

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO XAVIER DE FREITAS

**Caracterização de blocos sinterizados à base de CoCrMo
visando a obtenção de próteses odontológicas por fresagem
CAD/CAM**

Lorena – SP

2017

BRUNO XAVIER DE FREITAS

**Caracterização de blocos sinterizados à base de CoCrMo
visando a obtenção de próteses odontológicas por fresagem
CAD/CAM**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Janeiro, 2017

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 pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Freitas, Bruno Xavier

Caracterização de blocos sinterizados à base de CoCrMo visando a obtenção de próteses odontológicas por fresagem CAD/CAM / Bruno Xavier Freitas; orientador Carlos Angelo Nunes - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017.
107 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Carlos Angelo Nunes

1. Ligas co-cr-mo. 2. Sinterização. 3. Caracterização. I. Título. II. Nunes, Carlos Angelo, orient.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Angelo Nunes pela oportunidade de trabalharmos juntos, pela confiança depositada, amizade e por toda sua dedicação e sábias palavras durante toda a realização deste trabalho.

Ao professor Claudinei dos Santos pela apresentação do tema do trabalho, por sua pré-disposição em ajudar e auxiliar na concretização deste projeto.

Ao professor Sebastião Ribeiro pela participação na banca de qualificação e de defesa. E por sua disposição em ajudar quando foi preciso.

Ao professor Alfeu Saraiva Ramos pela participação na banca da defesa.

Aos professores e funcionários de DEMAR pelos ensinamentos e contribuição na realização deste trabalho.

Aos amigos do DEMAR pelo companheirismo, ajuda e incentivo, pois não existiria este projeto sem a colaboração de vocês. Um abraço especial aos amigos Júlio, Fred, Lucas, Caju, Paula, Diego e Nabil.

Aos meus irmãos Rodrigo e Elaine por sempre estarem comigo nos momentos importantes.

À Lívia por todo amor, carinho, apoio, incentivo, paciência e compreensão durante todo o mestrado.

RESUMO

FREITAS, B. X. **Caracterização de blocos sinterizados à base de Co-Cr-Mo visando a obtenção de próteses odontológicas por fresagem CAD/CAM.** 2017. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Estudou-se a caracterização de blocos sinterizados à base de Co-Cr-Mo visando a obtenção de próteses odontológicas por fresagem CAD/CAM. O processo de sinterização foi estudado e ocorreu através do transporte difusional de massa e calor no estado sólido, denominado sinterização no estado sólido. Esse fenômeno produz uma forte união entre as partículas devido ao transporte de massa, em escala atômica, sob condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera. Foram realizadas sinterizações interrompidas a 800, 1000, 1200 e 1300°C nos tempos de 15 minutos, 1 hora e 4 horas. A liga foi caracterizada nas condições recebida e sinterizadas em termos de composição química, propriedades mecânicas e caracterização microestrutural. Para isto, utilizou-se fluorescência de raios X, dilatométrica, ensaios de Arquimedes, ensaios de dureza, ensaios de compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica e microanálise eletrônica dispersiva (EDS). Os resultados composicionais indicam que a liga se encontrava dentro da faixa de composição química estabelecida pelo manual do fabricante e pela norma ASTM 1537. As partículas analisadas na condição pré-sinterizada exibiram formato esférico, indicando uma provável utilização de pós atomizados. A estimativa do levantamento da distribuição do tamanho das partículas foi realizado utilizando o programa de computador ImageJ, e a distribuição foi caracterizada como assimétrica positiva. O material no estado recebido se apresentou monofásico. A fase presente encontrada foi γCo com estrutura cristalina CFC. Em contrapartida, as amostras sinterizadas apresentaram porções de fase ϵCo , com estrutura cristalina hexagonal, fase esta formada a partir da transformação $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$, na qual, a energia armazenada na forma de defeitos é a força motriz da transformação. E sugere que a transformação ocorreu durante resfriamento. A amostra sinterizada por quatro horas em 1200°C apresentou-se no estágio final de sinterização, dado que os poros encontrados tinham aspecto arredondado e com densificação maior que 90%. Os resultados de compressão indicam tensão média de ruptura de 2523 ± 168 MPa.

Palavras Chave: ligas Co-Cr-Mo. sinterização. caracterização

ABSTRACT

FREITAS, B. X. **Characterization of Co-Cr-Mo sintered blocks in order to obtain dental prostheses by prototyping CAD/CAM.** 2017. 107p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

This work studied the characterization of Co-Cr-Mo sintered blocks in order to obtain dental prosthesis by prototyping CAD/CAM. The sintering process was studied through diffusional mass transport in solid state, termed solid state sintering. This phenomenon produces a strong bond between the particles due to mass transport, at the atomic scale, under controlled conditions of time, temperature and atmosphere. The interrupted sintering was performed at 800, 1000, 1200 and 1300 ° C in times to 15 minutes, 1 hour and 4 hours. The alloy was characterized in conditions as received and sintered in terms of chemical composition, mechanical properties and microstructural characterization. For this, we used X-ray fluorescence, dilatometry, Archimedes tests, hardness tests, compression tests, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy and dispersive electron microanalysis (EDS). The results indicate that the alloy was within the chemical composition range established by the manufacturer and ASTM 1537. The particles analyzed in the pre-sintered condition showed spherical shape, indicating a likely use of atomized powders. The estimate of the particle size distribution was performed using ImageJ software, and the distribution is characterized as positive asymmetric. The samples in the received state were monophasic. This phase was found γCo with FCC crystal structure. On the other hand, the sintered samples showed ϵCo phase portions with hexagonal crystal structure, phase formed from the transformation $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$, in which the energy stored in the form of defects is the driving force of transformation and suggests that transformation occurred during the cooling. Sample sintered during four hours at 1200°C was in the final stages of sintering, since the pores were found aspect rounded and densification above 90%. The compression results indicate rupture stress at 2523 ± 168 MPa.

Keywords: Co-Cr-Mo. Sintering. CAD/CAM. dental prosthesis. characterization

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Prótese total em metalocerâmica, em (a) infraestrutura metálica, (b) aplicação cerâmica e (c) prótese instalada.	26
Figura 2 – Prótese metalocerâmica	27
Figura 3 – Diagrama de fases do sistema binário Co-Cr.	32
Figura 4 – Diagrama de fases do sistema binário Co-Mo.	33
Figura 5 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-Mo.	34
Figura 6 – Isoterma de 1300°C (%massa) do ternário Co-Cr-Mo.	35
Figura 7 – Microestrutura de ligas de Co-Cr-Mo. (a) liga no estado bruto de fusão e (b) produzida via metalurgia do pó.	37
Figura 8 – Diagrama de Venn para metalurgia do pó, onde a intersecção dos círculos representa a área ideal de aplicação.	40
Figura 9 – Metalurgia do pó - Fluxograma do Processo	41
Figura 10 – Formatos dos pós.	42
Figura 11 – Modelo de sinterização de duas esferas.	44
Figura 12 – Estágios da sinterização no estado sólido	45
Figura 13 – Morfologia dos poros de acordo com o estágio da sinterização.	46
Figura 14 – Mecanismos de transporte de massa ativados durante a sinterização no estado sólido.	47
Figura 15 – Atividades experimentais realizadas neste trabalho.	51
Figura 16 – Bloco comercial de Co-Cr-Mo Ceramill Sintron® para usinagem CAD/CAM.	52
Figura 17 – Representação de corte das amostras de seção transversal e longitudinal do bloco de Co-Cr-Mo Ceramill Sintron®.	53
Figura 18 – Representação da grade utilizada para o levantamento do tamanho de grão de amostras sinterizadas selecionadas.	56
Figura 19 – Ilustração do método de Arquimedes.	58
Figura 20 – Difratograma de raios X de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.	64
Figura 21 – Micrografia (MEV/ERE) de amostra bloco de Co-Cr-Mo com ampliação de 2000x.	64
Figura 22 – Micrografia (MEV/ERE) de amostra do bloco de Co-Cr-Mo com ampliação de 5000x.	65

