

SINTERIZAÇÃO DE BLOCOS METÁLICOS DE CoCrMo UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE PRÓTESES DENTÁRIAS POR PROTOTIPAGEM CAD/CAM

Santos, C.(1); Freitas, B.X.(2); Nunes, C.A.(2);

(1) UERJ-FAT; (2) USP-EEL

bxfreitas@usp.br

(1) Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Faculdade de Tecnologia - Rodovia
Presidente Dutra, Km 298, s/n - Pólo Industrial, Resende - RJ, CEP:27537-000;

(2) Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena, Polo urbo industrial, s/n,
Mondezir, Lorena - SP, CEP 12600-000

RESUMO

Blocos metálicos obtidos por metalurgia do pó são uma alternativa para prototipagem de peças personalizadas por fresagem CAD/CAM. Após a fresagem, essas peças são sinterizadas visando consolidação das partículas, adequando as propriedades físicas e mecânicas às aplicações finais. Neste trabalho, foi estudado a sinterabilidade de bloco comercial de CoCrMo. O material foi submetido à análise química por FRX. Testes de dilatométrica foram realizados buscando identificar a temperatura inicial de retração. Os compactos foram analisados por MEV e DRX em diferentes estágios da sinterização. Densidade relativa foi avaliada utilizando princípio de Arquimedes. Análise química apresenta resultado dentro da faixa estabelecida pela ASTM 1537-11. Os difratogramas mostram a presença das fases γ Co(CFC) e ϵ Co(HC). Os resultados da dilatométrica indicam que a taxa de retração máxima ocorre em 1150°C. Os aspectos microestruturais permitiram identificar a formação de pescoços, isolamento, esferoidização e redução dos poros associando aos estágios de sinterização no estado sólido.

Palavras-chave: sinterização, sistema CoCrMo, dilatométrica, caracterizações

INTRODUÇÃO

Ligas à base de CoCrMo são indicadas como biomateriais para a confecção de implantes cirúrgicos e infraestruturas em próteses dentárias devido a biocompatibilidade, boa combinação entre resistência mecânica, ao desgaste, a corrosão^(1,2). A combinação entre os óxidos dos elementos químicos promove a formação espontânea de um fino filme passivador que confere a resistência à corrosão, enquanto a presença do molibdênio promove um aumento da resistência mecânica^(3,4).

Blocos metálicos para fresagem CAD/CAM fabricados por metalurgia do pó são uma alternativa para prototipagem de peças personalizadas, uma vez que estes, quando comparados aos blocos comercializados na condição maciça, apresentam vantagens em relação ao custo da aquisição e manutenção em relação aos equipamentos envolvidos no processo de produção. A fabricação destes blocos por metalurgia do pó são realizadas de forma análoga aquela aplicada na fabricação de blocos pré-sinterizados de zircônia. Após a fresagem, as peças são sinterizadas visando consolidação das partículas e adequação das suas propriedades físicas e mecânicas às aplicações finais⁽⁵⁻⁷⁾.

A sinterização de blocos de CoCrMo é regida pela sinterização no estado sólido, visto que não há formação de fase líquida. O processo de densificação e obtenção das propriedades mecânicas desejadas é o resultado da ativação de diferentes mecanismos de transporte de massa, durante as etapas da sinterização. Mecanismos de transporte de massa possuem como força motriz a diferença de potencial químico entre as interfaces, que proporcionam o fluxo difusional de átomos e lacunas, promovendo a redução da energia livre do sistema^(8,9).

Os aspectos microestruturais característicos das ligas à base CoCrMo produzidas por metalurgia do pó proporcionam vantagens em relação a ligas fundidas. A fina distribuição dos grãos contribui para uma melhora na homogeneidade química, resistência mecânica, corrosão e ductilidade⁽¹⁰⁻¹²⁾. O controle da porosidade em implantes cirúrgicos possibilita uma melhora no crescimento do tecido ósseo, além da combinação com outros materiais formando compósitos, melhorando a biofuncionabilidade das ligas⁽¹⁾. Nas infraestruturas de próteses dentárias a porosidade influencia na união micromecânica entre a cerâmica de cobertura e o metal.

