

MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE LIGAS ODONTOLÓGICAS À BASE DE Co-Cr-Mo¹

Alexandre Fernandes Habibe²
Claudinei dos Santos³
Jefferson Fabrício Cardoso Lins⁴
Bruno Galvão Simba⁵
Isaac Vinicius Suhett⁶
Paula Cipriano da Silva⁷

Resumo

Ligas metálicas à base de Co-Cr-Mo são amplamente difundidas na odontologia devido as suas características de resistência à corrosão, biocompatibilidade e resistência mecânica. O processo usual de fabricação de infraestrutura de próteses dentárias metálicas se baseia na fundição dessas ligas em molde de gesso que reproduzem as características do dente do paciente, personificando a prótese criada. Nos recentes anos, a técnica de prototipagem de próteses por sinterização a laser seletiva, vem sendo identificada como uma alternativa ao processo de fundição com vantagens relacionadas a precisão das próteses confeccionadas além de redução no tempo de fabricação. A matéria-prima base pra fabricação de estruturas de próteses por sinterização a laser é o pó metálico quimicamente similar às ligas propostas. Neste trabalho pós metálicos com potencial de uso na técnica de sinterização a laser, foram desenvolvidos, utilizando moagem de alta energia. Partículas grosseiras de Co-Cr-Mo foram submetidas à moagem, em diferentes tempos que variaram entre 15 e 120 minutos. Os sistemas de partículas obtidos foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os difratogramas indicam a presença das fases Co, com redução contínua de cristalinidade com aumento do tempo de moagem. A morfologia indica redução do tamanho de partícula com o tempo. O nível de fragilidade desta liga permite criar pós finos em função do tempo de moagem utilizado, porém, há um limite de redução, onde além deste, há deformação plástica.

Palavras-chave: Moagem de alta energia; Ligas odontológicas Co-Cr-Mo; Caracterizações.

HIGH ENERGY BALL MILLING OF DENTAL ALLOYS BASED ON Co-Cr-Mo

Abstract

Alloys Metal on Co-Cr-Mo are widely distributed in dentistry due to its characteristics of corrosion resistance, biocompatibility and mechanical strength. The usual process of manufacturing infrastructure dentures metal casting is based on these alloys in the cast that reproduce the characteristics of the patient's tooth, personifying the prosthesis created. In recent years, the prototyping technique prosthesis by selective laser sintering, has been identified as an alternative to the casting process advantages associated with the accuracy of prosthesis produced besides the reduction in manufacturing time. The raw material base for fabrication of prostheses by laser sintering the metal powder is chemically similar to the alloys proposed. In this work, metal powders with potential use in laser sintering technique were developed using high energy milling. Coarse particles of Co-Cr-Mo were subjected to grinding; at different times ranging between 15 and 120 minutes. Particle systems were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The diffractograms indicate the presence of the phases Co, remains with reduced crystallinity with increasing milling time. The morphology indicates a reduction in particle size with time. The degree of brittleness of this alloy allows to create fine powders as a function of milling time is used, however, there is a limit to reduction, where besides this, there is plastic deformation.

Keywords: High-energy milling; Dental alloys Co-Cr-Mo; Characterizations.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Aluno de doutorado - Universidade Federal Fluminense – UFF. Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Engenheiro metalúrgico. Professor Mestre em Matérias - Faculdade de Tecnologia -FAT , Universidade do Estado Rio de Janeiro – UERJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴ Engenheiro químico. Professor Mestre em matérias - UFF. Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁵ Engenheiro de materiais. Pesquisador Mestre em Materiais - Centro Universitário de Volta Redonda, UNIFOA. Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁶ Aluno de mestrado em Materiais. UNIFOA. Volta Redonda, RJ, Brasil.