Figura 23 – Distribuição do tamanho das partículas de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.....	66
Figura 24 – Distribuição do tamanho das partículas de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, em (a) partículas menores que 6 μm e (b) partículas maiores que 6 μm	66
Figura 25 – Resultados dos ensaios de dilatométrica de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, (a) curva da dilatação/retração linear (dL/L0) x temperatura ($^{\circ}\text{C}$); (b) curva da dilatação/retração linear (dL/L0) x tempo (min).....	68
Figura 26 – Resultados dos ensaios de dilatométrica de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, curva da taxa de dilatação/retração linear (dL/dt) x temperatura ($^{\circ}\text{C}$).	69
Figura 27 – Curva da densidade relativa para as amostras sinterizadas em 800, 1000, 1200 e 1300 $^{\circ}\text{C}$	71
Figura 28 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas a 800 $^{\circ}\text{C}$ - 15 minutos, 1 hora e 4 horas.	72
Figura 29 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1000 $^{\circ}\text{C}$ - 15 minutos, 1 hora e 4 horas.	73
Figura 30 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$ - 15 minutos, 1 hora e 2 horas.	74
Figura 31 – Difrátogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1200 $^{\circ}\text{C}$ - 3 horas e 4 horas.....	75
Figura 32 – Difrátograma de raios X das amostras sinterizadas a 1300 $^{\circ}\text{C}$ - 800/1300 $^{\circ}\text{C}$ - 1/1 horas e 1300 $^{\circ}\text{C}$ - 1 hora.....	76
Figura 33 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) quatro horas. Apresenta o aumento do contato entre as partículas e a formação dos pescoços. Ampliação de 5000x.....	78
Figura 34 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) quatro horas. Apresenta o crescimento dos pescoços e a arredondamento da estrutura de poros. Ampliação de 5000x.	80
Figura 35 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200 $^{\circ}\text{C}$, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) duas horas. Ampliação de 5000x.	82

Figura 36 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C, (a) três horas e (b) quatro horas. Ampliação de 5000x.	83
Figura 37 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. Ampliação de 5000x.	84
Figura 38 – Micrografias (Microscopia óptica) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C durante (a) uma hora, (b) duas horas, (c) três horas e (d) quatro horas. Observa-se a distribuição dos contornos de grão e a presença de maclas. Ampliação de 500x.....	86
Figura 39 – Tamanho médio dos grãos para as amostras sinterizadas em 1200°C e 1300°C.....	87
Figura 40 – Micrografias (Microscopia óptica) de amostras sinterizadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. Ampliação de 100x.	87
Figura 41 - Micrografia (Microscopia óptica) de amostra sinterizada na temperatura de 1200°C durante quatro horas, ampliação 500x. Destaque para as setas indicando a fase ϵ Co.	88
Figura 42 – Resultados de dureza Vickers em temperatura ambiente de amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1300°C.	90
Figura 43 – Curvas Tensão (MPa) x Deformação (u.a) geradas pelos ensaios de compressão em amostras sinterizadas 800/1300°C – 1/1h.....	91
Figura 44 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura de amostra sinterizada na temperatura de 800/1300°C por 1/1 hora. Ampliação de 200x.	92
Figura 45 – ImageJ - Opção " <i>Set Scale</i> ".	100
Figura 46 – ImageJ - Desenho da linha de calibração.	100
Figura 47 – ImageJ - " <i>Set Scale</i> " calibração final.	101
Figura 48 – ImageJ - " <i>FFT</i> ".	101
Figura 49 – ImageJ - " <i>Threshold</i> ".	102
Figura 50 – ImageJ - " <i>Analyze Particles</i> ".	102
Figura 51 – Image J - Resultado do levantamento das partículas.	103
Figura 52 – Estrutura do Cu.	104
Figura 53 – Estrutura do W.	105

Figura 54 – Estrutura do Mg.	105
Figura 55 – Estrutura do Ni ₃ Sn.	106
Figura 56 – Estrutura do CrFe (fase σ).....	106
Figura 57 – Estrutura do W ₆ Fe ₇	107
Figura 58 – Estrutura de R.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das ligas ASTM F75, ASTM F1537, ASTM F799, ASTM F90 e ASTM F562.....	31
Tabela 2 – Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema Co-Cr-Mo.	36
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das ligas ASTM F75, ASTM F799, ASTM F90 e ASTM F562.....	38
Tabela 4 – Propriedades mecânicas de ligas odontológicas.	39
Tabela 5 – Composição química (%massa) da liga comercial Ceramill Sintron®. (Dados do fabricante)	52
Tabela 6 – Condições experimentais das amostras sinterizadas neste trabalho. .	54
Tabela 7 – Ampliações e áreas totais utilizadas para as análises do tamanho de grão.....	56
Tabela 8 – Composição química do bloco recebido de Co-Cr-Mo via fluorescência de raios X (%massa).....	61
Tabela 9 – Composição química em diferentes pontos do bloco de Co-Cr-Mo obtida por EDS (%massa).....	62
Tabela 10 – Comparação dos resultados de composição química, ASTM F1537, dados do fabricante, fluorescência de raios X e EDS.	62
Tabela 11 – Resultados obtidos a partir do método de Arquimedes de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.....	63
Tabela 12 – Resultados de massa específica, densidade relativa e porosidade para as amostras tratadas em 800, 1000, 1200 e 1300°C.....	70
Tabela 13 – Classificação das amostras sinterizadas de acordo com estágio de sinterização no estado sólido.....	85
Tabela 14 – Dimensões dos corpos de prova de compressão e tensão média de ruptura.....	90
Tabela 15 – Estrutura do Cu.	104
Tabela 16 – Elementos com estrutura do Cu.....	104
Tabela 17 – Estrutura do W.	105
Tabela 18 – Elementos com estrutura do W.	105
Tabela 19 – Estrutura do Mg.....	105
Tabela 20 – Elementos com estrutura do Mg.....	105
Tabela 21 – Estrutura do Ni ₃ Sn.....	106

Tabela 22 – Compostos com estrutura do Ni_3Sn	106
Tabela 23 – Estrutura do CrFe	106
Tabela 24 – Compostos com estrutura do CrFe	106
Tabela 25 – Estrutura do W_6Fe_7	107
Tabela 26 – Compostos com estrutura do W_6Fe_7	107
Tabela 27 – Estrutura de R.....	107

