uma usinagem de qualidade, evitando-se a formação de entalhes, ranhuras, rebarbas ou qualquer outra condição que poderia afetar e mascarar os resultados. Os ensaio foram conduzidos na máquina servo-hidráulica MTS, modelo 810.23M, utilizando-se as seguintes condições:

- Velocidade de ensaio = 0,5 mm/min;
- Célula de Carga = 100kN;
- Distância entre as garras = 400 mm.

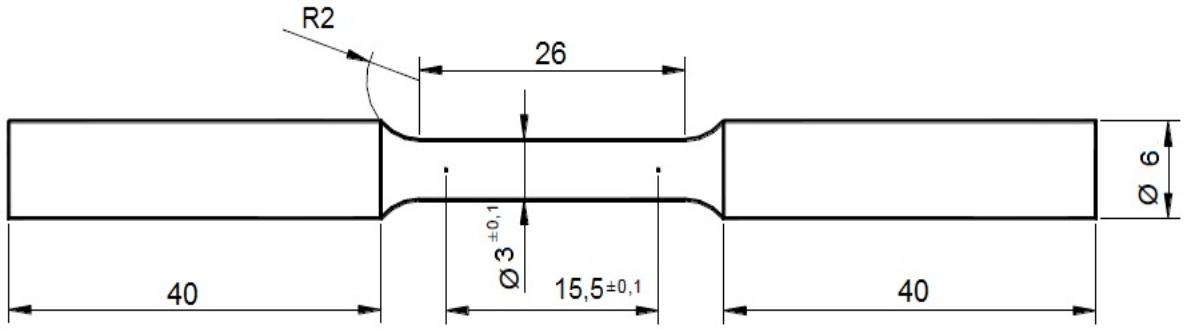


Figura 10 - Desenho esquemático dos corpos de prova de tração

3.5.3 Ensaio de Dureza

Estes ensaios objetivaram comparar a dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida com a liga comercial. Esses ensaios foram executados em um microdurômetro Micromet 2004 da Buehler (DEMAR-EEL-USP), com carga de 300g e com tempo de aplicação da carga de 30 segundos. Realizou-se 20 medidas de forma aleatória em cada amostra, sendo que este ensaio seguiu a norma ASTM E384-10 [47].

3.5.4 Ensaios de Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados para se obter o coeficiente de expansão térmica das ligas. Estes ensaios foram realizados no dilatômetro marca Linseis, modelo L75 Platinum Séries (DEMAR-EEL-USP). Foram usinadas uma amostra da liga produzida e outra da liga comercial, sendo que cada amostra possuía 5 mm de diâmetro e 20 mm de altura. Ambas as amostras foram submetidas ao ciclo descrito a seguir: 25°C $\longrightarrow$ 1000°C a 20°C/min, isoterma de 1000°C/60 s e resfriadas em seguida até a temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados ao ar.

3.6 BIOCOMPATIBILIDADE

3.6.1 Ensaios de Citotoxicidade

Os testes foram realizados nas ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida com intenção de mostrar que a reprodução realizada não alterou qualquer propriedade de citotoxicidade da liga.

Para os experimentos as ligas foram colocadas em contato com uma cultura de células da linhagem NCTC da ATCC (American Type Culture Collection)[24]. A toxicidade foi verificada pelo valor de $IC_{50\%}$ (viabilidade celular) através da medida da incorporação do vermelho neutro pelas células vivas, em espectrofotômetro com filtro de 540nm. As ligas, assim como o controle negativo, ficaram imersas em meio de cultura celular na proporção de $1cm^2/mL$, durante 10 dias em incubadora à 37ºC.

Os equipamentos utilizados para estes experimentos foram: capela de fluxo laminar classe 100, incubadora CO_2 modelo CB150 marca Binder, espectrofotômetro leitor de ELISA modelo RC Sunrise da Tecan e microscópio invertido modelo CK-40 marca Olympus[25].

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo

A Tabela 9 mostra os resultados das análises químicas de carbono, oxigênio e nitrogênio das ligas.

Tabela 9 - Resultado da análise química de C, O e N.

Elementos analisados	Liga ASTM F1537 produzida	Liga ASTM F1537 comercial	Norma ASTM F1537
C (%)	0, 038	0, 040	0,14
O (ppm)	< 10	< 10	-
N (ppm)	< 10	< 10	2500

A análise de carbono é de extrema importância para definir em qual das especificações se enquadram estas ligas. Na tabela 9 pode-se verificar que ambos os lingotes estão dentro dos requisitos químicos da especificação de baixa concentração de carbono (ASTM F1537 low carbon - UNS R31537). A especificação permite que a concentração de carbono seja no máximo 0,14%C, ou seja, valores acima de 0,14%C serão classificados como ASTM F1537 (high carbon - UNS R31538) de alta concentração de carbono [36]. Além disso, pode-se verificar que as concentrações de carbono da liga ASTM F1537 produzida no DEMAR-EEL-USP (0, 038%) e da liga comercial (0, 040%) são praticamente idênticas. A menor concentração de carbono nestas ligas facilita a execução do forjamento rotativo e diminuição da ocorrência de falhas de aparência frágil[22].

Outro fato importante da menor concentração de carbono é a ausência de carbonetos e o aumento da concentração de molibdênio e cromo na solução sólida. Porém, a desvantagem

da baixa concentração de carbono é a redução da resistência mecânica comparada à da liga com elevada concentração de carbono[22]. Os resultados de nitrogênio de ambas as ligas produzida e a comercial mostram teores abaixo de 10ppm, sendo este muito abaixo do limite máximo de 2500 ppm tolerado pela norma ASTM F1537[36]. Como se observa na tabela 9 a norma ASTM F1537 não fornece o limite máxima de concentração para o elemento oxigênio.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS

4.2.1 Analise microestrutural

A figura 11 mostra uma micrografia da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial, obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) no modo elétrons retro-espalhados (ERE).

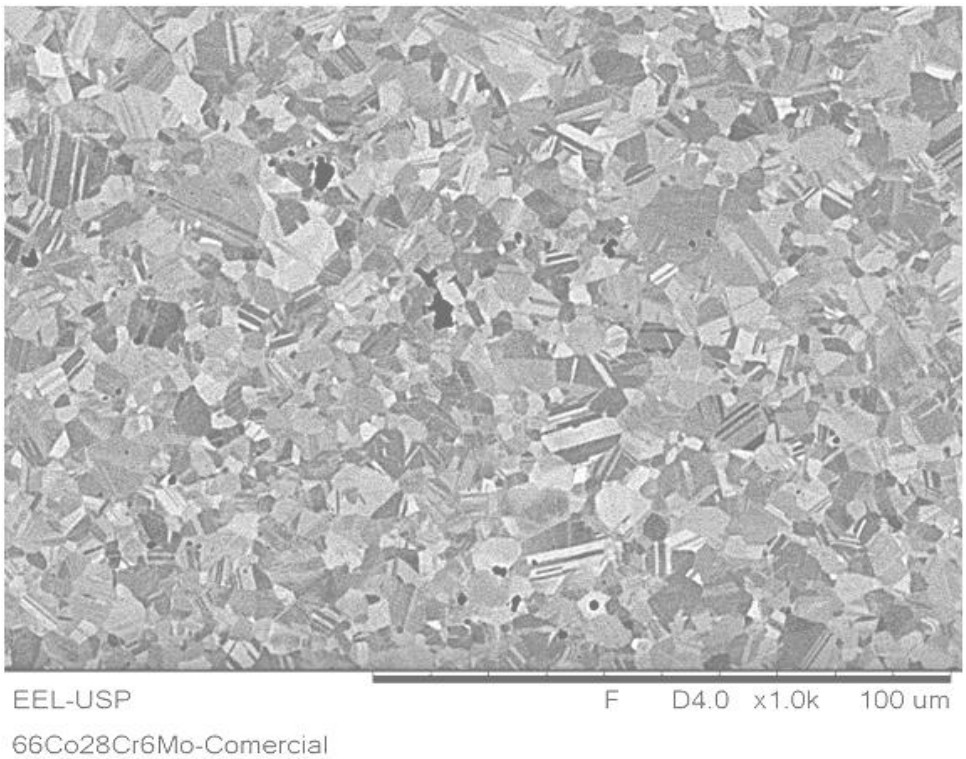


Figura 11 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga comercial.

Observa-se uma microestrutura policristalina fina, com tamanho de grão abaixo de 20μm, sem a presença de poros. Nota-se a presença de maclas, sendo que este fenômeno ocorre quando uma tensão de cisalhamento desloca os átomos de suas posições originais. As maclas interferem no processo de deslizamento e elevam a resistência mecânica da liga. Elas podem ocorrer durante a deformação (maclas de deformação) ou durante o tratamento térmico (maclas de recozimento). Porém não se pode afirmar, se estas as maclas da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial são de deformação ou de recozimento, pois não se sabe o histórico térmico e de deformação plástica desta liga. A Figura 12 apresenta uma micrografia da liga produzida no estado bruto de fusão, já a figura 13 apresenta a micrografia da liga produzida após forjamento a quente enquanto a Figura 14 apresenta a micrografia da liga produzida após tratamento térmico a 1000°C.