⁷ Aluna Iniciação Científica UNIFOA. Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Uma revolução no campo de desenvolvimento de próteses e implantes está ocorrendo com a utilização de processos de fabricação por prototipagem rápida utilizando sistemas de digitalização de imagens.⁽¹⁾ Dentre os sistemas de prototipagem rápidas mais populares estão os sistemas CAD/CAM, nos quais um modelo é digitalizado através de escaneamento em 3D, e um software simula as formas, e informa a um sistema de fresagem, que então, realiza a usinagem dos componentes.⁽²⁾ No Brasil, a partir de 2005, dezenas de sistemas de usinagem utilizando sistemas CAD/CAM foram comercializados no ramo da odontologia, atingindo em 2011 mais de 90 centros de usinagem no Brasil. Nesse tipo de técnica há uma perda considerável de material (cerca de 30%) além de excessivo consumo de ferramentas de usinagem. Além disso, não oferece possibilidade de produção de formas internas mais complexas (como reduções de diâmetro de furo, por exemplo) devido à dificuldade de avanço das ferramentas de usinagem nessas regiões.

A técnica de sinterização a laser seletiva (laser sintering) é uma técnica revolucionária, onde os componentes desenvolvidos em softwares 3D são fabricados através de deposição em camadas finas de pós com simultânea sinterização *in situ*, permitindo a fabricação de qualquer formato, com precisão em escala micrométrica. A velocidade de fabricação é compatível com a rota de fabricação por CAD/CAM, porém tem como principais vantagens, a precisão dimensional, a possibilidade das mais diversas geometrias, não utilização de ferramentas de usinagem e principalmente a eliminação de perdas com matérias-primas, pois a matéria-prima é integralmente convertida no produto final. Como maior problema, está a falta de empresas que desenvolvem a matéria-prima, com isso o fabricante das máquinas determinam o preço final da matéria-prima e tornam o produto pouco competitivo em relação aos produtos fundidos ou usinados por CAD/CAM.

O processo de “moagem de alta energia”, ou *high energy ball milling* (MA) consiste inicialmente em misturar os pós nas proporções corretas pretendidas, e em seguida carregar o pó misturado no meio de moagem (geralmente esferas de aço, metais duros ou materiais cerâmicos). Esta mistura então é moída, fragmentada, ao longo de um tempo desejado até que atinja um “estado constante”, ou seja, até quando a composição de cada partícula do pó atinja aquela usada quando os elementos estavam “cruamente” misturados nas proporções corretas no início da moagem. O pó moído é, então, consolidado na geometria desejada e tratado termicamente para que se obtenha uma microestrutura de interesse e propriedades adequadas. Assim sendo, basicamente os componentes mais importantes em um processo de MA são: os materiais iniciais, o moinho utilizado, e as variáveis do processo.⁽³⁾

Os materiais iniciais utilizados para a MA são, na maioria, pós de alta pureza comercialmente disponíveis, que têm tamanhos de partícula amplos, na escala de 1-200 μ m. Esses pós podem ser chamados também de “pós de partida”. O tamanho inicial de partícula do pó de partida não é muito crítico, sendo considerada exigência elementar que esse pó seja menor do que o tamanho das esferas de moagem. Isto porque o tamanho de partícula do pó diminui exponencialmente com o tempo e alcança um tamanho de poucos micrometros, logo nos primeiros minutos de moagem.

Atualmente na MA, a carga dos pós metálicos, constitui ao menos 15% volume de um pó compressível, deformável e dúctil do metal que agirá como um “anfitrião” ou uma “pasta”.⁽³⁾ Entretanto, nos últimos anos, misturas de materiais inteiramente

frágeis vêm sendo estudadas e os materiais obtiveram sucesso, tendo como resultado a formação de diversas ligas de interesse.⁽⁴⁾ Assim, a exigência de ter um pó metálico dúctil durante a moagem não é mais necessária. Misturas dos pós, dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil podem ser moídas para produzir novas ligas. Além disso, a moagem de alta energia utilizando meio líquido já apresentou prósperos resultados em trabalhos anteriores.⁽⁵⁾