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Massa específica calculada através do ensaio de Arquimedes	59
Equação 2 – Densidade relativa.....	59
Equação 3 – Porosidade	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CAD/CAM	<i>Computer-Aided Design e Computer-Aided Manufacturing</i>
CCC	Cúbico de corpo centrado
CEREC®	<i>CEramic REConstruction</i>
CFC	Cúbica de face centrada
CPS	<i>Counts per seconds</i>
EDS	Microanálise Eletrônica Dispersiva
g/cm ³	Unidade de medida grama / centímetro cúbico
GPa	Unidade de Medida Gigapascal
H	Hora
HC	Hexagonal compacto
kV	Unidade de medida kilovolt
mA	Unidade de medida miliampere
m _e	Massa seca com esmalte
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
m _i	Massa imersa aparente
min	Minutos
MPa	Unidade de medida Megapascal
m _s	Massa seca
PS	Símbolos de Pearson's
RPM	Rotações por minuto
SBS	Símbolos de StrukturBericht
SG	Grupos Espaciais
µm	Unidade de medida micrometro
P	Massa específica
ρ _{água}	Massa específica da água
ρ _{relativa}	Densidade relativa
ρ _{teórico}	Massa específica teórica

LISTA DE SÍMBOLOS

(Cr)	Fase solução sólida em cromo
(Mo)	Fase solução sólida em molibdênio
°	Grau
°C	Grau Celsius
L	Fase líquida
R	Fase intermetálica do sistema Co-Cr-Mo
γ_{Co}	Fase CFC do cobalto
γ_{fCo}	Fase CFC ferromagnética do cobalto
γ_{pCo}	Fase CFC paramagnética do cobalto
ϵ_{Co}	Fase HC do cobalto
μ	Fase intermetálica do sistema Co-Mo
σ	Fase intermetálica do sistema Co-Cr

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	JUSTIFICATIVAS.....	23
1.2	OBJETIVOS	24
1.2.1	Objetivos gerais.....	24
1.2.2	Objetivos específicos	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	PRÓTESES DENTÁRIAS	25
2.1.1	Prótese total	25
2.1.2	Prótese parcial removível.....	26
2.1.3	Prótese Fixa - "inlay", "onlay", "overlay" e coroa total.	27
2.1.3.1	Prótese metalocerâmica	27
2.1.4	Biocompatibilidade	28
2.1.5	Sistema CAD/CAM.....	29
2.2	LIGAS ODONTOLÓGICAS À BASE DE Co-Cr.....	30
2.2.1	Estudo dos diagramas de equilíbrio do sistema Co-Cr-Mo	32
2.2.1.1	Sistema Co-Cr.....	32
2.2.1.2	Sistema Co-Mo	33
2.2.1.3	Sistema Cr-Mo	34
2.2.1.4	Sistema Co-Cr-Mo	35
2.2.2	Microestrutura e propriedades	36
2.3	METALURGIA DO PÓ.....	39
2.3.1	Obtenção e caracterização dos pós-metálicos.....	42
2.3.2	Sinterização	43
2.3.2.1	Sinterização no estado sólido	43
2.3.2.2	Sinterização de ligas à base de Co-Cr.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1	MATERIAL: BLOCO DE Co-Cr-Mo	51
3.1.1	Corte	53
3.1.2	Tratamentos térmicos de sinterização.....	54

3.2	CARACTERIZAÇÕES.....	55
3.2.1	Fluorescência de raios X.....	55
3.2.2	Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica (EDS)	55
3.2.2.1	Análise de tamanho de grão de amostras sinterizadas	56
3.2.2.2	Análise do tamanho das partículas	57
3.2.3	Difratometria de raios X	57
3.2.4	Ensaio de dilatação.....	57
3.2.5	Massa específica (método de Arquimedes)	58
3.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	59
3.3.1	Dureza Vickers.....	59
3.3.2	Ensaio de compressão.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BLOCO RECEBIDO.....	61
4.1.1	Composição química	61
4.1.2	Massa específica e porosidade.....	63
4.1.3	Caracterização cristalográfica.....	63
4.1.4	Morfologia e distribuição de partículas.....	64
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS.....	67
4.2.1	Dilatação.....	67
4.2.2	Massa específica e porosidade.....	70
4.2.3	Cristalografia.....	71
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura	77
4.2.5	Microscopia óptica	85
4.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	88
4.3.1	Dureza Vickers.....	89
4.3.2	Ensaio de Compressão	90
5	CONCLUSÕES	93
	REFERÊNCIAS	95

APÊNDICE A – Levantamento do tamanho das partículas utilizando o programa de computador ImageJ.	100
ANEXO A – Estruturas cristalinas	104

1 INTRODUÇÃO

Durante diversas décadas as ligas de ouro constituíram o material de escolha para a confecção das estruturas metálicas de próteses odontológicas. No entanto, devido ao aumento do custo das ligas de ouro, iniciou-se o desenvolvimento de diversas ligas metálicas que visavam a sua substituição. Estas “novas” ligas metálicas apresentaram vantagens por serem mais leves e tão resistentes à corrosão quanto às ligas de ouro, menor custo e propriedades mecânicas mais adequadas a este tipo de uso. Desde a década de 30 do século XX, as ligas metálicas fundidas à base de cobalto vêm sendo utilizadas na produção de próteses dentárias fixas ou removíveis. As primeiras ligas foram criadas para substituir as ligas à base de níquel, que segundo estudos poderiam causar problemas de saúde ao paciente. Um dos tipos mais utilizados de ligas à base de cobalto são as ligas de Co-Cr (cobalto-cromo), nas quais a combinação do cobalto com o cromo proporciona boa biocompatibilidade, devido à formação espontânea de um fino filme passivador que confere resistência à corrosão a prótese metálica (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013; BARAKAT; ASGAR, 1986).

As próteses metalocerâmicas são as opções mais utilizadas na reabilitação oral devido à boa estética do produto acabado e financeiramente mais viável quando comparado às próteses em sistemas metal-free (sistemas totalmente cerâmicos). O principal método de produção do conjunto metalocerâmico utiliza-se da técnica da cera perdida, que é amplamente difundida e utilizada nos dias atuais. No entanto, a técnica da cera perdida requer uma grande disponibilidade de tempo e habilidade do protético para esculpir o molde em cera. Em seguida, realiza-se a fundição e o vazamento da liga no molde para a produção da restauração protética. Após a solidificação, aplica-se a cobertura cerâmica da prótese metálica para proporcionar a anatomia dental (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

Um dos problemas mais comuns que as próteses metalocerâmicas produzidas por fundição apresentam é com relação à sua adaptabilidade na boca do paciente, visto que todo o processo de confecção da prótese é realizado de forma manual pelo protético. A fim de solucionar o problema de adaptação e

acelerar o processo de fabricação das próteses odontológicas, novas ferramentas foram desenvolvidas, tal como a tecnologia CAD/CAM (Computer-Aided Design e Computer-Aided Manufacturing), em que não é preciso esculpir a restauração em cera. Na confecção de próteses pela tecnologia CAD/CAM digitaliza-se a arcada dentária para unidade CAD em que um software é utilizado para realizar o desenho tridimensional da futura restauração protética. Em seguida, envia-se os dados para a unidade CAM para usinar a prótese em uma fresadora. Após a usinagem, realiza-se, se necessário, a sinterização da prótese e aplica-se a cobertura cerâmica (MORMANN, 2006).