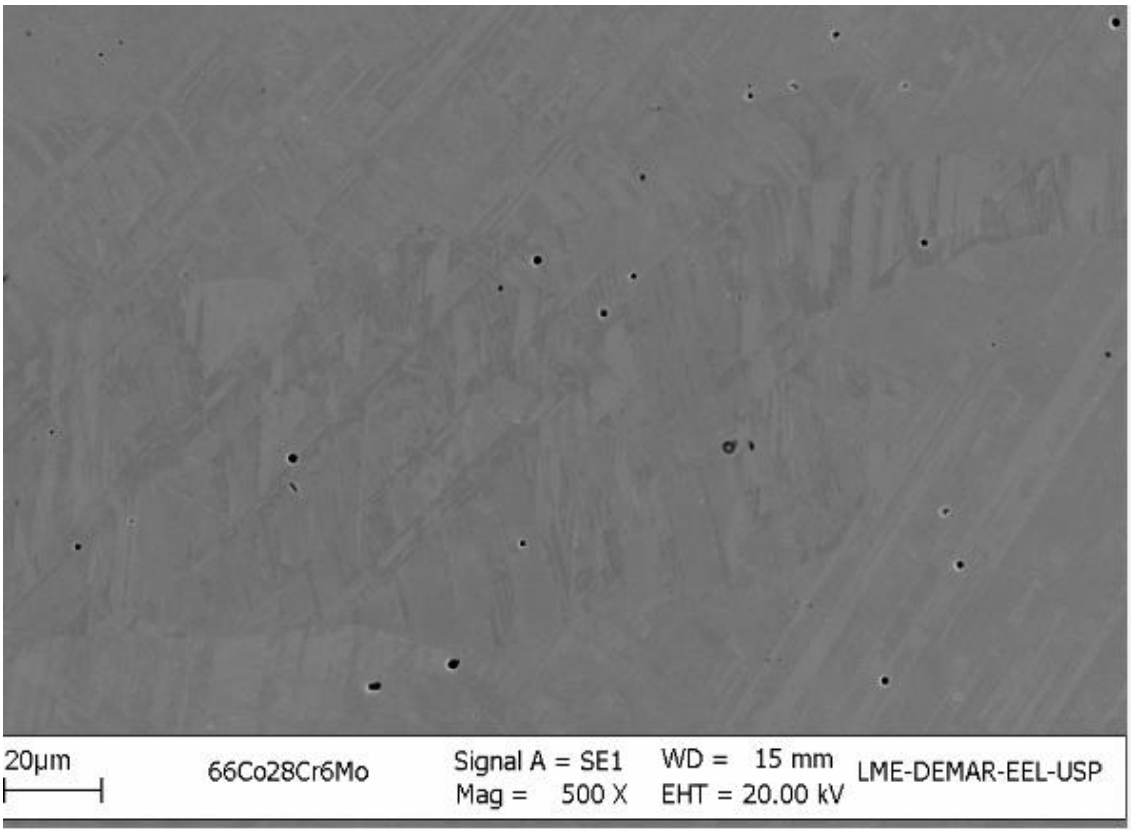


Figura 12 -Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida no estado bruto de fusão.

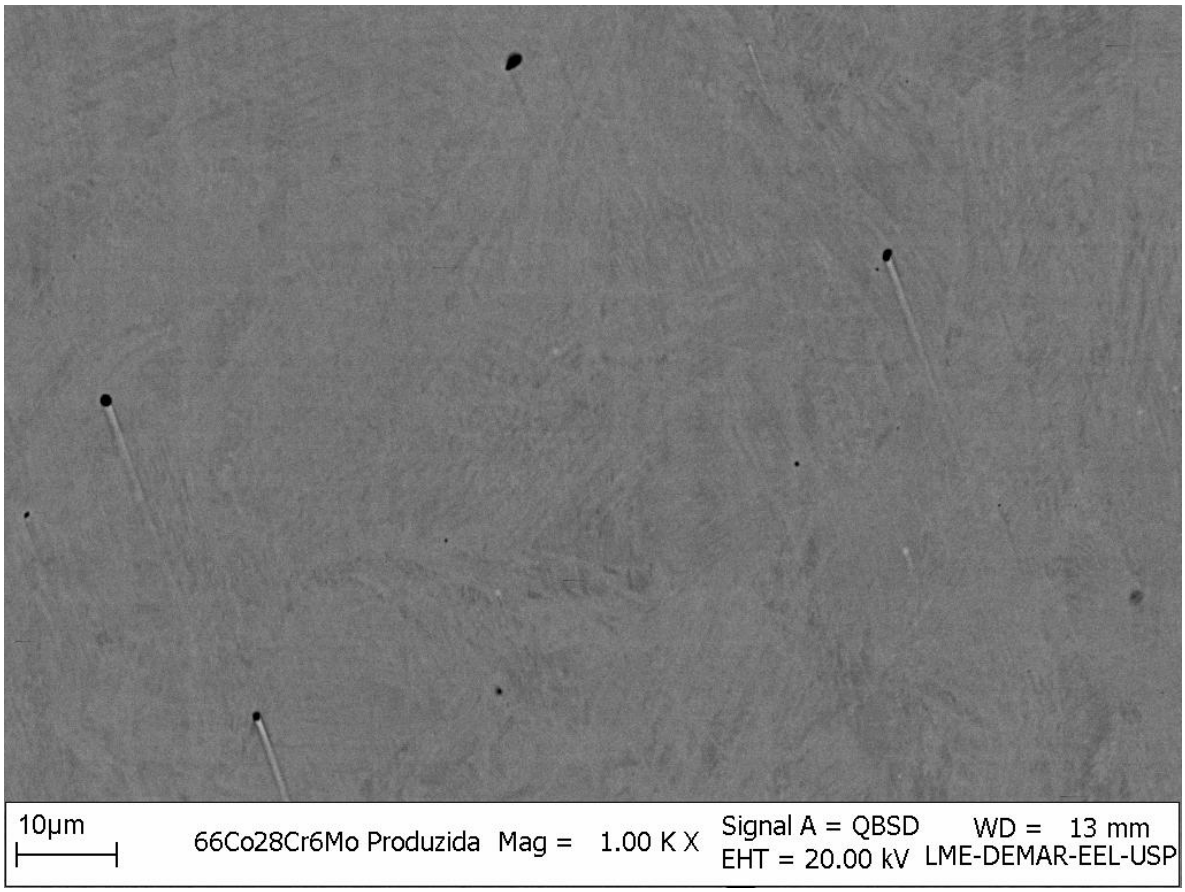


Figura 13 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente.

No caso da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente observa-se a presença de defeitos volumétricos (poros) possívelmente advindos do processo de solidificação como se pode observar na figura 12 da liga produzida no estado bruto de fusão.

Houve uma diminuição da porosidade devido ao “caldeamento” parcial dos poros durante o forjamento a quente. Imaginando o início do processo com um lingote de dimensões bem superiores, acredita-se que os poros seriam completamente caldeados.

Observa-se na figura 14 a micrografia da liga produzida após o tratamento térmico a 1000°C uma microestrutura policristalina, com tamanho de grão abaixo de 100 µm e com menor quantidade de poros comparada a micrografia da liga produzida após o forjamento a quente (figura 13). Na figura 14 observa-se diminuição da porosidade na microestrutura da

liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o tratamento térmico a 1000°C devido a elevada difusão atômica.

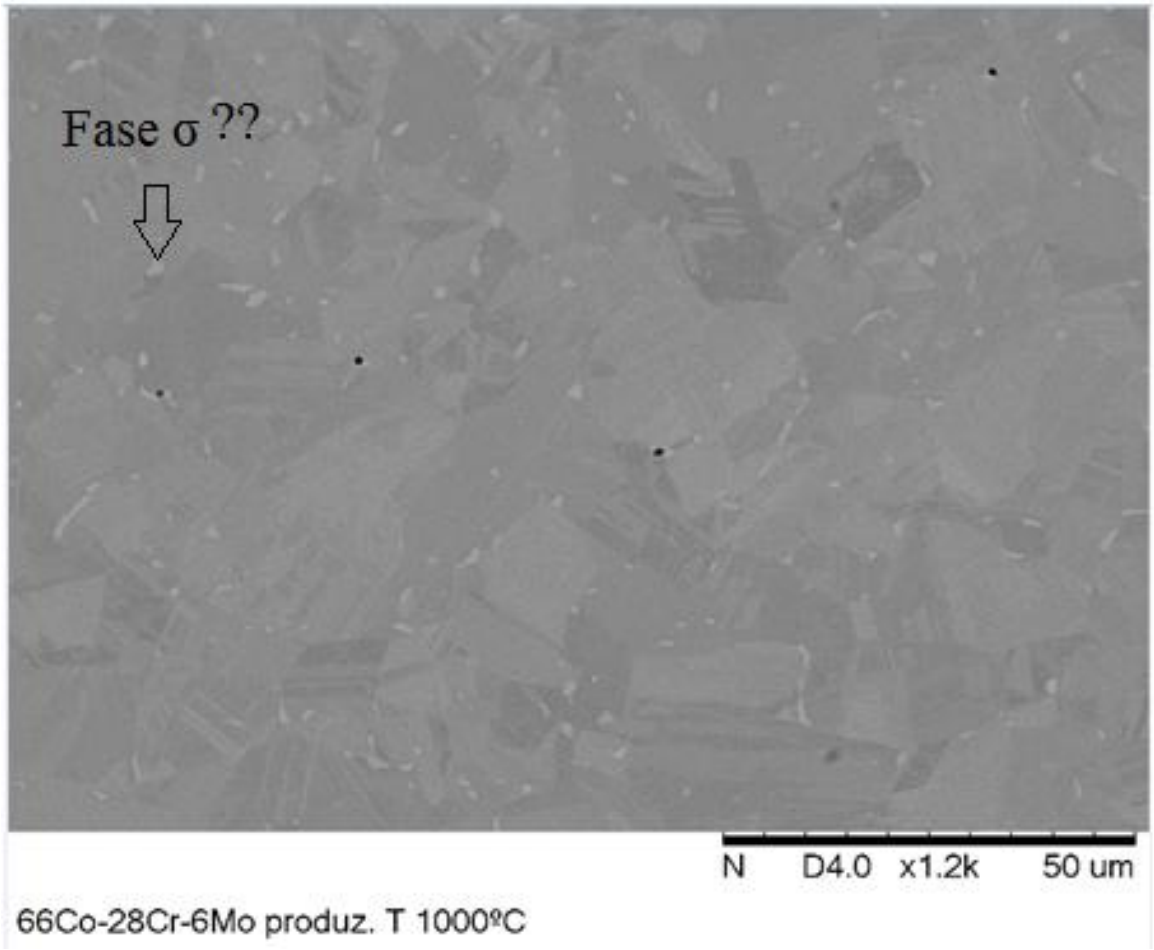


Figura 14 - Micrografia obtida por MEV/ERE da microestrutura da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o tratamento térmico a 1000°C.