A formação de uma fase amorfa por moagem mecânica (MM) ocorre por um mecanismo diferente do que durante a MA. O aumento da energia livre da fase cristalina pela introdução de defeitos tais como a desordem química aleatória ou o aumento da área do contorno de grão que leva à formação de uma estrutura nanocristalina, são consideradas responsáveis pela amorfização durante a MM. O que ocorre é que a MM é utilizada para a redução dos tamanhos de partículas ou para outras transformações que envolvam o mesmo material, sem mistura. Já na MA o objetivo é que aconteça a transferência de massa de pós misturados até que se atinja uma certa homogeneidade.

A moagem de alta energia é um processo complexo e envolve a otimização de um número de variáveis para conseguir a fase e/ou a microestrutura desejadas do produto. Alguns dos parâmetros importantes que têm efeito na constituição final do pó são: formato de material do tipo de moinho, recipiente de moagem, velocidade de moagem, tempo de moagem, tipo, tamanho, e distribuição dos tamanhos de partículas no meio de moagem, relação em massa entre as esferas e o pó, vazios entre as esferas e o pó, atmosfera de moagem, temperatura de moagem.

Todas estas variáveis de processo não são completamente independentes. Por exemplo, o melhor tempo de moagem depende do tipo de moinho, do tamanho do meio de moagem, da temperatura de moagem, da relação esfera-pó, etc. Mesmo assim, serão apresentadas nas próximas seções cada variável do processo que são consideradas importantes para o entendimento do fenômeno da moagem.

1.1 Mecanismos de Amorfização

Os mecanismos de amorfização por MA e/ou por MM não estão totalmente estabelecidos e claramente compreendidos. Alguns trabalhos^(6,7) propuseram que as partículas do pó fundem por causa das altas taxas de deformação plástica, que conseqüentemente aumentam a temperatura do pó. A extinção do líquido pela condução de calor da região menos deformada, e conseqüentemente mais fria, do interior da partícula, resulta na formação da fase amorfa. Entretanto, os cálculos de entrada de energia e as medidas de temperatura sugerem que a ascensão da temperatura não é grande o bastante para que as partículas do pó cheguem a fundir. Durante a MM, uma desestabilização da fase cristalina está prevista para acontecer, pelo acúmulo de defeitos estruturais tais como vacâncias, discordâncias, contornos de grão, etc. Em um sistema intermetálico, por exemplo, estes defeitos elevam a energia livre do sistema para um nível mais alto do que a da fase amorfa e, conseqüentemente, torna possível a sua formação.

Muitas tentativas e modelos para que se entenda o funcionamento da amorfização na MA são sugeridas por pesquisadores. Porém, mesmo isso colaborando com algumas previsões, o entendimento ainda não é suficientemente claro. Algumas condições, por exemplo, como níveis de energia do sistema, temperaturas esperadas no interior dos jarros, estruturas cristalinas, e etc., foram propostas para a amorfização em intermetálicos.⁽³⁾

Recentes estudos referentes à moagem de alta energia de materiais supercondutores mostraram que a amorfização parece começar a aparecer nas amostras de intermetálicos já em tempos curtos de moagem.⁽⁸⁾ Esses curtos tempos de moagem poderiam representar níveis energéticos insuficientes para uma amorfização. Porém essa colocação contradiz os resultados obtidos nesses trabalhos, o que vem mais uma vez mostrar, que as teorias relacionadas à amorfização ainda são bastantes incertas devido à dificuldade de previsão dos níveis energéticos atingidos no interior dos recipientes de moagem e no interior de cada partícula.