A tecnologia CAD/CAM permite a fresagem das mais diversas restaurações dentárias como: coroas totais, "inlays", "onlays", facetas, pilares personalizados, pontes fixas, "copings" e infraestruturas. Utilizando-se de materiais metálicos e não metálicos na forma de blocos de cerâmica feldspática, zircônia, dissilicato de lítio, titânio, cobalto-cromo e resinas para próteses temporárias, o que seria inviável em um processo convencional de manufatura (BERNARDES et al., 2012).

A diminuição dos preços das máquinas de fresagem e a criação de vários serviços de fresagem, aliado ao interesse dos profissionais do ramo odontológico, possibilitou a inserção da tecnologia CAD/CAM nos laboratórios e consultórios odontológicos, elevando-se a qualidade do atendimento e da restauração protética oferecida ao pacientes, atendendo as expectativas estéticas e restauradoras impostas pela sociedade, com alta qualidade e rapidez.

Nos dias atuais, o mercado de implantes dentários e restaurações protéticas encontra-se em ampla expansão, devido ao aumento do número de implantodontistas no mercado e pela diversificação de produtos disponíveis. Segundo dados do Conselho Federal de Odontologia do ano de 2014, havia uma expectativa da realização de 800 mil implantes e 2,4 milhões de componentes de próteses dentárias, com expectativa de crescimento nos próximos anos. Tornando-se um mercado altamente atrativo para os investidores que buscam novas oportunidades de negócio e pesquisadores que visam estudar e desenvolver novos materiais com características e propriedades superiores aos oferecidos (CFO, 2014).

1.1 JUSTIFICATIVAS

As ligas à base de Co-Cr-Mo comercialmente utilizadas para a confecção de próteses dentárias com o auxílio da tecnologia CAD/CAM ainda apresentam limitações quando comparadas às próteses usinadas em materiais cerâmicos. A principal limitação é devido à elevada dureza das ligas Co-Cr-Mo na condição maciça, o que dificulta a usinabilidade. Assim, necessita-se de maior tempo de fresagem, além de elevado desgaste das fresas e equipamento mais robusto, o que aumenta o custo final da prótese. Uma alternativa para a redução de custos é realizar o processo análogo àquele aplicado na produção de próteses a partir de blocos de zircônia. Neste caso, os blocos são fabricados a partir de pós de Co-Cr-Mo e são comercializados na forma pré-sinterizada, o que facilita a sua usinagem. Após obtenção da prótese por fresagem esta é então sinterizada para atingir as dimensões finais e propriedades mecânicas desejadas.

Com o processo de sinterização sendo o responsável pelo controle de certas características, tais como o grau de porosidade e densificação das próteses, esta é considerada uma operação delicada e que exige um rigoroso controle. É de fundamental importância o seu entendimento, devido ao grande número de variáveis que podem influenciar no resultado final, como o tempo, o controle da temperatura, a natureza do pó empregado, a mistura dos pós e outros fatores.

Portanto, estudar as condições de sinterização da liga à base de Co-Cr-Mo utilizada neste trabalho, para a confecção de próteses odontológicas via usinagem CAD/CAM, é um dos passos para obtenção de próteses que atendam às condições estruturais e estéticas requisitadas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos gerais

O presente trabalho visa estudar a sinterização de amostras de bloco comercial de liga à base de Co-Cr-Mo em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Pretende-se avaliar a evolução microestrutural das amostras sinterizadas e determinar as propriedades mecânicas básicas de amostras selecionadas via ensaios mecânicos de dureza e compressão na temperatura ambiente.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterização e análise da distribuição das partículas de amostras de bloco pré-sinterizado de Co-Cr-Mo na condição como recebido;
- Avaliação do comportamento térmico de amostras de bloco pré-sinterizado em ensaios de dilatométrica;
- Realização de diversos tratamentos térmicos de amostras de bloco pré-sinterizado variando-se a temperatura e os tempos de tratamento térmico;
- Caracterização microestrutural das amostras em diferentes estágios de sinterização;
- Avaliação do comportamento mecânico à temperatura ambiente (dureza e ensaios de compressão) da liga de Co-Cr-Mo sinterizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRÓTESES DENTÁRIAS

A função dos dentes vai muito além da mastigação. Os dentes associados aos tecidos moles influenciam na produção da fala, desenvolvimento da personalidade, socialização e autoestima. A estética dos dentes afeta as dimensões e expressões do rosto. Como os dentes estão sujeitos a diferentes tipos de esforços mecânicos, químicos, térmicos e principalmente ataques bacteriológicos, a concomitância destes fatores ou a atuação de algum destes de forma isolada podem causar a perda parcial ou total do dente, sendo então necessária sua reconstrução parcial ou total (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

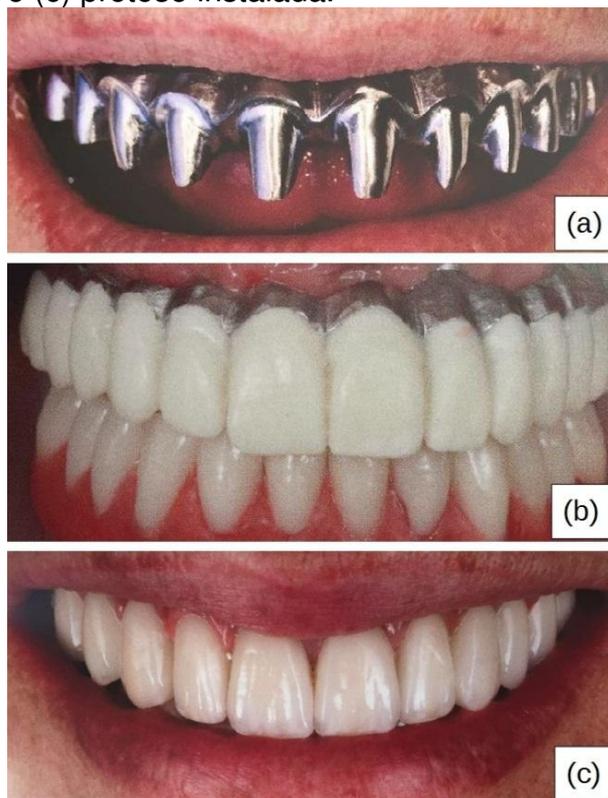
Quando acontece a perda parcial do dente e esta destruição é significativamente grande, de forma que não seja possível a confecção de uma restauração direta em resina, utiliza-se de técnicas de restaurações indiretas como: "inlays", "onlays" e "overlays". No entanto, quando há a perda total de um ou mais dentes, próteses unitárias ou múltiplas são empregadas para a completa reconstituição de um ou mais elementos dentários. Os materiais empregados nestas restaurações protéticas podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos (HOLBERG et al., 2013; MOMOI et al., 2012).

2.1.1 Prótese total

A prótese total é utilizada quando acontece a perda total dos dentes, podendo ser removível, também conhecida como "dentadura" ou ser fixa denominada de protocolo sobre implante. Quando a prótese total é removível, geralmente os dentes postiços são feitos em acrílico e estão disponíveis em diversas cores, formatos e tamanhos. Contudo, no protocolo sobre implante a prótese está exposta a constantes esforços mecânicos, necessitando que a

prótese tenha uma infraestrutura com materiais de maior resistência, como as ligas à base de Co-Cr e zircônia. A anatomia dental é confeccionada com aplicação de uma cerâmica sobre esta infraestrutura ou com dentes em acrílico. A Figura 1 apresenta uma prótese total em metalocerâmica (APARICIO; CORTE-REAL, 2012; BREDA et al., 2006; CALLEGARI; CHEDIEK, 2014).