As ligas de CoCrMo com faixa de composição química estabelecida pela ASTM 1537-11 apresentam a transformação polimórfica das fases $\gamma\text{Co}(\text{CFC}) \leftrightarrow \epsilon\text{Co}(\text{HC})$ em temperaturas próximas a $\sim 855^\circ\text{C}$ ⁽¹³⁾. No entanto, esta transformação tem cinética lenta, assim em ligas produzidas por metalurgia do pó o resultado é uma fração das fases γCo e ϵCo presentes na temperatura ambiente em uma condição metaestável⁽¹⁴⁾. Os mecanismos da transformação variam de acordo com as condições de tratamento aplicadas, podendo ocorrer em tratamentos isotérmicos⁽¹⁵⁾. A transformação pode ser induzida por tensão, similar a que acontece nos aços

TRIP⁽¹⁶⁾. E pode ocorrer de forma atérmica, sendo então a transformação $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$ considerada uma transformação martensítica⁽¹²⁾.

O objetivo deste trabalho é avaliar a sinterização no estado sólido de blocos à base de CoCrMo, identificando os aspectos microestruturais característicos deste processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram blocos metálicos de CoCrMo com espessura de 10mm, comercializado para confecção de próteses fixas ou móveis via usinagem CAD/CAM no sistema de fresagem Ceramill®, Amannirrbach (Alemanha).

Análise química de amostras foram obtidas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), utilizando equipamento da marca PANalytical do modelo Axios advaced. Para a análise, utilizou-se de pós fragmentados do bloco, estes foram peneirados em peneira de 100 mesh (149 μm).

Ensaio de dilatometria foram realizados para se obter o comportamento da retração da liga estudada, identificando a temperatura que se inicia a retração e a taxa máxima de retração. Utilizou-se dilatômetro da marca Linseis, modelo L75 Platinum Séries. Os parâmetros do ensaio foram: taxa de aquecimento de 5°C/min; patamar na temperatura de 1200°C durante duas horas; resfriamento ao ar e utilizou-se fluxo de argônio como atmosfera protetora durante todo o ciclo.

Os tratamentos térmicos de sinterização foram realizados em forno tubular da marca Lindberg, modelo Tube Furnace. Para prevenir a oxidação das amostras, as mesmas foram colocadas em cápsulas de quartzo sob vácuo. As temperaturas de sinterização foram 800, 1000 e 1200°C durante 15 minutos, uma hora e quatro horas. O resfriamento foi realizado ao ar.

A densidade relativa foi avaliada utilizando princípio de Arquimedes, os experimentos foram realizados de acordo com a norma ASTM B962-14. Dados do fabricante informam que o valor da massa específica do material estudado é 7,9g/cm³.

Para identificar os aspectos microestruturais utilizou-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detecção de elétrons retroespalhados (ERE), equipamento da marca HITACHI, modelo TM 3000. Os ensaios de difratometria de raios X foram realizados em equipamento Shimadzu XRD-6000, os parâmetros utilizados foram:

tubo de molibdênio ($Mo_{K\alpha 1} = 0,709\text{\AA}$); tensão 40kV; corrente 30mA; passo angular de 0,05°; tempo de contagem de 3 segundos; angulo (2θ) variando de 18 a 70°.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tab. 1 apresenta os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. A liga encontra-se dentro da faixa de composição química estabelecida pela norma ASTM 1537-11, considerada isenta de níquel, gálio e cádmio, elementos que são alergênicos.

Tab. 1 - Composição química de amostra pré-sinterizada de CoCrMo por fluorescência de raios X (%massa).

Elemento	(%massa)	ASTM 1537-11	
		MIN.	MAX.
Co	64,30	Balanço	
Cr	28,44	26,0	30,0
Mo	5,56	5,0	7,0
Mn	0,88	-	1,0
Si	0,31	-	1,0
P	0,18	-	-
Fe	0,17	-	0,75
Ca	0,12	-	-
Al	0,03	-	-
Total	100%		

As micrografias do material na condição pré-sinterizada mostram que as partículas apresentam formato esférico e possuem diâmetros variados (Fig. 1). As partículas com diâmetros menores se alojam nos interstícios das partículas maiores, elevando o grau de empacotamento do compacto.