Essa proposta tem por objetivo o desenvolvimento e a caracterização de uma classe de pós nanoparticulados metálicos para aplicações odontológicas, utilizando processo de moagem de alta energia. Devido às características únicas de biocompatibilidade e propriedades químicas e mecânicas além da possibilidade de aplicação tanto na área medica quanto na odontológica, optou-se por desenvolver a classe de pós do sistema Co-Cr-Mo.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram cavacos da liga Co-Cr-Mo norma ASTM F-1537,⁽⁹⁾ utilizada em aplicações médicas e odontológicas. A composição química global dessas ligas é apresentada na Tabela 1:

Tabela 1 – Composição química da Liga estudada neste trabalho

Componente	Liga ASTM F-1537	
	% em peso	
	Min	Máx
Cr	26	30
Mo	6	7
W		
Ni	--	1
Si	--	1
Fe	--	0.75
Mn	--	1
N	--	0,25
C	--	0,14
Co	Balanço p/ 100%	Balanço p/100%

2.2 Moagem de Alta Energia

Os cavacos de Co-Cr-Mo foram moídos em moinho/misturador de alta energia, modelo Fritsch Pulverisette P-5 utilizando os seguintes parâmetros de processo:

- vasos de carbetto de tungstênio-Co, (225 ml) e esferas também desse material, com 10 mm de diâmetro.
- velocidade de rotação de 200rpm
- relação de massas de esferas para massa de pó de 6:1.

Jarros e esferas de moagem de WC-Co foram utilizados devido à alta dureza e resistência ao desgaste desses materiais. Essas propriedades reduzem a possibilidade de contaminação dos pós estudados, a qual poderia alterar as propriedades pretendidas os produtos finais.

Os pós pré-misturados foram inseridos no recipiente de moagem e devidamente acondicionados em uma glove-box sob a presença de atmosfera inerte de argônio. O manuseio desse material dentro da *glove-Box* permite a preparação dos pós moídos com reduzida quantidade de impurezas superficiais. Para este trabalho foi utilizado o procedimento de curtos descansos a cada 20 minutos de moagem com subsequente inversão no sentido da rotação do moinho, para descanso do motor do equipamento. Este procedimento visa ainda uma melhor homogeneização das amostras, dificultando a possibilidade da criação de “rotas” para as esferas, o que localizaria os choques apenas em algumas regiões do material.

2.3 Caracterizações dos Pós Moídos

As matérias-primas, chamadas nesse projeto de pós de partida, tiveram seus difratogramas obtidos, utilizando difratômetro de raios X Shimadzu XRD6000, com raios X de radiação Cu-K α , com filtro de Ni, tensão de 40kv, corrente de 30 MA, varredura entre 10° e 85°, e aplicando-se passo angular de 0,05° com 2s de contagem por ponto. Esses parâmetros são suficientes para precisão na detecção de alterações estruturais no material analisado. Os picos cristalinos presentes nos pós foram comparados com microfichas do arquivo atualizado do padrão cristalográfico JCPDS.⁽¹⁰⁾

A partir das análises obtidas por difratometria de raios X foi possível extrair os tamanhos de cristalitos, os parâmetros de rede e os níveis de deformação referentes aos pós de partida. Essas informações foram determinadas utilizando o software livre PowderCell⁽¹¹⁾ usando as informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert,⁽¹²⁾ pelo método de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld.⁽¹³⁾

Foram realizados cálculos de tamanhos de cristalitos dos metais puros e após moagem desses mesmos pós, na relação esfera-pó de moagem 6:1 nos tempos: 15 min, 30, 45, 60, 105 e 120 minutos, extraindo dados pelo programa Microcal Origin, através da equação de Scherrer, que é a mesma equação utilizada pelo programa PowderCell:⁽¹⁴⁾

$$G = \frac{0,9\lambda}{B(2\Theta)\cos(\Theta)} \quad (1)$$

Onde G = tamanho de cristalito (Å);

λ = comprimento de onda dos raios-X utilizado pelo difratômetro (Å);

B(2 Θ) = largura a meia altura extraída do pico no difratograma (radianos);

cos Θ = cosseno do ângulo do pico calculado.