Figura 1 – Prótese total em metalocerâmica, em (a) infraestrutura metálica, (b) aplicação cerâmica e (c) prótese instalada.



Fonte: adaptado de Callegari e Chediek, 2014.

2.1.2 Prótese parcial removível

A prótese parcial é utilizada quando o paciente ainda possui dentes naturais na boca. A prótese parcial removível apresenta a vantagem do custo-benefício, reduzido desgaste em dentes hígidos e fácil manutenção. Ela funciona com grampos, apoios, conectores e selas que tem desenhos e formatos específicos para cada caso, conforme a disposição dos dentes na boca. A liga metálica mais utilizada nestes tipos de prótese são as de cobalto-cromo (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

2.1.3 Prótese Fixa - "inlay", "onlay", "overlay" e coroa total.

A restauração "inlay" aplica-se quando a perda do tecido dentário é pequena e não existe a necessidade de recobrir completamente a plataforma oclusal, conservando a estrutura do dente. No entanto, quando a perda do tecido dentário é maior e há necessidade de recobrimento parcial ou total das cúspides, com a restauração envolvendo toda a plataforma oclusal, utiliza-se de "onlay" e "overlay". Quando a perda da estrutura dental ou a indicação de reabilitação protética exige recobrimento total do dente denomina-se coroa total (MAGNE; BELSER, 2003).

2.1.3.1 Prótese metalocerâmica

A prótese metalocerâmica é uma particularidade das próteses fixas, sendo caracterizada pela presença de uma infraestrutura metálica que é recoberta por uma cerâmica denominada de cerâmica feldspática que confere a estética e anatomia dental, conforme Figura 2. A combinação do material metálico com a cerâmica produz uma prótese com excelentes propriedades mecânicas, visto que uma prótese confeccionada somente com material feldspático teria baixa resistência à tração e ao cisalhamento (MORANDI; NETO, 2007).

Figura 2 – Prótese metalocerâmica



Fonte: Arquivo pessoal.

A cerâmica aplicada para trabalhos em metalocerâmica apresenta coeficiente de expansão térmica com valores próximos das ligas metálicas, evitando a formação de tensões térmicas durante o resfriamento após a queima da cerâmica, tornando-a mais resistente. As ligas metálicas mais utilizadas em próteses metalocerâmicas são à base de Ni-Cr ou Co-Cr. A infraestrutura formada por uma destas ligas deve ser capaz de suportar a queima da cerâmica sem que se funda, ser rígida o suficiente para que não ocorra a fratura, ser capaz de formar ligações química com a cerâmica e ter coeficiente de expansão térmica próximo ao da cerâmica utilizada (ANUSAVICE; SHEN; RAWLS, 2013).

2.1.4 Biocompatibilidade

Um biomaterial deve apresentar comportamento mecânico adequado à função que este desempenha, ser inerte do ponto de visto químico e biocompatível com o organismo. Definindo-se um material biocompatível como aquele que não influencia de forma negativa o seu ambiente biológico de forma que não provoque reações tóxicas, alérgicas ou carcinogênicas e que suas propriedades não são afetadas durante a sua utilização in vivo (CORDAS, 2006).

A resistência à corrosão é uma propriedade fundamental para a biocompatibilidade dos materiais metálicos utilizados em organismos vivos que estão expostos a ação corrosiva em meio fisiológico, passíveis a deterioração do material por ação química ou eletroquímica e associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração do biomaterial afeta a sua biofuncionabilidade, comprometendo o desempenho e a durabilidade da liga no corpo do paciente.

Na classe dos materiais metálicos biocompatíveis podem se destacar as ligas de Co-Cr, Ti e suas ligas, ligas de Au, ligas de Ag, aço inoxidável e até pouco tempo atrás as amálgamas que são formadas por Hg-Ag-Sn. Existe uma tendência de se utilizar 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 pode ocorrer à liberação de mercúrio, que vai direto para a corrente sanguínea e, conseqüentemente, para os órgãos do paciente (WATAHA, 2002).

2.1.5 Sistema CAD/CAM

Desde o final da década de 1970 e início da década de 1980 utiliza-se da tecnologia CAD/CAM para a obtenção de restaurações protéticas. CAD/CAM é uma sigla na língua inglesa para Computer-Aided Design e Computer-Aided Manufacturing que significam, respectivamente: desenho auxiliado por computação e manufatura auxiliada por computação. A indústria de maneira geral utiliza esse processo com o objetivo de automatizar, acelerar e controlar os processos de fabricação (BERNARDES et al., 2012).

Werner Mormann e Marco Brandestini desenvolveram o primeiro sistema que foi comercializado, denominado de CEREC® (CEramic REConstruction). Neste sistema utiliza-se de leitura óptica sem contato com a preparação dentária para a geração da imagem em 3D. Outro sistema de obtenção de imagens que também se destaca é o sistema Procera®, no qual o sistema de digitalização é realizado por contato (CORREIA et al., 2006).

Os sistemas CAD/CAM atuais podem ser abertos ou fechados, nos sistemas abertos o usuário pode escolher o sistema CAM mais indicado para seus propósitos, e os sistemas CAD/CAM fechados oferecem todo o sistema de produção. O sistema CAD/CAM baseia-se em três componentes: sistema de leitura para realizar a preparação dentária ("scanning"), software de desenho da restauração protética (CAD) e sistema de fresagem da estrutura protética (CAM). A confecção de próteses pela tecnologia CAD/CAM inicia-se pela obtenção de um modelo em gesso (troquel) através de um molde realizado clinicamente em um paciente. Este modelo será escaneado e digitalizado para unidade CAD em que um software é utilizado para realizar o desenho tridimensional da futura restauração protética. Existe também a possibilidade do escaneamento intra-oral e exportação das imagens diretas para a unidade CAD, porém desta forma transmitimos imagens fragmentadas, o que demanda um maior tempo para digitalização de arcadas dentárias maiores e riscos de imperfeições no processo de escaneamento e digitalização. A digitalização da restauração protética é enviada para a unidade CAM para usinar a prótese em uma fresadora. Após a usinagem realiza-se se necessário a sinterização da prótese e em seguida aplica-

se a cobertura cerâmica (BERNARDES et al., 2012; CORREIA et al., 2006; MORMANN, 2006).

2.2 LIGAS ODONTOLÓGICAS À BASE DE Co-Cr

No início do século XX, Elwood Haynes iniciou a pesquisa em ligas à base de cobalto e observou que os elementos químicos molibdênio e tungstênio poderiam ser adicionados em ligas binárias à base de Co-Cr para o desenvolvimento de ligas ternárias Co-Cr-Mo e Co-Cr-W, as quais foram denominadas Stellite. A adição destes elementos elevou as propriedades mecânicas em aplicações em alta temperatura, possibilitando a utilização em válvulas de combustão internas e ferramentas de corte (DAVIS, 2000).

Na década de 1930, o pesquisador Albert W. Merrick desenvolveu uma liga com 65% de cobalto, 30% de cromo e 5% de molibdênio, denominada Vitallium, que apresentava boa compatibilidade com o tecido corporal, sendo aplicadas em próteses de juntas de quadril, componentes cirúrgicos como parafusos e pregos (BARAKAT; ASGAR, 1986; DAVIS, 2000).