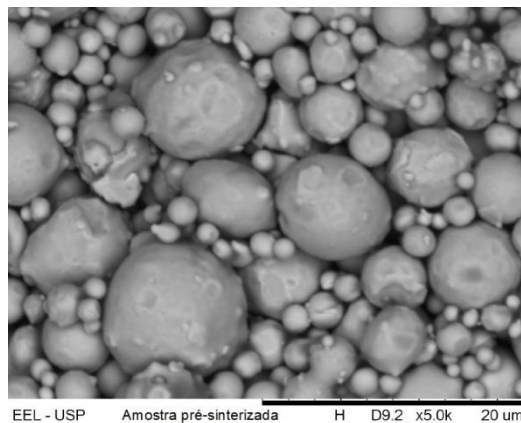


Fig. 1 – Micrografias (MEV/ERE) de CoCrMo. Amostra como recebida. Ampliação de 5000x.

Portanto, as partículas estavam somente em contato uma com as outras, sem a formação de pescoços, sugerindo que caso o fabricante tenha realizado a pré-sinterização, este processo não alterou o formato das partículas.

A Fig. 2 apresenta os resultados de difração de raios X e densidade relativa. O material se apresentou monofásico, com a fase $\gamma\text{Co}(\text{CFC})$ (Fig. 2A). A combinação das partículas com formato esférico e fase de alta temperatura presente na temperatura ambiente em uma condição metaestável⁽¹³⁾, sugerem a utilização de pós atomizados da liga fundida para a fabricação do bloco.

Os compactos após a sinterização apresentaram frações das fases $\gamma\text{Co}(\text{CFC})$ e $\epsilon\text{Co}(\text{HC})$ evidenciando a transformação martensítica $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$ ⁽¹²⁾. Como a cinética da transformação é lenta⁽¹⁴⁾, sugere que a transformação tenha ocorrido de forma atérmica pelo resfriamento ao ar imposto durante a sinterização.

A Fig. 2B apresenta os resultados de densidade relativa das amostras sinterizadas. Os resultados indicam que o aumento da temperatura intensifica o grau de densificação do material, indicando que o fator tempo tem maior influencia em temperaturas de sinterização mais elevadas.

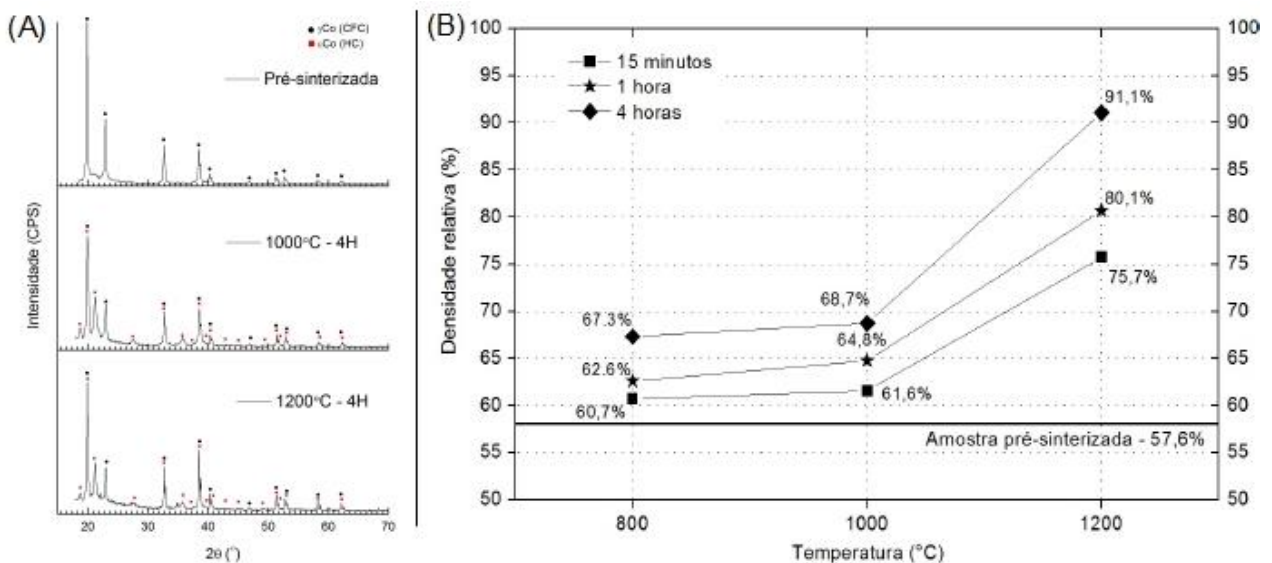


Fig. 2 – (A) Difrátogramas de raios X da amostra de CoCrMo como recebida; 1000°C – 4 horas; 1200°C – 4 horas; (B) Densidade relativa das amostras sinterizadas.