Possivelmente observa-se na microestrutura da liga produzida a fase σ (figura 14) formada durante ao tratamento térmico da liga a 1000°C. Como se pode observar no diagrama de fase do binário Co-Cr (figura 5) a temperatura de 1000°C está próxima da região bifásica γCo + σ e também da εCo + σ, qual pode se explicar a possível presença da fase σ na liga produzida após o tratamento térmico.

Nos primeiros experimentos de forjamento a quente realizado utilizou-se a temperatura de 1000°C, porém os resultados não foram satisfatório, devido ao aparecimento

de trincas e fraturas no decorrer do forjamento dos lingotes. Acredita-se que a causa provável destas falhas é a presença desta fase σ, com característica frágil. Desta forma, a temperatura de forjamento da liga foi elevada para 1200°C, quando finalmente o processo de conformação mecânica pode ser realizado com sucesso, pois nesta temperatura esta liga se encontra na região monofásica γCo-solução sólida[40].

4.2.2 Difração de Raios-X

A Figura 15 mostra os difratogramas experimentais da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida:

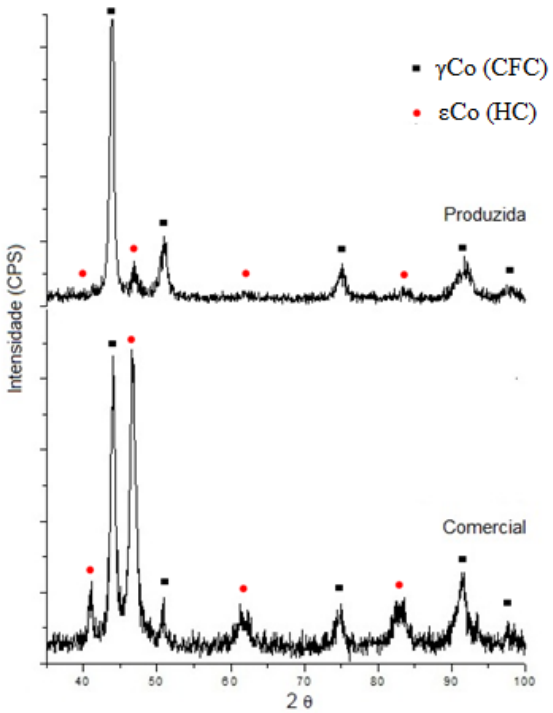


Figura 15 - Difratograma da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida.

As análises de ambos os difratogramas indicam a presença das fases de cobalto solução sólida com estrutura cúbica de face centrada (γCo) e estrutura hexagonal compacta (εCo). Além disso, observa-se que os picos da liga comercial e produzida estão deslocados

para ângulos menores (2θ) comparado aos difratogramas teóricos do cobalto puro CFC e HC, pois como se sabe o raio atômico do cobalto (1,25 Å) é menor do que o raio atômico do cromo (1,30 Å) e do molibdênio (1,39 Å), ou seja, o aumento da distância interplanar pode ser devido a inserção de átomos de cromo e molibdênio na rede cristalina.

Como informado anteriormente, os ensaios de oxidação foram realizados na liga 66Co-28Cr-6Mo produzida para avaliar o grau de oxidação em diversas temperaturas, pois desejava-se avaliar como a liga de 66Co-28Cr-6Mo produzida iria se comportar na conformação a quente.

4.2.3 Ensaio de Oxidação

A Tabela 10 mostra o resultado da análise de oxidação da liga de 66Co-28Cr-6Mo produzida no DEMAR-EEL-USP:

Tabela 10 - Ensaios de oxidação da liga produzida antes do forjamento a quente

Cilindro	**Temp. (^oC)**	**Massa antes do ensaio (g)**	**Massa após do ensaio (g)**	**(Δm/A) (%)**
1	1200	0, 8458	0, 8446	-0, 130
2	1200	0, 7668	0, 7039	-7, 640
3	1100	0, 7659	0, 7661	0, 024
4	1100	0, 6115	0, 6118	0, 048
5	1000	0, 6439	0, 6441	0, 030
6	1000	0, 7710	0, 7712	0, 024
7	900	0, 6419	0, 6421	0, 030
8	900	0, 6989	0, 6990	0, 015

Os resultados deste ensaio mostram que a oxidação da liga 66Co-28Cr-6Mo não é um fator que atrapalha decisivamente no forjamento a quente da mesma, como se pode observar na tabela 10 o ganho de massa advindo deste processo é muito é pequeno comparado ao volume de material forjado.

4.2.4 Análise térmica diferencial (DTA)

Os resultados dos experimentos de análise térmica diferencial (DTA) das amostras das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida e do cobalto puro são mostrados na tabela 11 e na figura 16:

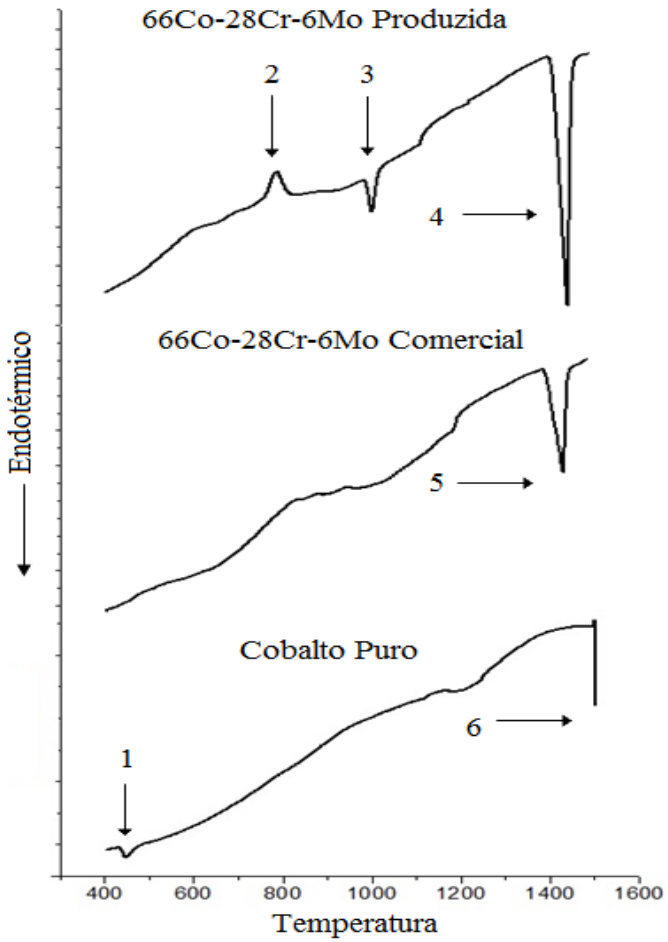


Figura 16 - Resultados da análise térmica (DTA) do cobalto e das ligas comercial e produzida.

Tabela 11 -Tabela de temperatura de fusão e da faixa de fusão das ligas

Amostra	Temperatura Solidus (^oC)	Temperatura Liquidus (^oC)	ΔT Fusão (^oC)
Comercial	1382,1	1452,8	70,7
Produzida	1390,6	1465,3	74.7

A figura 16 apresenta os resultados de análise térmica diferencial (DTA) do cobalto e das ligas comercial e produzida. No caso do cobalto puro observa-se uma transição de fases a aproximadamente 449°C (número 1), que deve estar associada à transformação alotrópica de hexagonal compacto para cúbica de face centrada. O valor de temperatura medido está de acordo com os dados da tabela de propriedades físicas e químicas do cobalto (tabela 2), constantes da literatura. O resultado do ponto de fusão do cobalto puro na análise térmica foi de aproximadamente de 1495°C (número 6) e também está de acordo com o encontrado na literatura (tabela 2).

A tabela 11 mostra a temperatura liquidus que especifica a máxima temperatura na qual os cristais podem coexistir com o material em fusão e a temperatura solidus é o lugar geométrico na qual se termina a solidificação da liga. A temperatura liquidus na análise térmica diferencial da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial foi de aproximadamente de 1452,8 ^{o}C (número 5) e a temperatura solidus para a mesma liga foi de aproximadamente 1382,1 ^{o}C, ou seja, a variação de temperatura entre a solidus e liquidus foi de 70,7 ^{o}C para a liga comercial.

A temperatura liquidus para a liga produzida foi de 1465,3 ^{o}C (número 4) e a temperatura solidus de aproximadamente de 1390,6 ^{o}C e já a variação de temperatura entre a temperatura solidus e liquidus foi de 74,7 ^{o}C, isto é, a variação de temperatura referente a transformação de fase da liga produzida está muito próximo do valor encontrado para a liga comercial.

O resultado de análise térmica diferencial (DTA) da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida apresentou a aproximadamente 1000°C (número 3) um sinal endotérmico. Esta reação endotérmica deve representar a transformação alotrópica do cobalto com estrutura hexagonal compacta (εCo) para a estrutura cúbica de face centrada (γCo). No diagrama binário Co-Cr, esta transformação ocorre a aproximadamente de 945°C para uma liga Co-28Cr (figura 17).