Atualmente, a American Society for Testing and Materials (ASTM) indica cinco tipos de ligas para aplicação em implantes cirúrgicos: Co-Cr-Mo (F75) e Co-Cr-Mo (F799); e as ligas trabalhadas Co-Cr-W-Ni (F90), Co-Ni-Cr-Mo (F562) e Co-Cr-Mo (F1537). Além da ASTM F1377 que se recomenda para especificação de pós da liga Co-28Cr-6Mo (ASTM-F1537, 2011; ASTM-F562, 2013; ASTM-F75, 2012; ASTM-F799, 2011; ASTM-F90, 2014).

As ligas F75, F799 e F1537 apresentam faixas de composição química próximas, a diferença está na técnica de fabricação. Obtém-se a liga F75 por fundição, a F799 por forjamento a quente após a fundição e a liga F1537 emprega-se na condição trabalhada. As ligas F90 e F562 contêm a adição de outros elementos químicos como níquel e/ou tungstênio. A faixa de composição química das ligas à base de Co-Cr são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição química das ligas ASTM F75, ASTM F1537, ASTM F799, ASTM F90 e ASTM F562.

	Composição (%massa)									
	ASTM F75		ASTM F1537		ASTM F799		ASTM F90		ASTM F562	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Cromo	27,00	30,00	26,00	30,00	26,00	30,00	19,00	21,00	19,00	21,00
Molibdênio	5,00	7,00	5,00	7,00	5,00	7,00	-	-	9,00	10,50
Tungstênio	-	0,20	-	-	-	-	14,00	16,00	-	-
Níquel	-	0,50	-	1,00	-	1,00	9,00	11,00	33,00	37,00
Ferro	-	0,75	-	0,75	-	0,75	-	3,00	-	1,00
Titânio	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	1,00
Alumínio	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbono	-	0,35	-	0,14	-	0,14	0,05	0,15	-	0,025
Silício	-	1,00	-	1,00	-	1,00	-	0,40	-	0,15
Fósforo	-	0,020	-	-	-	-	-	0,040	-	0,015
Enxofre	-	0,010	-	-	-	-	-	0,030	-	0,010
Manganês	-	1,00	-	1,00	-	1,00	1,00	2,00	-	0,15
Nitrogênio	-	0,25	-	0,25	-	0,25	-	-	-	-
Boro	-	0,010	-	-	-	-	-	-	-	0,015
Cobalto	Balanço		Balanço		Balanço		Balanço		Balanço	

Fonte: ASTM F75-12; ASTM F1537-11; ASTM F799-11; ASTM F90-14; ASTM F562-13.

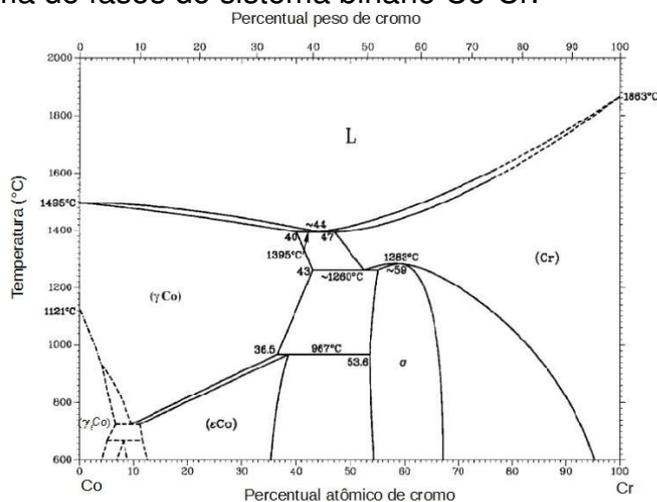
2.2.1 Estudo dos diagramas de equilíbrio do sistema Co-Cr-Mo

Para entender as fases presentes na liga, o estudo dos diagramas de equilíbrio é uma etapa primordial. Antes de estudar o sistema ternário Co-Cr-Mo precisa-se primeiro compreender os sistemas binários Co-Cr, Co-Mo e Cr-Mo.

2.2.1.1 Sistema Co-Cr

O sistema binário Co-Cr apresenta como principal característica a transformação alotrópica da fase (ϵ Co) \leftrightarrow (γ Co), na qual ocorre uma mudança de estrutura cristalina de hexagonal compacta (HC) (ϵ Co) para estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (γ Co). No entanto, como esta transformação ocorre lentamente, não há uma concordância na literatura sobre a temperatura da transformação. O diagrama proposto por Massalski (1990) foi obtido de forma calculada e apresenta a transformação magnética do cobalto, onde a fase (γ fCo) ferromagnética se transforma em (γ pCo) paramagnético. Esta transformação de segunda ordem acontece com o decréscimo da temperatura e com o aumento do percentual de cromo até a temperatura de $\sim 855^\circ\text{C}$ quando esta se transforma em primeira ordem, conforme apresentado no diagrama de equilíbrio da Figura 3.

Figura 3 – Diagrama de fases do sistema binário Co-Cr.



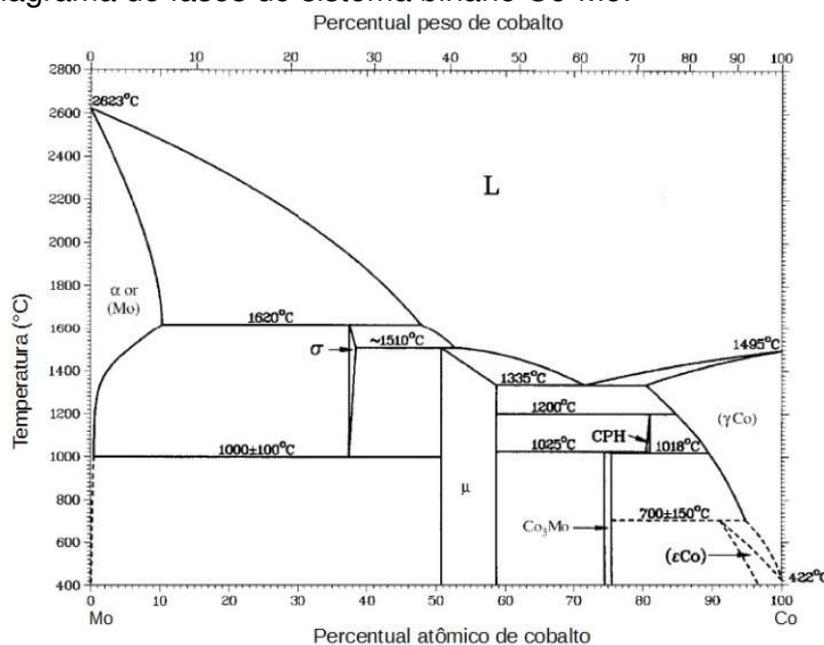
Fonte: adaptado de Gupta, 2005a.