A Fig. 3 apresenta os resultados de dilatometria. Estes apontam que a retração do material se iniciou em temperaturas próximas a 850°C, indicando a ativação de mecanismos de transporte de massa que atuam pelo contorno de grão e difusão pelo volume⁽⁸⁾, proporcionando assim a densificação do material. Na temperatura de

1150°C foi encontrada a taxa máxima de retração linear com aproximadamente 5,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ de retração, evidenciando a alta sinterabilidade do bloco.

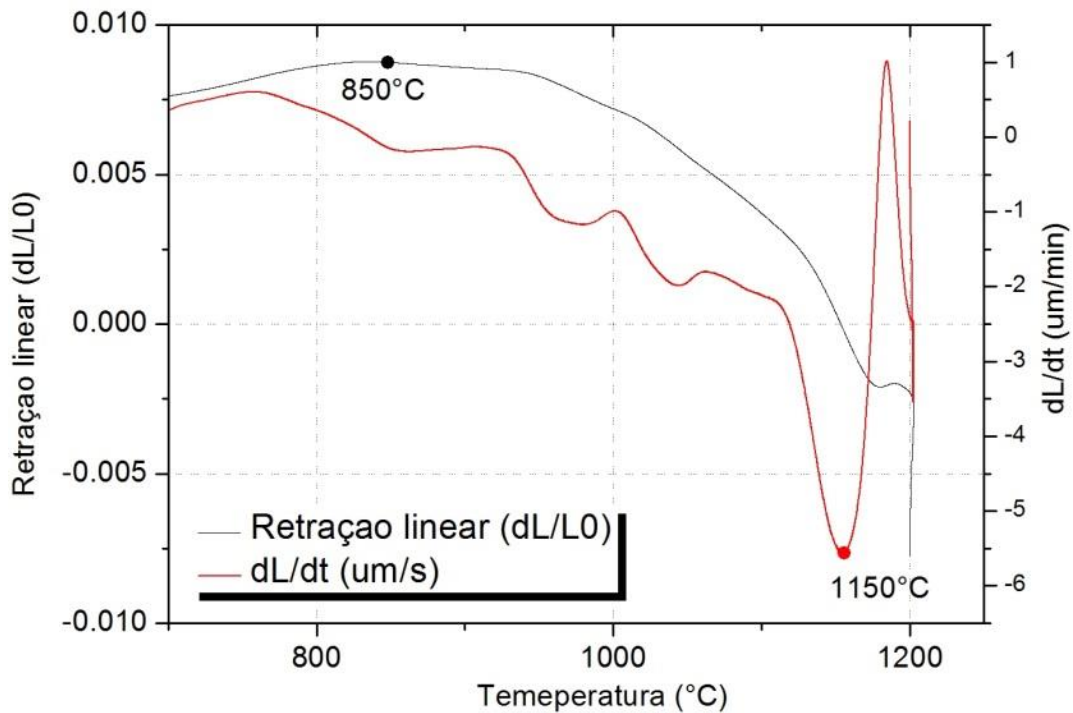


Fig. 3 – Curvas de dilatométrico obtidas em blocos pré-sinterizados de CoCrMo.

A Fig. 4 (A, B e C) apresenta micrografias obtidas por MEV/ERE da superfície de fratura das amostras. Estas apresentam a evolução dos estágios de sinterização no estado sólido⁽⁸⁾. Na Fig. 4A observou o aumento da região de contato entre as partículas, formação dos primeiros pescoços e a manutenção do formato esférico das partículas, sugerindo um estágio inicial da sinterização no estado sólido.

Na Fig. 4B ficou evidenciado a formação dos contornos de grão, a eliminação da porosidade aberta, o crescimento dos pescoços, a perda do formato esférico das partículas através do coalescimento das partículas menores e o processo de esferoidização dos poros. Características estas presentes em um estágio intermediário de sinterização.

Na Fig. 4C a porosidade era esférica e observou a redução da porosidade residual, indicando um estágio final de sinterização.