Nesses cálculos, foi levada também em consideração a contribuição instrumental do equipamento através da equação:

$$[B(2\Theta)_{total}]^2 = [B(2\Theta)_{amostra}]^2 + [B(2\Theta)_{instrumental}]^2 \quad (2)$$

Onde :

[B(2 Θ)_{total}] = largura à meia altura encontrada no difratograma (radianos);

[B(2 Θ)_{amostra}] = largura à meia altura real da amostra a ser utilizada equação de Scherrer (radianos);

$[B(2\theta)_{\text{instrumental}}]$ = largura à meia altura provida de interferencia do instrumento (no caso: 0,0026 radianos).

Os aspectos morfológicos dos pós de partida e dos pós moídos, foram observados por microscopia eletrônica de varredura, em microscópio eletrônico modelo HITACHI TM3000.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X dos pós moídos em diferentes tempos.

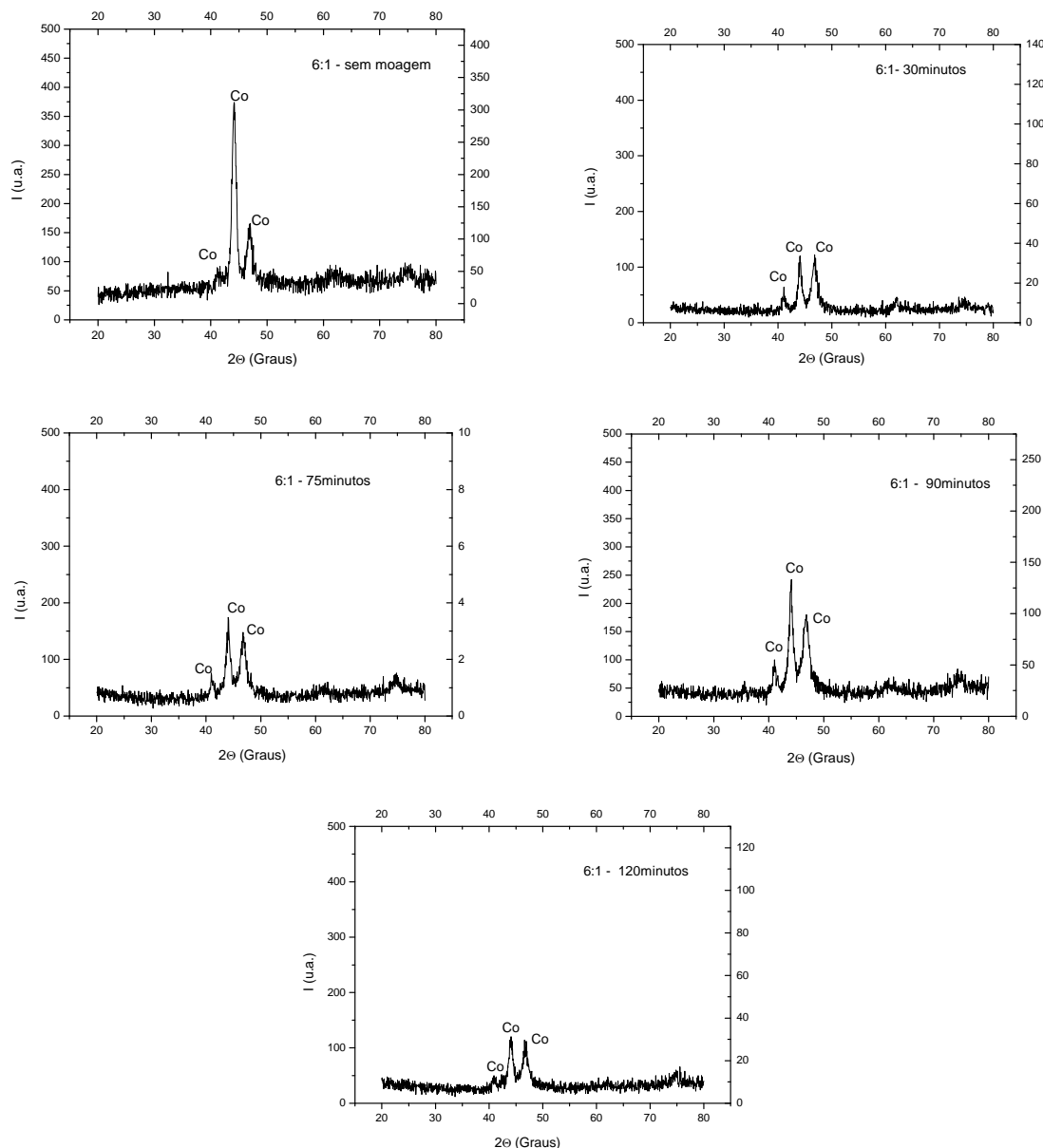


Figura 1 – Difratogramas de raios-X dos pós de Co-Cr- Mo moídos em diferentes tempos.

É observando apenas picos da fase Co, indicando que Mo e Cr estão em solução solida com este metal. Os aspectos dos difratogramas indicam uma redução na intesidade dos picos de Co, em função do aumento do tempo de moagem. Este