Propõe-se que ocorram outras reações como: uma reação eutética em torno da temperatura de 1395-1397°C, na qual, $L(\sim 44\text{at.}\%Cr) \leftrightarrow (\gamma\text{Co})(40\text{at.}\%Cr) + (Cr)(47\text{at.}\%Cr)$; na temperatura de 1283°C acontece uma transformação congruente $(Cr) \leftrightarrow \sigma$ para $\sim 59\text{at.}\%Cr$; a reação eutetóide $(Cr)(\sim 52\text{at.}\%Cr) \leftrightarrow (\gamma\text{Co})(43\text{at.}\%Cr) + \sigma(\sim 55\text{at.}\%Cr)$ com temperatura em torno de 1260-1266°C e uma transformação peritetóide $(\gamma\text{Co})(36,5\text{at.}\%Cr) + \sigma(53,6\text{at.}\%Cr) \leftrightarrow (\epsilon\text{Co})(\sim 52\text{at.}\%Cr)$ em 967°C (GUPTA, 2005a; MASSALSKI, 1990).

2.2.1.2 Sistema Co-Mo

Massalski (1990) propôs o diagrama de equilíbrio para o sistema Co-Mo, que apresenta como fases terminais a solução sólida rica em molibdênio (Mo) de estrutura cristalina CCC (cúbica de corpo centrado) e a solução sólida rica em cobalto que sofre a transformação alotrópica $(\epsilon\text{Co}) \leftrightarrow (\gamma\text{Co})$. O diagrama de fase do sistema Co-Mo está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama de fases do sistema binário Co-Mo.



Fonte: adaptado de Massalski, 1990.

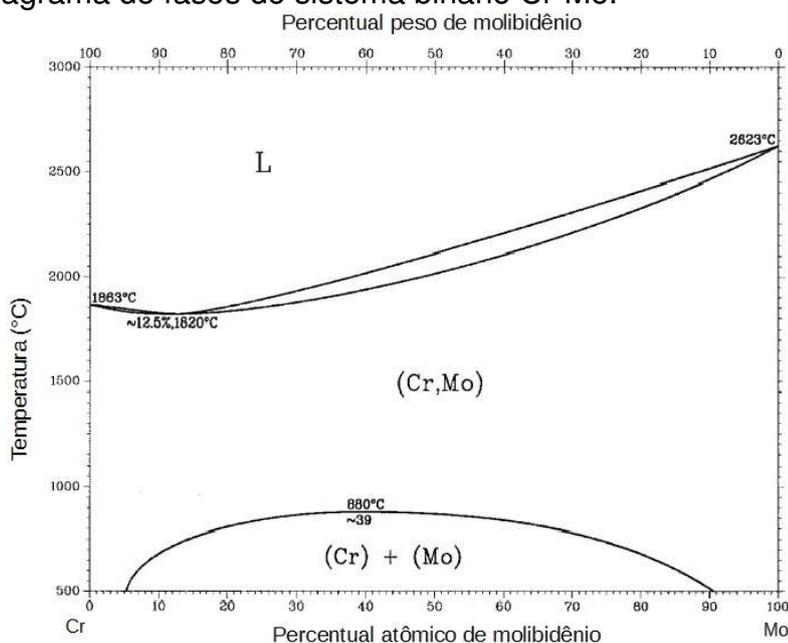
Este apresenta quatro fases intermediárias Co_9Mo_2 , Co_3Mo , Co_7Mo_6 (μ) e σ . A fase σ é formada pela transformação na temperatura de 1620°C,

$L(\sim 49\text{at.}\%Co) + (Mo)(\sim 11\text{at.}\%Co) \leftrightarrow \sigma(\sim 38\text{at.}\%Co)$ e a fase μ pela reação $L(\sim 53\text{at.}\%Co) + \sigma(\sim 39\text{at.}\%Co) \leftrightarrow \mu(\sim 51\text{at.}\%Co)$ em $\sim 1510^\circ C$, sendo ambas transformações peritéticas. Na temperatura de $1355^\circ C$ acontece a transformação eutética $L(72\text{at.}\%Co) \leftrightarrow \mu(\sim 58\text{at.}\%Co) + (\gamma Co)(\sim 81\text{at.}\%Co)$, três transformações peritéticas foram encontradas, $\mu(\sim 59\text{at.}\%Co) + (\gamma Co)(\sim 85\text{at.}\%Co) \leftrightarrow Co_9Mo_2(81,81\text{at.}\%Co)$, $\mu(\sim 59\text{at.}\%Co) + Co_9Mo_2(81,81\text{at.}\%Co) \leftrightarrow Co_3Mo(75\text{at.}\%Co)$ e $Co_3Mo(75\text{at.}\%Co) + (\gamma Co)(\sim 95\text{at.}\%Co) \leftrightarrow (\epsilon Co)(\sim 91\text{at.}\%Co)$ em 1200, 1025 e $\sim 700^\circ C$ respectivamente. Transformações eutetóides foram observadas nas temperaturas de $1018^\circ C$ e $\sim 1000^\circ C$ com as respectivas reações: $Co_9Mo_2(81,81\text{at.}\%Co) \leftrightarrow Co_3Mo(75\text{at.}\%Co) + (\gamma Co)(\sim 90\text{at.}\%Co)$ e $\sigma(\sim 39\text{at.}\%Co) \leftrightarrow (Mo)(\sim 0,5\text{at.}\%Co) + \mu(\sim 51\text{at.}\%Co)$.

2.2.1.3 Sistema Cr-Mo

O sistema Cr-Mo se caracteriza por ser isomorfo com mínimo em $1820^\circ C$ e 12,5 at.%Cr. A solução sólida (Cr,Mo) com estrutura cristalina CCC apresenta um campo de imiscibilidade abaixo de $\sim 800^\circ C$, conforme apresentado na Figura 5 (VENKATRAMAN; NEUMANN, 1987).

Figura 5 – Diagrama de fases do sistema binário Cr-Mo.

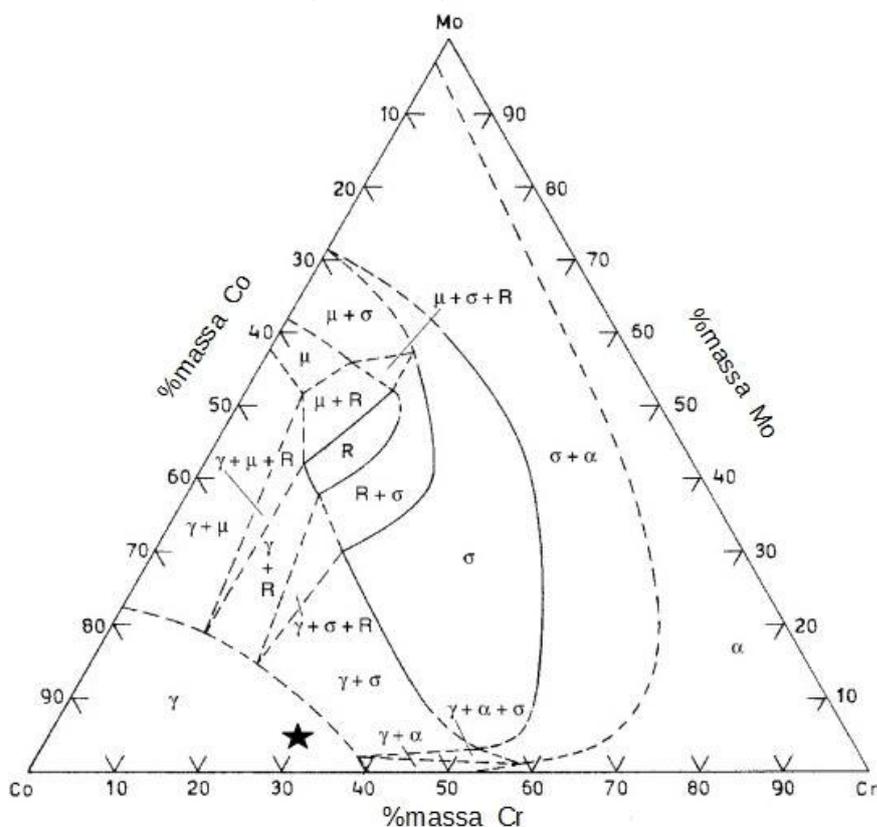


Fonte: adaptado de Venkatraman e Neumann, 1987.