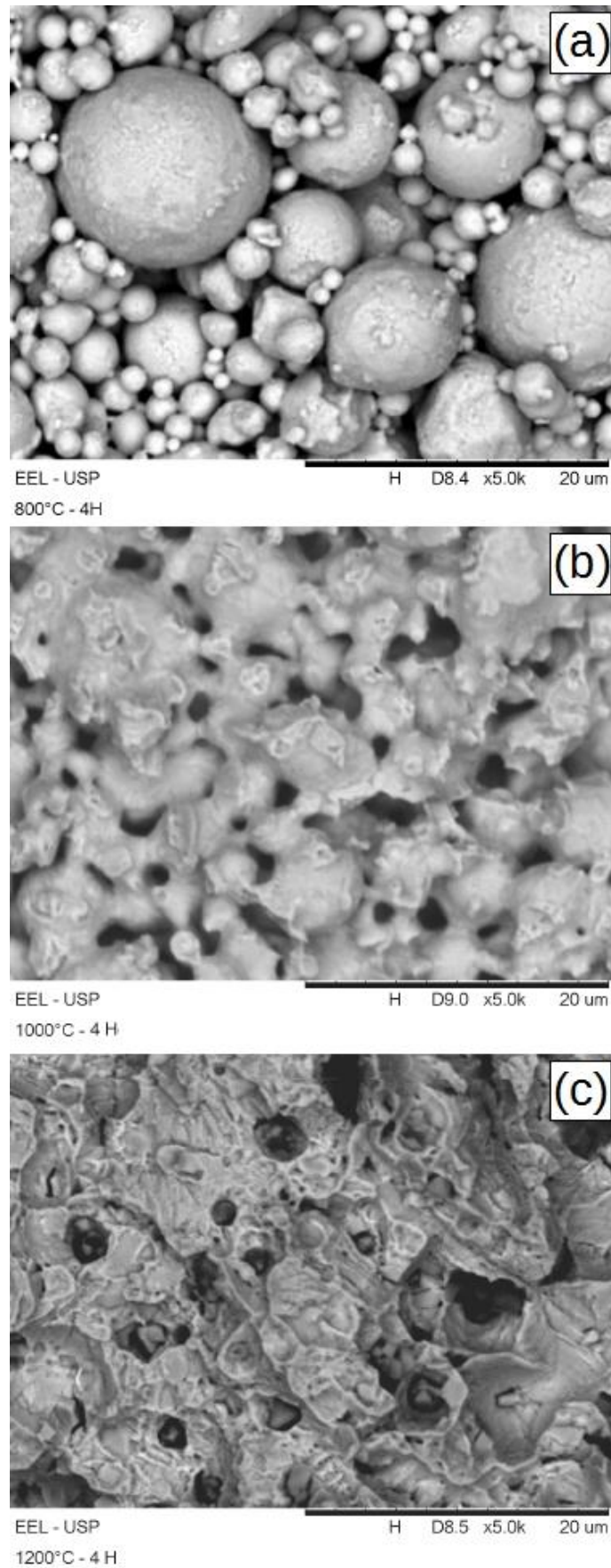


Fig. 4 – Micrografias (MEV/ERE) de CoCrMo; (A) 800°C – 4horas; (B)1000°C – 4horas; (C)1200°C – 4 horas. Ampliação de 5000x.