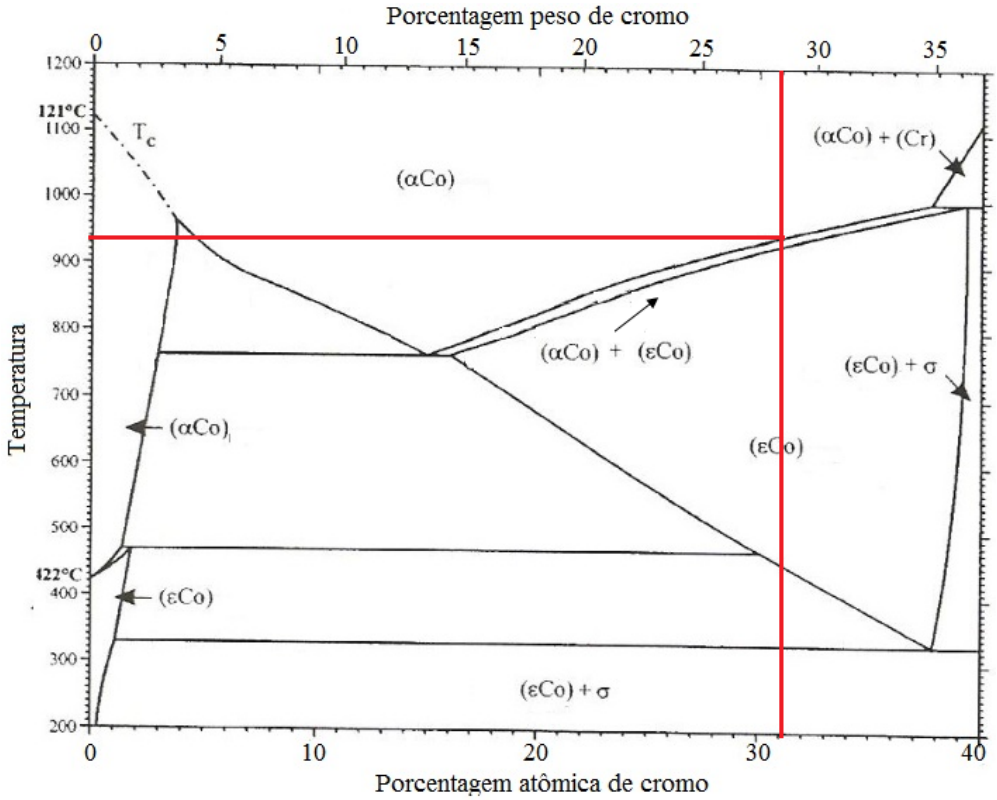


Figura 17 - Região rica em Co no diagrama de fase do binário Co-Cr [48]

Além disso, observa-se na figura 16 da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida um sinal exotérmica (número 2) a aproximadamente 785°C, sendo que no diagrama de fases do binário Co-Cr não ocorre nenhuma reação nesta temperatura, mas acredita-se que esta reação exotérmica é devido ao início da oxidação da liga produzida em alta temperatura. Desta forma, seriam necessárias mais análises de DTA da liga produzida para conclusão da origem da reação exotérmica, porém devido à quebra do equipamento foi impossível a realização dessas análises.

O resultado da análise térmica diferencial (DTA) da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial não apresenta nitidamente nenhum pico de reação endotérmica e exotérmica de transformação alotrópica ou oxidação, conforme observado na liga 66Co-28Cr-6Mo produzida.

4.3 ENSAIOS DE CORROSÃO

Uma primeira avaliação dos resultados dos ensaios de corrosão verifica-se que não houve uma reprodutibilidade satisfatória das curvas experimentais, em particular as curvas de impedância e de polarização. A figura 18 mostra a evolução em circuito aberto das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer:

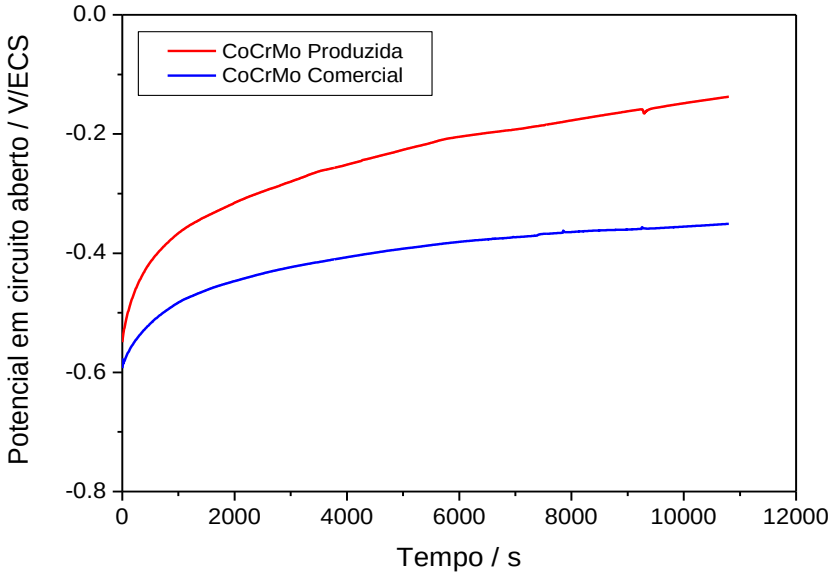


Figura 18 - Evolução em circuito aberto das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer.

A técnica de potencial em circuito aberto tem como objetivo de conhecer o potencial de estabilização do sistema, pois esta se caracteriza pela sua monitoração do potencial (E_{CA}) em função do tempo, ou seja, até que seja observada a estabilização do sistema.

O potencial em circuito aberto da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial em solução de Ringer se desloca para direção de potenciais mais positivos (figura 18), porém observa-se

uma tendência de estabilização. O potencial em circuito aberto da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida também se desloca em direção a potenciais mais positivos e este comportamento é característico de materiais passivos. Já a liga produzida tem uma maior taxa de crescimento do potencial em circuito aberto do que a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial. Os resultados do potencial em circuito aberto são de grande importância para se ter conhecimento do comportamento químico da liga, sendo que não se aplica perturbação de potencial (E) ou de corrente (I) externa no sistema. O potencial da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após três horas de imersão foi de aproximadamente de -0,135 V/ECS, enquanto que para a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial foi de aproximadamente -0,350 V/ECS, ou seja, a liga produzida possui 215mV mais positiva do que a liga comercial mostrando uma maior nobreza.

As curvas de polarização potenciodinâmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial são apresentadas na figura 19. Por meio da curva de polarização potenciodinâmica das ligas de 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial procura-se instituir uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência a corrosão. Podem ocorrer simultaneamente sobre o eletrodo duas ou mais reações, sendo que uma polariza a outra de tal forma que ambas assumem um potencial de eletrodo comum denominado potencial de corrosão (E_{corr}).

Os potenciais de corrosão estimados nas curvas de polarização potenciodinâmica (ou potenciais de corrente nula) para as ligas de 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida são respectivamente -0,610 V/ECS e -0,315 V/ECS, de tal modo que os valores encontrados são mais negativos do que s valores determinados pela medição dos potenciais em circuito aberto (-0,120 e -0, 350 V/ECS). Este caso é esperado porque a polarização começou a potenciais bem mais negativos do que o potencial de corrosão e, possívelmente foi devido à remoção parcial do filme passivador. A figura 19 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer:

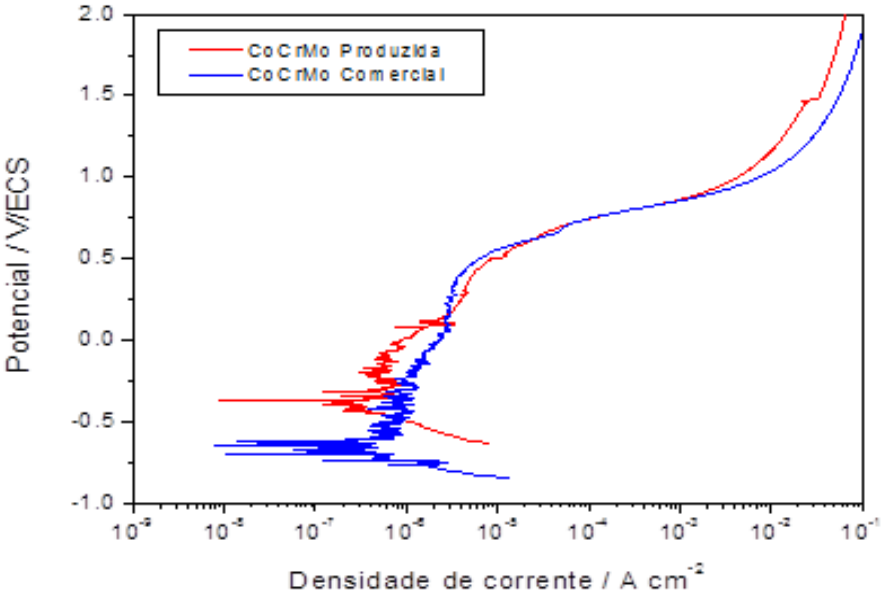


Figura 19 - Curva de polarização potenciodinâmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial em solução de Ringer

A densidade de corrente de corrosão determinada a partir das curvas de polarização potenciodinâmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial pelo método da extrapolação são respectivamente $1{,}9x10^{-7}$ e $1{,}5x10^{-7}$ Acm^{-2}. Estes valores indicam uma alta resistência à corrosão de ambas as ligas em solução de Ringer. No entanto, os valores encontrados de densidade de corrente devem ser considerados com muito cuidado, pois a polarização pode modificar a superfície das ligas e os valores obtidos podem não representar fielmente o comportamento espontâneo dos materiais e suas resistências a corrosão.

Observa-se na curva de polarização potenciodinâmica a corrente de passividade da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida é, aproximadamente $1x10^{-6}$ Acm^{-2} e para a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial a aproximadamente $2{,}4x10^{-6}$ Acm^{-2}.

A forma mais eficaz de observar a resistência à corrosão é utilizar a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão logo após a medição dos potenciais em circuito aberto, visto que esta técnica só perturba o sistema em alguns milivoltz (mV).