comportamento indica que há fragmentação severa dos pós e se baseia na consideração de que esta liga metálica apresenta níveis de fragilidade. O cálculo do tamanho do cristalito em função do tempo, é apresentado na figura 2 e corrobora com esta informação. Em 120 minutos de moagem, o tamanho do cristalito reduz em cerca de 13nm para o cavaco, 6nm após 120 minutos 50% reduzido.

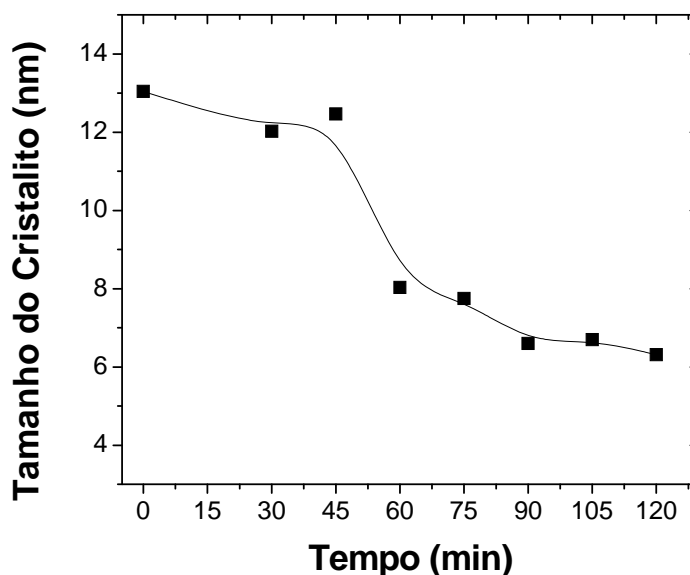


Figura 2: tamanho de cristalito X tempo de moagem.

A Figura 2 apresenta os resultados de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, indicando os aspectos morfológicos das partículas, em função do tempo de moagem utilizado neste estudo. Observa-se significativamente diferença entre o cavaco original (sem moagem) e os aglomerados moídos formados após 120 minutos. A tendência da aglomeração das nanopartículas é verificada em todas as condições de moagem.

4 CONCLUSÕES

O processo de moagem de alta energia se mostrou eficiente para a liga Co-Cr-Mo. Os cavacos metálicos sofreram redução do tamanho de partícula, com respectiva redução do tamanho do cristalito da ordem de 50% em 120 minutos de moagem.

Considerando o estudo preliminar com vista à utilização deste pó em sinterização a laser seletiva, o processo de moagem permite a aglomeração esferoidizada das partículas com redução de seu tamanho médio, sendo que a condição ideal de tamanhos deverá ser investigada em função da intensidade de feixe de laser a ser utilizada na sinterização.