CONCLUSÕES

O material estudado apresentava partículas de formato esférico, possuindo diâmetros variados, indicando uma possível utilização de pós atomizados da liga fundida para a fabricação do bloco pré-sinterizado. Os difratogramas sugerem que a transformação martensítica $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$ aconteceu durante o resfriamento do tratamento térmico. Os resultados de dilatométrica mostram à alta sinterabilidade do bloco e indica a faixa de temperatura, na qual, os mecanismos de sinterização foram ativados. Além, da taxa máxima de retração obtida. Os aspectos microestruturais permitiram identificar a formação de pescoços, isolamento, esferoidização e redução dos poros e associar as amostras aos estágios de sinterização no estado sólido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa de mestrado concedida a Bruno Xavier Freitas, e ao CNPq pelas bolsas de produtividade concedidas a Carlos Ângelo Nunes e Claudinei dos Santos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dewidar, M. M., Yoon, H.-C. & Lim, J. K. Mechanical properties of metals for biomedical applications using powder metallurgy process: A review. **Met. Mater. Int.** **12**, 193–206, 2006.
2. Balagna, C., Spriano, S. & Faga, M. G. Characterization of Co-Cr-Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance. **Mater. Sci. Eng. C** **32**, 1868–1877, 2012.
3. Bettini, E., Eriksson, T., Bostrom, M., Leygraf, C. & Pan, J. Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies. **Electrochim. Acta** **56**, 9413–9419, 2011.
4. Henriques, B. *et al.* Mechanical properties of hot pressed CoCrMo alloy compacts for biomedical applications. **Mater. Des.** **83**, 829–834, 2015.
5. Stawarczyk, B. *et al.* A Novel CAD / CAM Base Metal Compared to Conventional CoCrMo Alloys: An in-vitro Study of the Long-term Metal-ceramic Bond Strength. **Oral Heal. Dent Manag** **23**, 446–452, 2014.
6. Park, J.-K., Kim, H.-Y., Kim, W.-C. & Kim, J.-H. Evaluation of the fit of metal ceramic restorations fabricated with a pre-sintered soft alloy. **J. Prosthet. Dent.** **1–7**, 2016.
7. Krug, K. P., Knauber, A. W. & Nothdurft, F. P. Fracture behavior of metal-ceramic fixed dental prostheses with frameworks from cast or a newly developed sintered

cobalt-chromium alloy. ***Clin. Oral Investig.* 401–411, 2014.**

8. German, R. M. ***Sintering theory and practice.*** Jhon Wiley & Sons, 1996.

9. Upadhyaya, A. & Upadhyaya, G. S. ***Powder Metallurgy - Science, Technology and Materials.*** Universities Press-IIM, 2011.

10. Rodrigues, W. C., Broilo, L. R., Schaeffer, L., Knornschild, G. & Espinoza, F. R. M. Powder metallurgical processing of Co-28%Cr-6%Mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties. ***Powder Technol.* 206, 233–238, 2011.**

11. Dourandish, M., Godlinski, D., Simchi, A. & Firouzdor, V. Sintering of biocompatible P/M Co-Cr-Mo alloy (F-75) for fabrication of porosity-graded composite structures. ***Mater. Sci. Eng. A* 472, 338–346, 2008.**

12. Song, C., Park, H., Seong, H. & López, H. F. Development of athermal ϵ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders. ***Acta Biomaterialia*, 2, 685–691, 2006.**

13. Gupta, K. P. The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System. ***J. Phase Equilibria Diffus.* 26, 87–92, 2005.**

14. Dahn, N. C., Morphy, D. & Rajan, K. Kinetics of the martensitic f.c.c. \leftrightarrow h.c.p. transformation in CoCrMo alloy powders. ***Acta Metall.* 32, 1317–1322, 1984.**

15. Saldívar García, a. D. J., Medrano, a. M. & Rodríguez, a. S. Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy. ***Metall. Mater. Trans. A* 30, 1177–1184, 1999.**

16. Huang, P. & Lopez, H. F. Strain induced ϵ -martensite in a Co – Cr – Mo alloy : grain size effects. ***Mater. Lett.* 39, 244–248, 1999.**

SINTERING OF CoCrMo METAL BLOCK USED TO PROTOTYPING DENTAL PROSTHESIS BY CAD/CAM

ABSTRACT

Metal blocks obtained by powder metallurgy are a good alternative for prototyping custom parts for CAD/CAM milling. After milling, these parts are sintered for consolidation of the particles, adjusting the physical and mechanical properties for final applications. In this work, was studied the sintering process of pre-sintered commercial block CoCrMo. The material was subjected to chemical analysis by XRF. Dilatometry tests were conducted to identify the initial temperature of retraction. The compacts were analyzed by XRD and SEM at different stages of sintering. Relative density was evaluated using the principle of Archimedes. Chemical analysis shows results within the range established by ASTM 1537-11. The XRD patterns show the presence of phases γ Co (FCC) and ϵ Co (HCP). The results of the dilatometry suggest maximum shrinkage rate occurs at 1150 ° C. The microstructural features enabled to identify the formation of necks, isolation, spheroidizing and reduction of pores associating the solid stage sintering.

Keywords: sintering, CoCrMo system, dilatometry, characterizations