A impedância eletroquímica é uma técnica não estacionária que emprega pequenos sinais para perturbar um determinado potencial ou uma determinada corrente aplicada num sistema eletroquímico, pois sinais de pequena amplitude permitem uma análise linear dos resultados que são fornecidos pela curva senoidal. A impedância pode ser definida como a medida de diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação ou a relação entre perturbação do potencial ΔE a resposta em variação de corrente ΔI. A utilidade da impedância eletroquímica está em obter informações sobre as propriedades do sistema, tal como a rugosidade superficial, reatividade de interface, aderência etc.

As curvas de Nyquist e de Bode das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida no potencial de corrosão são apresentados nas Figuras 20 e 21:

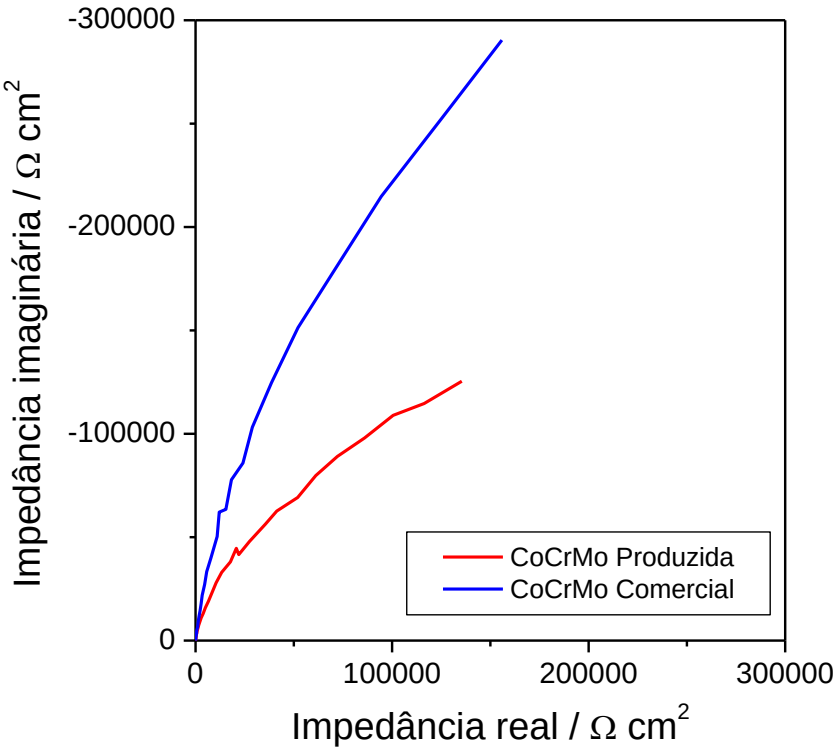


Figura 20 - Curva de Nyquist das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida em solução de Ringer no potencial de corrosão.

A curva de Nyquist (figura 20) apresenta o componente imaginário de impedância (Im) contra o componente real de impedância (Re) possuindo as frequências como parâmetro.

Na figura 20 pode-se verificar que a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial possui maior resistência a corrosão do que a liga produzida, porque com uma impedância real de $100.000\Omega^{-1}cm^{-2}$ temos que o valor da impedância imaginária da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial é maior do que a da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida, ou seja, a liga comercial possui maior resistência a corrosão do que a liga produzida.

O diagrama de Bode (figura 21) apresenta dos dados do logaritmo do módulo de impedância ($\log|Z|$) versus o logaritmo da freqüência (log w) e os valores da diferença de fase (φ) versus o logaritmo da freqüência.

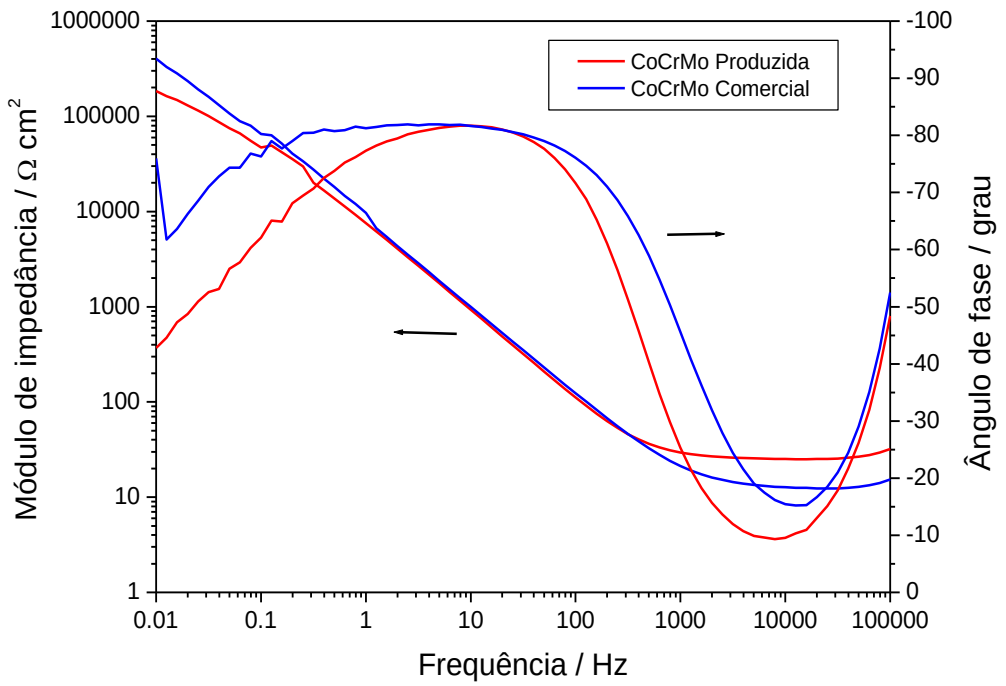


Figura 21 - Curva de Bode das ligas produzida e comercial em solução de Ringer no potencial de corrosão.

O diagrama de Nyquist das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial não apresentam nitidamente a formação dos semi-circulos e a curva de Bode revelam uma relação linear com inclinação próximo a -1 entre o logaritmo módulo de impedância versus o

logaritmo da freqüência e um ângulo de fase próximo de -80° . Outro fato observado na figura 21 (curva de Bode) é quando a freqüência tende a zero o módulo de impedância da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial é aproximadamente 400.000$\Omega^{-1}cm^{-2}$ enquanto o valor módulo de impedância da liga produzida é de 200.000 $\Omega^{-1}cm^{-2}$,isto significa que a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial possui maior resistência a corrosão do que a liga 66Co-28Cr-6Mo produzida.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo

4.4.1 Ensaio de Compressão

A figura 22 e a tabela 12 mostram os resultados dos ensaios de compressão das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida:

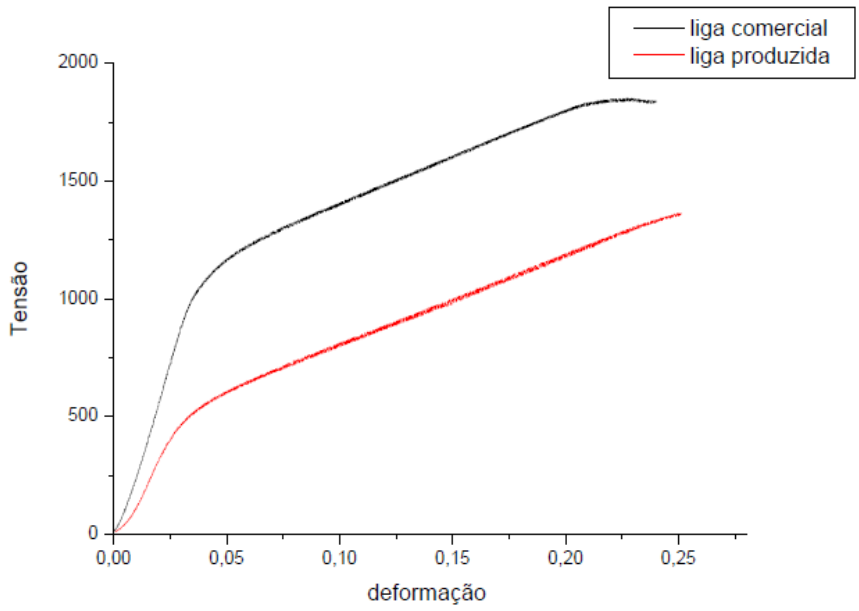


Figura 22 - Curva tensão-deformação de compressão da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial e da liga produzida.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de compressão das ligas comercial e produzida.

Amostras	Limite de escoamento em ensaio de compressão (MPa)
Liga comercial	1.040
Liga produzida (estado bruto de fusão)	550

Como os ensaios mecânicos dependem da sensibilidade do equipamento utilizado, é normal em engenharia definir o limite convencional de escoamento, em que os valores usuais de deformação são de geralmente 0,002 ou 0,2%. A chamada deformação "offset" é encontrada traçando-se uma reta paralela à parte linear (região elástica) da curva tensão-deformação de engenharia. O valor de tensão corresponde à intersecção desta linha com a curva tensão-deformação e é definida como tensão limite de escoamento de 0,2%. O limite convencional de escoamento ($\sigma_{0,2\%}$) é a tensão critica necessária para iniciar a deformação plástica e nos materiais metálicos é aquela em que se iniciam o movimento das primeiras discordâncias ou deslizamento inicial dos planos cristalinos.

A tabela 12 mostra que a tensão de escoamento é de 1.040 MPa para a liga comercial em compressão e de aproximadamente 550 MPa para a liga produzida. Este valor medido da tensão de escoamento da liga produzida é menor do que o valor encontrado para a liga comercial, provavelmente devido à elevada porosidade, o que faz com que a área de seção resistente na liga produzida seja na verdade menor do que a área que está sendo considerada no cálculo da tensão.

4.4.2 Ensaio de Tração

O módulo de elasticidade (E) corresponde à inclinação da curva tensão-deformação na região elástica. O módulo de Young, como também é chamado, é uma medida da rigidez do material, isto é, quanto maior o módulo de elasticidade menor será a deformação elástica

resultante da aplicação de uma determinada força no material. Além disso, considera-se que o módulo de elasticidade é uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química e defeitos (poros e trincas) [48].