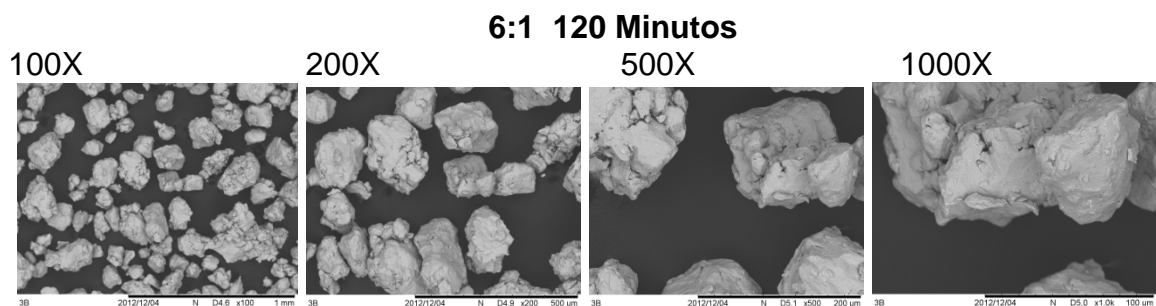
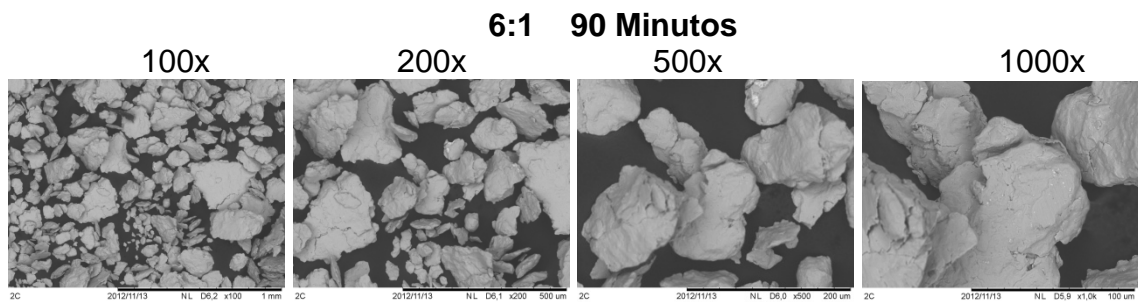
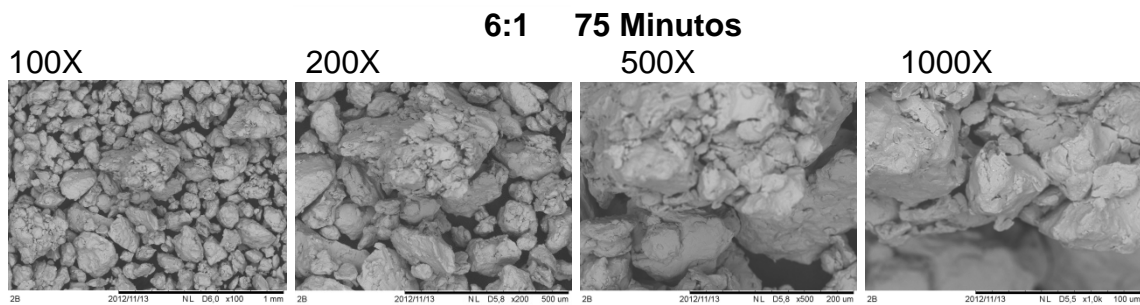
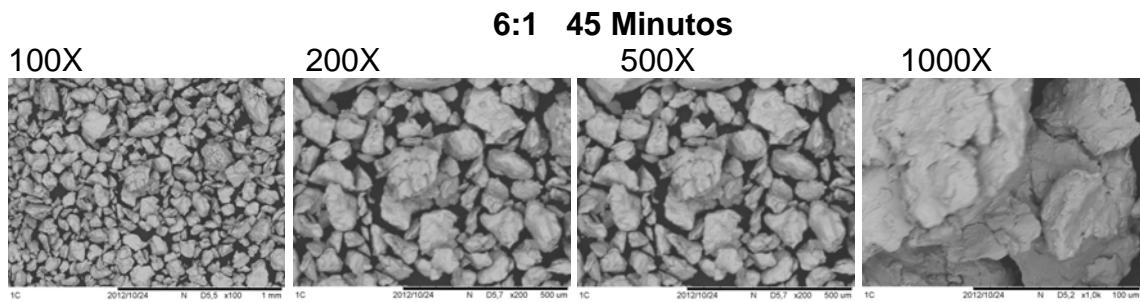
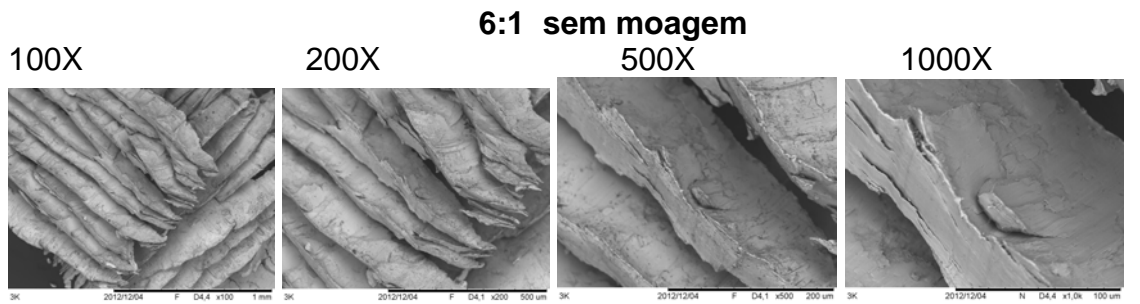