A determinação do módulo de elasticidade das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial foi através do ensaio de tração, pois neste caso os corpos de prova permitiram a fixação de extensômetro para calcular a deformação real do corpo de prova. A tabela 13 mostra os resultados do ensaio de tração das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial:

Tabela 13 - Resultados dos ensaios de tração das ligas comercial e produzida.

Amostras	**Módulo de Elasticidade (GPa)**	**Resistência máxima (MPa)**	**Tensão de escoamento (MPa)**
Comercial 1	203,25	1389,00	975,00
Produzida 2	150,98	1284,00	715,00
Produzida 3	165,81	1329,30	785,40
Norma ASTM F1537	210	1000-1300	700-1000

O módulo de elasticidade da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial determinado através do ensaio de tração é, aproximadamente de 203,25 GPa e está muito próximo dos valores encontrados na literatura de 210 GPa. A tensão de escoamento ($\sigma_{0,2\%}$) encontrada para a mesma liga comercial foi em torno de 975 MPa, sendo que este valor está dentro da faixa de tensão de escoamento ($\sigma_{0,2\%}$) para a liga ASTM F1537 indicada na tabela de propriedades mecânicas dos implantes (tabela 4).

Os corpos de prova da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida foram ensaiados após o forjamento a quente realizado na Unicamp e a média dos resultados do módulo de elasticidade da liga produzida foi aproximadamente de 158 GPa, ou seja, o módulo de elasticidade da liga

produzida está abaixo do encontrado para a liga comercial. Assim como a média da tensão de escoamento da liga produzida foi aproximadamente 750 MPa, isto é, a tensão de escoamento da liga produzida também abaixo do valor encontrado para a liga comercial, porém está acima da tensão de escoamento mínima de 700 MPa exigido pela norma[36]. As figuras 23 e 24 mostram a curva tensão - deformação do ensaio de tração para o levantamento da tensão de escoamento ($\sigma_{0,2\%}$) para a liga comercial e produzida.

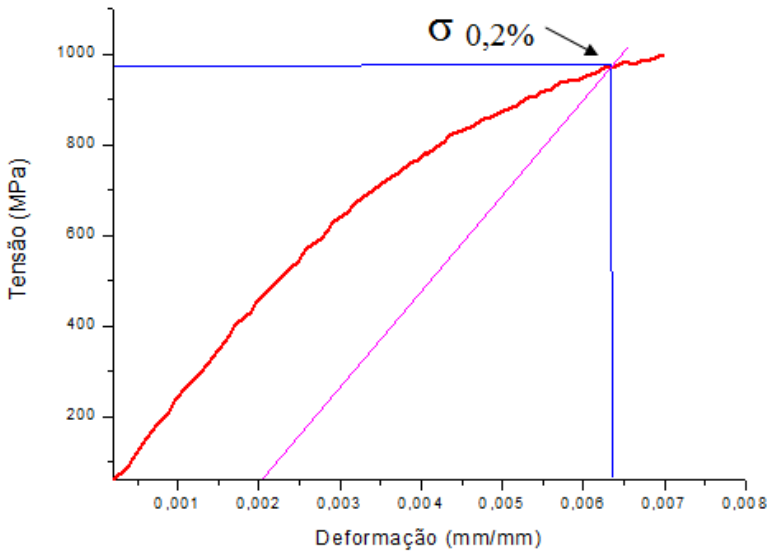


Figura 23 -Resultado do ensaio de tração para levantamento do σe 0,2% para a liga comercial.

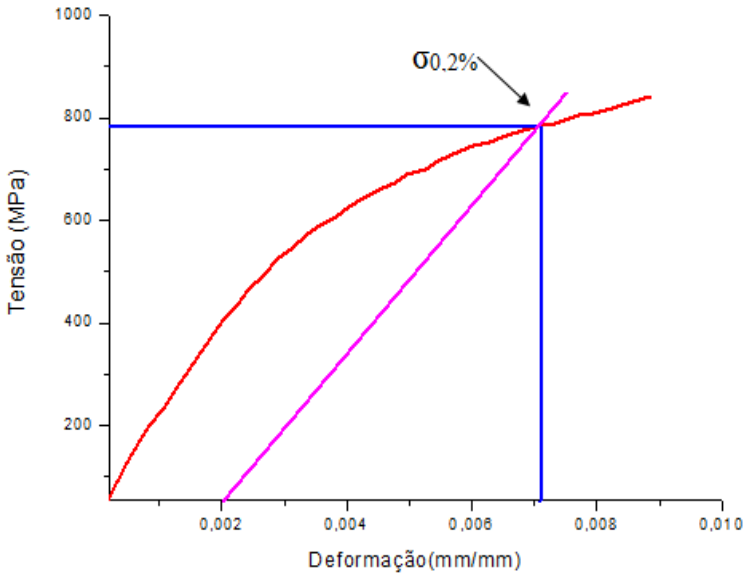


Figura 24 -Resultado do ensaio de tração para levantamento do σe 0,2% para a liga produzida.

O fato do módulo de elasticidade e tensão de escoamento da liga produzida apresentar valores abaixo daqueles encontrados na literatura deve-se provavelmente à elevada porosidade encontrada na liga produzida.

4.4.3 Ensaio de Dureza

A figura 25 mostra os resultados do ensaio de dureza das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida no estado bruto de fusão (A), liga 66Co-28Cr-6Mo comercial (B) e a liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente (C).

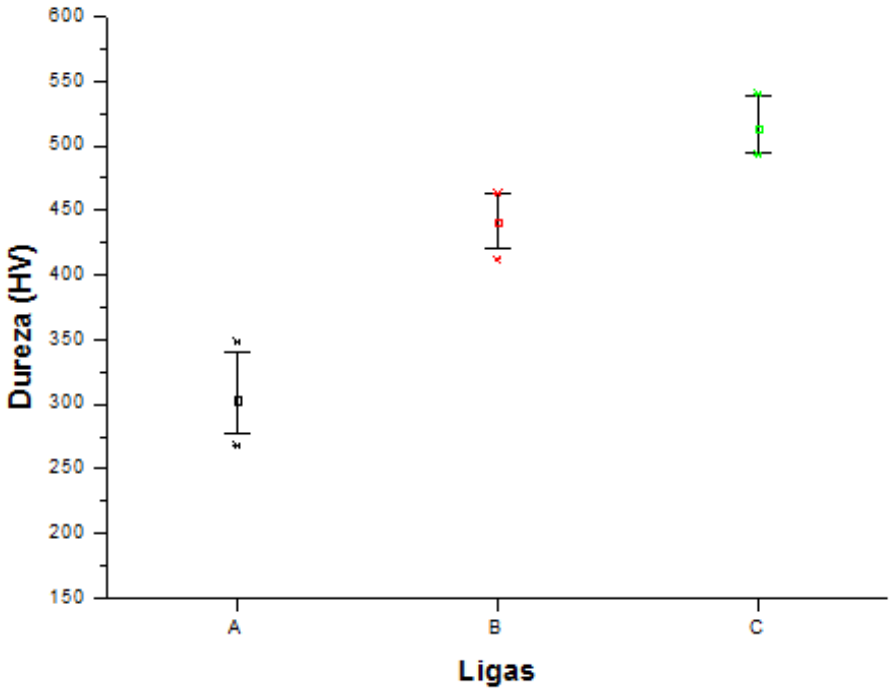


Figura 25 -Resultados de dureza (A) liga produzida antes forjamento a quente (B) Liga comercial (C) liga produzida após o forjamento a quente

O valor médio de dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial (B) é, aproximadamente 436,72±17 HV e é superior a dureza à temperatura ambiente do cobalto puro que está na faixa de 140 a 250 HV . De acordo com a norma ASTM F1537 os componentes forjados, quando

ensaiados de acordo com a norma ASTM E18, devem apresentar uma dureza mínima de 28HRC (285HV).

O valor médio de dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida antes do forjamento a quente sem o tratamento térmico (A) é, aproximadamente 307,58±19 HV. A dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida antes do forjamento a quente (A) é menor do que a dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial, pois esta apresenta grãos mais finos e isto melhora as propriedades mecânicas da liga.

A liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente (C) apresenta um valor média de dureza em torno de 514 ±13 HV, logo esta liga possui dureza muito superior a liga produzida antes do forjamento a quente (A) e a dureza é superior também ao valor mínimo adotado pela norma ASTM F1537, quando ensaiado de acordo com a norma ASTM E18. O aumento da dureza da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida após o forjamento a quente (C) comparada a liga 66Co-28Cr-6Mo antes do forjamento a quente (A) este aumento da dureza deve-se principalmente à diminuição das heterogeneidades das estruturas dos lingotes fundidos advindos da solidificação no forno de fusão a arco voltáico.

4.4.4 Ensaio de dilatometria

Os resultados dos experimentos de dilatometria das amostras das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida mostrados na tabela 14:

Tabela 14 - Tabela de coeficiente de expansão térmica (CET).

Amostra	**CET experimental ($x10^{-6}$ ^{o}C)**	**Temperatura**
66Co-28Cr-6Mo Produzida	13,0	$500^{o}C$
66Co-28Cr-6Mo Comercial	13,3	$500^{o}C$

O coeficiente de expansão térmica (CET) corresponde ao acréscimo das dimensões de um corpo por influência da temperatura. O fenômeno é explicado pela variação das distâncias relativas entre os átomos, associada ao aumento de energia térmica transmitida ao corpo-de-prova. Para nenhuma das ligas estudadas (66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida) observou-se transformações de fases na faixa de temperatura de 25°C a1000^{o}C, o que está de acordo com os resultados de análise térmica diferencial (DTA). Os valores de coeficiente de expansão térmica das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial a 500°C, apresentados na Tabela 14, são próximos entre si e são próximos também dos valores relatados pela literatura de $14.10^{-6o}C^{-1}$[28].

4.5 TESTE DE CITOTOXIDADE DA LIGA 66Co-28Cr-6Mo

Além da necessidade de ter comportamento mecânico adequado com à função que desempenha, os biomateriais devem também ser inertes do ponto de vista químico e biocompatíveis com o organismo. Os materiais metálicos implantados num organismo vivos estão expostos a ação corrosiva do fluido corporal podendo causar efeitos adversos no corpo do paciente ocasionada pela liberação de íons citotóxicos. Desta maneira, este ensaio é realizado para se avaliar o comportamento citotóxico da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial.

A amostra que apresentar a curva de viabilidade celular acima da linha do índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) = 50% de viabilidade celular é considerada não tóxica, como o controle negativo (Ti). A amostra que apresentar a curva de viabilidade celular abaixo ou cruzar a linha do $IC_{50\%}$ é considerada tóxica, como o controle positivo (látex de borracha natural) e o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) é obtido na intersecção da curva com a linha do $IC_{50\%}$. O índice de citotoxicidade é a concentração do extrato do material que causa lesão em 50% da

população celular no ensaio. A figura 26 mostra as curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxicidade das amostras das ligas 66Co-28Cr-6Mo comercial e produzida:

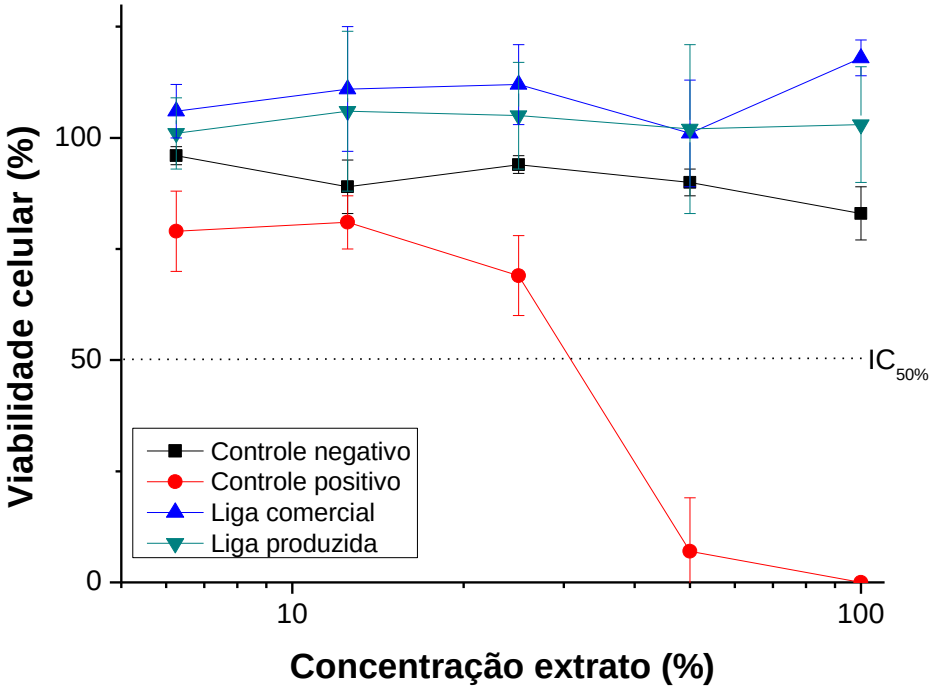


Figura 26 - Curvas de viabilidade celular do ensaio de citotoxidade das amostras comercial e produzida.

O resultado ensaio de citotoxidade realizado nas ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial no IPEN mostraram comportamento semelhante ao controle negativo (placa de Ti), ou seja, não apresentaram efeito tóxico. O controle positivo, látex de borracha natural, comprovadamente tóxico, apresentou $IC_{50\%}$ de 31 que significa que o extrato de látex, na concentração de 31% lesou a metade da população de células no ensaio. De uma forma geral as ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial o resultado do ensaio de citotoxicidade foi satisfatório, pois a viabilidade celular variou pouco em relação diferentes composições de extrato.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial estão dentro do esperado, ou seja, a composição química da liga encontra-se na especificação de baixa concentração de carbono (ASTM F1537 - UNS R31537 – low carbon). Já a liga 66Co-28Cr-6Mo produzida também encontra-se dentro da especificação de baixa concentração carbono (ASTM F1537 - UNS R31537 – low carbon).

A liga 66Co-28Cr-6Mo comercial apresenta uma microestrutura com grãos finos conforme descrito pela literatura. Na análise de difração de raios-X foi detectado a na liga a presença do cobalto com a estrutura cúbica de face centrada (γCo) e o cobalto com estrutura hexagonal compacta (εCo) e, esta é uma estrutura estabilizada pelo molibdênio. Notou-se que na microestrutura da liga 66Co-28Cr-6Mo há presença de maclas, porém não se pode afirmar a origem destes defeitos bidimensionais, pois não se sabe o histórico de processamento da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial.

Com relação à análise metalográfica da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida antes do forjamento a quente observou-se uma grande presença de defeitos volumétricos (porosidade) na liga e mesmo após o forjamento a quente este defeitos continuaram presentes na liga produzida. Porém acredita-se que a porosidade da liga produzida poderia ser diminuída se caso o diâmetro final da liga produzida (8,8 mm) como foi realizado na liga comercial (5 mm), pois seria observado o “caldeamento” dos poros.

Observou-se na prática que forjamento a quente dos lingotes da liga 66Co-28Cr-6Mo produzida deverá ser realizado na temperatura de aproximadamente 1200º C, pois como se observou no diagrama de fase do binário Co-Cr a temperatura de 1000°C está próximo da região rica da fase σ e por esta razão os primeiros forjamentos a quente realizados nesta

temperatura 1000°C não obteve bons resultados, devido ao aparecimento de trincas e fraturas no decorrer do forjamento dos lingotes.

O resultado da análise térmica diferencial (DTA) da liga produzida apresentou um pico endotérmico de transformação de fase a aproximadamente 1000°C conforme verificou-se no diagrama de fase binário do Co-Cr e no resfriamento da liga. O pico exotérmico, em torno de 800°C, deve estar relacionado a formação de uma camada de óxido, porque no resfriamento não se observa um pico endotérmico nesta mesma região, ou seja, este pico não é característico de transformação de fase; mas deve-se realizar mais experimentos com a liga 66Co-28Cr-6Mo e também com a liga binária de Co-Cr para se poder afirmar com exatidão a causa do aparecimento deste pico exotérmico.

Observou-se nos ensaios de tração e dureza que a liga 66Co-28Cr-6Mo comercial apresenta excelentes propriedades mecânicas como, por exemplo, a tensão de escoamento de 975 MPa e dureza de aproximadamente 436,72 HV. O módulo de elasticidade (E) da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial foi de 203 GPa, ou seja, o resultado é muito próximo aos dados obtidos pela literatura.

O resultado do ensaio de tração para a liga produzida está um pouco abaixo da liga comercial como, por exemplo, a média da tensão de escoamento é de 750,2 MPa. A média do módulo de elasticidade da liga produzida é 158,4 GPa é também está muito abaixo da literatura e da liga 66Co-28Cr-6Mo comercial (203 GPa) este fato deve-se principalmente a microestrutura, pois a liga produzida ensaiada mecanicamente não havia sofrido tratamento térmico.

O ensaio eletroquímico realizado nas ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial não houve uma reprodutibilidade satisfatória das curvas experimentais, em particular as curvas de impedância e de polarização. Apesar dos dados experimentais das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial indicam uma alta resistência à corrosão em solução de Ringer. No

entanto, os valores encontrados de densidade de corrente devem ser considerados com muito cuidado, pois a polarização pode modificar a superfície das ligas e os valores obtidos podem não representar fielmente o comportamento espontâneo dos materiais e suas resistências a corrosão.

O ensaio de biocompatibilidade das ligas 66Co-28Cr-6Mo produzida e comercial mostraram comportamento semelhante ao controle negativo (placa de Ti), ou seja, não apresentaram efeito tóxico e podem ser utilizadas em implantes em seres humanos. O controle positivo, látex de borracha natural, comprovadamente tóxico, apresentou $IC_{50\%}$ de 31 que significa que o extrato de látex, na concentração de 31% lesou a metade da população de células no ensaio.

REFERÊNCIAS

1. SOARES, G. A. **Biomateriais**. Rio de Janeiro: UFRJ, v. 1, 2005. 84 p. Fórum de Biotecnologia e Biomateriais.

2. MARTI, A. Cobalt-base used in bone surgery. **International Journal of the Care of the Injured**, 2000.

3. BERTOL, L. S. **Contribuição ao estudo da protipagem rápida, digitalização tridimensional e seleção de materiais no design de implantes personalizados**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2008.

4. YASZEMSKI ET AL, M. J. **BIOMATERIALS IN ORTHOPEDICS**. [S.l.]: Marcel Dekker Inc, 2004.

5. LUTJERING, G.; WILLIAMS, J. C. **Titanium - Engeneering Materials And Processes**. 2 Edição. ed. [S.l.]: Springer- Verlag, 2003.

6. BRUNETTE ET AL., D. **Titanium in medicine:** material science, surface science, engineering, biological responses medical applications. [S.l.]: Springer - Verlag, 2001. 28 p.

7. SANTOS, L. A. **Desevolvimento de fosfato de cálcio refoçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2002.

8. DISEGI, J. A.; KENNEDY, R. L. A. P. R. **Cobalt – base alloys for biomedical application. "ASTM Stock Number SPT1365"**. Chicago: ASTM Internacional, 1999. 225 páginas p. ISBN ISBN 0-8031-2608-5.

9. ASTM INTERNACIONAL. **Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants**. [S.l.]. 2007.

10. SHI, D. **Introduction to Biomaterials**. [S.l.]: World Scientific, 2006. 123 p.

11. ANUSAVICE, K. J. **Phillips - Materiais Dentários**. 11 Edição. ed. [S.l.]: Elsevier, 2005. 800 p. ISBN 8535215328.

12. NOORT, R. V. **Introdução Aos Materiais Dentários**. 2 Edição. ed. [S.l.]: Artmed Editora, 2004. 344 p. ISBN 8536303700.