Figura 3 Morfologia dos pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura em diferentes tempos de moagem.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Finep pelo apoio financeiro destinado ao Projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 SOUZA, M. A. Integrando Reconstrução 3D de Imagens Tomográficas e Prototipagem Rápida para fabricação de Modelos Médicos, Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2002.
- 2 YAN, X.; GU, P. “A Review of Rapid Prototyping Technologies and Systems”. *Computer Aided Design*, v. 28, p. 307-318, 1996.
- 3 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1-184, 2001.
- 4 KOCH, C. C. Processing of metals and alloys a comprehensive treatment. In: Cahn RW, editor. *Materials Science and Technology* D. Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, GmbH, 1991, v. 15, p. 193-245.
- 5 IVANOV, E. *Mater. Sci. Forum*, v.88-90, p. 475-80, 1992.
- 6 ERMAKOV, A. E.; YURCHIKOV, E. E.; BARINOV, V. A. Amorphous transition in intermetallic compounds induced by high ball milling. *Phys. Met. Metallogr.*, v.52, n. 6, p. 50-58, 1981. 113
- 7 ERMAKOV, A. E.; BARINOV, V. A.; YURCHIKOV, E. E. *Phys. Met. Metallogr.*, v. 54, n. 5, p. 90-96, 1982.
- 8 SANTOS, F. A.; RAMOS, A. S.; RODRIGUES JR., D. Verificação de obtenção e estabilidade de fases supercondutoras dos sistemas Nb-Al e Nb-Sn por moagem de alta energia. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 30°, 2007, São Lourenço, MG, Anais do 30° Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.
- 9 DESIGNATION: F 1537 – 08, Standard Specification for Wrought Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloys for Surgical Implants, (UNS R31537, UNS R31538, and UNS R31539)1
- 10 PDF Files,JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic materials. Pensilvânia: Swarthmore, International Centre for Diffraction Data., 1979
- 11 KRAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* v. 29, p. 301-303, jun. 1996. 119
- 12 VILLARS, P., CALVERT, L.D., *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* /. 4 v., 5366 p., Materials Park, OH : ASM International, 1991
- 13 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* v. 2, p. 65-71, 1969.
- 14 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley, 1974.