13. CRAIG R.G., P. J. M. **Materiais dentários restauradores**. [S.l.]: Livraria Santos Editora, 2004.

14. DANGELO, J. G. **Anatomia Humana Básica**. São Paulo: Atheneu, 2002.

15. SOBOTTA, J. **Atlas de Anatomia Humana**. München: Editora Guanabara, 1993.

16. NETTER, F. H. **Atlas de Anatomia Humana**. Porto Alegre: ELSEVIER MEDICINA BRASIL - GRUPO ELSEVIER, 2000.

17. DA SILVA, M. H. P. **Apostila de Biomateriais**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2006.

18. GALO, R. **Efeitos da tribocorrosão em materiais odontológicos metálicos**. São Paulo. 2008.

19. GENTIL, V. **Corrosão**. São Paulo: LTC, 2007.

20. CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering An Introduction**. [S.l.]: [s.n.], 2007.

21. MORAIS, L. S. D.; GUIMARRÃES, G. S.; ELIAS, C. N. Liberação de íons por biomateriais metálicos. **R Dental Press Ortodon Ortop Facial**, p. 48-53, 2007.

22. VARANA, R. **STRUCTURE-PROPERTY INVESTIGATiaN OF Co-Cr-Mo ALLOYS USED IN METAL-METAL TOTAL HIP REPLACEMENTS**. Montreal: Department ofMining and Metallurgical Engineering, 1998.

23. CORDAS, C. M. **Biomateriais: utilização e controlo em meios fisiológicos**. Lisboa. Sem data.

24. BIOLOGICAL evaluation of medical devices. **ISO 10993-1**, 2003.

25. ROGERO, S. O. **Estudo da citotoxidade de elementos de ligas metálicas utilizadas como biomateriais**. São Paulo. 2006.

26. SANTIAGO ET AL, I. Biocompatibilidade em odontologia. **OrtodontiaSPO**, p. 72-74, 2008.

27. PARK, J.; LAKES, R. S. **BIOMATERIALS- AN INTRODUCTION**. 3 Edição. ed. [S.l.]: SPRINGER, 2007.

28. ASTM. **ASM Specialty Handbook:** Nickel, Cobalt, and Their Alloys. USA: ASM, 2000.

29. BALDISSERA, S. C. **Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de ligas Co-Cr-Mo utilizadas em próteses dentárias**. Faculdade de engenharia de Guaratinguetá - UNESP. Guaratinguetá, p. 166. 2007.

30. COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE. PRODUCTION STATISTICS. **COBALT NEWS**, p. 20, 2010.

31. FAROOQ, M. U.; UTA, K.; GELT, N. The role of alfa- to epsolon-Co phase transformation on strain hardening of CoCrMo laser. **Materials Science and Engineering**, Gothenburg, 12 jul. 2006.

32. GOMES, R. J. N. LIGAS DE COBALTO PARA ALTA TEMPERATURA, 2010.

33. WATAHA, J. C. Alloys for prosthodontic restorations. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, 2002. 351-363.

34. DEWIDAR, M. M.; YOON, H.-C.; LIM, J. K. Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review. **METALS AND MATERIALS International**, 2006.

35. DENTAL RESEARCH. Problems in the Use of Metals as Surgical Implants. **JOURNAL OF DENTAL RESEARCH**, Sem data.

36. ASTM INTERNACIONAL. **Standard Specification for Wrought Cobalt-28Chromium- 6Molybdenum Alloys for Surgical**. [S.l.]. 2008.

37. NEVELOS, D. J. **Metal Ion Release from Metal on Metal Hip Replacement Implants Information in Support of Downclassification**. [S.l.]. 2004.

38. NARAYAN, R. **Biomedical Materials**. North Carolina: Springer, 2009. 550 páginas p. University of North Carolina.

39. ROSENTHAL ET AL, R. Phase characterization in as-cast F-75 Co–Cr–Mo–C alloy, jan. 2010.

40. GUPTA, K. P. The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, 2005.

41. MASSALSKI, T. B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. 2. ed. [S.l.]: ASM International, 1990. 3589 p.

42. RIDEOUT ET AL, S. Intermediate Phases in Ternary Alloy Systems of Transition elements. **Phase equilibria**, 191, 1951. 872-876.

43. KILNER ET AL, T. Phase identification and incepien melting and casting Co-Cr surgical implants alloys, 1982.

44. VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Pearson's handbook of cristallografic data for intermetallic phases.** 2 Ed. ed. [S.l.]: ASM International, 1991.

45. KRAUS, W.; NOLZE, G. **PowderCell for Windows (version 2.3)**. Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.

46. ASM INTERNACIONAL. ASTM E8/E8M Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. [S.l.]: [s.n.], 2009. p. 1-27.

47. E384-10, A. Standard Test Methods for Knoop and Vickers Hardness of Materials. [S.l.]: [s.n.], 2010. p. 1-42.

48. DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1981.

49. TSCHAETSCH, H. **Metal Forming Practise**. Berlim: Springer, 2006.

50. SCHMALZ, G.; BINDSLEV, D. A. **Biocompatibility of Dental Materials**. Berlim: springer, 2009.

51. SCHAEFFER, L. **Forjamento:** Introdução ao Processo. Porto Alegre: [s.n.], 2001.

52. REES, D. W. A. **Basic Engineering and Plasticity**. Brunel: Elsevier, 2006.

53. RATNER, B. D. **Biomaterials Science:** an introduction to materials in medicine. 2o Edição. ed. [S.l.]: Elsivier Academic Press, 2004. 879 páginas p.

54. PARK, J. B. **Biomedical Engineering Handbook**. Iowa- USA. 2000.

55. O'BRIEN, W. J. **Dental Materials and Their Selection**. Michigan: Quintessence Publishing, 2002.

56. MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambrigde Press, 2008.

57. LUTZ ET AL, J. Corrosion behaviour of medical CoCr alloy after nitrogen plasma immersion ion implantation. **Elsevier**, 2010.

58. L., Q. **Effect of heat treatments on the microstructure, hardness and wear resistance of the as-cast and forged Cobalt-chromium implant alloys**. Presented at the Symposium on cobalt-based alloys for biomedical application. Norfolk,Virginia, USA.: [s.n.]. 1998.

59. KRASICKA-CYDZIK, E.; OKSIUTA, Z.; DABROWSKI, J. R. Corrosion testing of sintered samples made of the Co-Cr-Mo alloy for surgical applications. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE**, 2005.

60. JESÚS ET AL, F. S. D. Mechanical alloying of biocompatible Co–28Cr–6Mo alloy. **Springer**, 2010.

61. HOSFORD, W. F.; CADDELL, R. M. **Metal Forming Mechanics and Metallurgy**. Cambrigde: Cambrigde Press, 2007.

62. HOSFORD, W. F. **Mechanical Behavior of Materials**. Michigan: Cambrigde Press, 2005.

63. GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.

64. ETORRE ET AL, B. **Conformação Plástica dos Metais**. Campinas: Unicamp, 1997.

65. CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica**. São Paulo: McGraw Hill, 1986.

66. BRAEMER, W. Biocompatibility of Dental Alloys. **ADVANCED ENGINEERING MATERIALS**, 2001.

67. ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. [S.l.]: Cengage Learning, 2008.

68. AFONSO, A. D. S. **Interacção entre Biomateriais e Tecido Ósseo**. Porto. 1998.

69. SHULER. **Metal Forming Handbook**. [S.l.]: Springer, 1998.

70. ASM INTERNACIONAL. ASTM F75 CoCr Alloy. In: INTERNACIONAL, A. **ASTM F75 CoCr Alloy**. [S.l.]: ASTM INTERNACIONAL.

71. ASM INTERNACIONAL. **ASM HANDBOOK:** Properties and Selection Non ferrous Alloys. [S.l.]: ASM INTERNACIONAL, 1990.

72. ASM INTERNACIONAL. **ASM HANDBOOK:** Metallography and Microstructures. [S.l.]: ASM INTERNACIONAL, 2004.

73. ASM INTERNACIONAL. **ASM HANDBOOK:** Heat Treating. [S.l.]: ASM INTERNACIONAL, 1991.

74. ASM INTERNACIONAL. **ASM HANDBOOK:** Forming and Forging. [S.l.]: ASM INTERNACIONAL, 1988.

75. ASM INTERNACIONAL. **ASM HANDBOOK:** Alloy Phase Diagrams. [S.l.]: ASM INTERNACIONAL, 1992.

76. BATH, S. V. **BIOMATERIALS**. 1 EDIÇÃO. ed. NOVA DHELI: [s.n.], 2002. 181 p.

77. LEYENS, C.; MANFRED, P. **Titanium and Titanium alloys:** fundamentals and applications. 1 Edição. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2003.

78. BROWN, S. A.; LEMONS, J. E. **Medical applications of titanium and its alloys:** the materials and biological issues. Phoenix: ASTM. 1996. p. Proceedings of symposium held in 1994 in Phoenix.

79. FENILLI, C. P. **AVALIAÇÃO DE FORJAMENTO A QUENTE, A MORNO E A FRIO**. Universidade do Extremo Sul Catarinense. Florianopolis. Sem data.

80. LIMA, V. T. **Forjamento**. Universidade de Rio Verde. Rio Verde, p. 10. 2006.

81. WONG, J. Y.; BRONZINHO, J. D. **BIOMATERIALS**. 1 Edição. ed. [S.l.]: LLC, 2007.

82. SUJATA, V. B.. **Biomaterials**. 1º Edição. ed. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 2002. 250 páginas p.

83. SHRIVASTAVA, S. **Medical Device Materials**. [S.l.]: ASTM Internacional, 2004. 533 páginas p.