2.2.1.4 Sistema Co-Cr-Mo

Rideout et al.¹ (1951 apud GUPTA, 2005b p.91) através de técnicas experimentais foi o primeiro autor a propor uma isoterma para o ternário Co-Cr-Mo, na qual observou-se a presença da fase σ advinda do sistema binário Co-Cr e da fase μ presente no binário Co-Mo e entre estas duas fases foi descoberta uma nova fase intermediária R. Utilizando-se de técnicas experimentais mais avançadas, propôs uma nova isoterma para 1300°C em que, conseguiu delimitar com uma melhor precisão os campos das fases σ , μ e R. Além do campo de solubilidade da fase α , que não havia sido determinado. Na isoterma de 1300°C pode-se observar a presença de quatro campos trifásicos formados por: $\gamma + \mu + R$; $\mu + \sigma + R$; $\gamma + \sigma + R$; $\gamma + \alpha + \sigma$, e conforme apresentado na Figura 6 (GUPTA, 2005b).

Figura 6 – Isoterma de 1300°C (%massa) do ternário Co-Cr-Mo.



Fonte: adaptado de Gupta, 2005b.

¹ S. Rideout, W.D. Manly, E.L. Kamen, B.S. Lement, and P.A. Beek, Intermediate Phases in Ternary Alloy Systems of Transition Elements, Trans. AIME, Vol 191, 1951, p 872-876.

Nos três sistemas binários Co-Cr, Cr-Mo e Co-Mo observou-se oito fases intermetálicas. Já na seção isotérmica de 1300°C do ternário Co-Cr-Mo, identificou-se a fase intermetálica R com composição de $\text{Co}_{49}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_{30}$. Os dados das estruturas cristalinas² das fases presentes em ligas de Co-Cr-Mo estão apresentados na Tabela 2 (GUPTA, 2005b).

Tabela 2 – Dados das estruturas cristalinas das fases do sistema Co-Cr-Mo.

Fase	Composição	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Tipo	Parâmetro de rede (nm)	
					a	c
α	(Cr), (Mo), (Cr,Mo)	cI2	Im3m	W	-	-
γ	(γ Co)	cF4	Fm3m	Cu	-	-
ϵ	(ϵ Co)	hP2	P6 ₃ /mmc	Mg	-	-
σ	Cr_8Co_7	tP30	P4 ₂ /mnm	$\sigma(\text{Fe,Cr})$	0,87580	0,45360
-	$\text{Co}_9\text{Mo}_{15}$	-	-	-	0,92287	0,48269
Co_3Cr	Co_3Cr	hP8	P6 ₃ /mmc	Ni_3Sn	0,50280	0,40340
Co_2Cr	Co_2Cr	-	-	-	-	-
Co_3Cr_2	Co_3Cr_2	-	-	-	-	-
π	Co_9Mo_2	h	-	-	-	-
κ	Co_3Mo	hP8	P6 ₃ /mmc	Ni_3Sn	0,51245	0,41125
μ	Co_7Mo_6	hR13	R3m	Fe_7W_6	0,47620	2,5015(a)
R	$\text{Co}_{49}\text{Cr}_{21}\text{Mo}_{30}$	hR53	R3	R(Co,Cr,Mo)	1,09030	1,9342(a)

(a) Parâmetros de rede da célula hexagonal

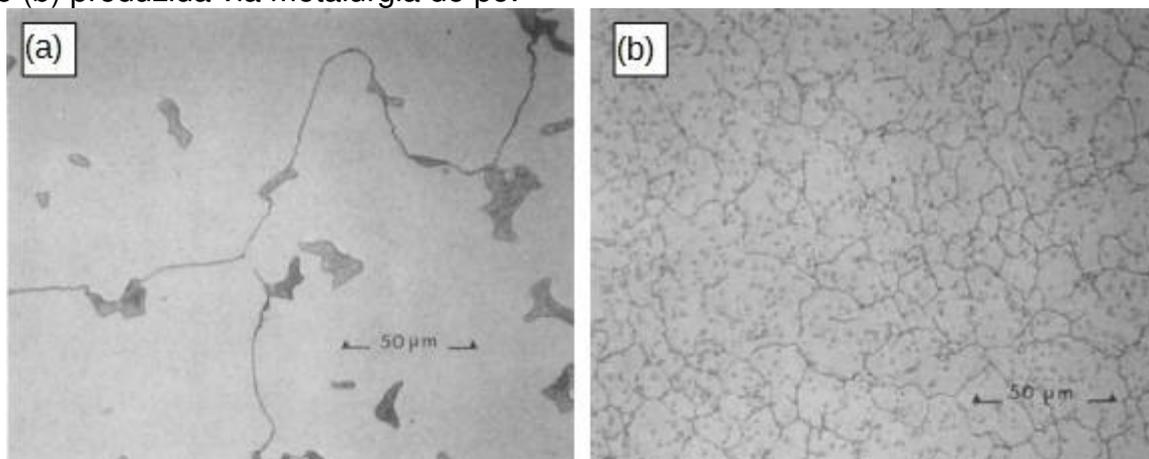
Fonte: adaptado de Gupta, 2005b.

2.2.2 Microestrutura e propriedades

As propriedades mecânicas das ligas fundidas (F75) ficam prejudicadas pelo processo de solidificação, resultado da formação dendrítica e do crescimento acentuado do tamanho de grão. Para evitar o decréscimo das propriedades mecânicas, a metalurgia do pó vem sendo empregada como método de obtenção de ligas à base de Co-Cr para utilização em próteses e implantes dentários. A liga F75 produzida a partir do pó foi processada através de compressão isostática sob condições de 100MPa a 1100°C por 1 hora e forjada para adquirir a forma final. Nesta condição, apresentou melhores propriedades em fadiga, limite de escoamento e limite de resistência devido ao refinamento dos grãos, como apresentado na Figura 7 (RATNER et al., 1996).

² Estruturas cristalinas vide Anexo A.

Figura 7 – Microestrutura de ligas de Co-Cr-Mo. (a) liga no estado bruto de fusão e (b) produzida via metalurgia do pó.



Fonte: adaptado de Ratner et al., 1996.

Os precipitados de carbeto são fases secundárias comuns nas ligas fundidas (F75) e nas forjadas a quente (F799), nas quais, encontra-se como mais estável o carbeto do tipo $M_{23}C_6$ (M representa Co, Cr ou Mo). Estes se distribuem nas regiões dos contornos de grão e dificultam o movimento das discordâncias, sendo apontado com um dos fatores para o aumento da resistência mecânica. O tratamento de recozimento na temperatura de $1230^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ tem sido o mais eficaz para a completa dissolução dos carbeto, no entanto, necessita de mais estudos visto que foram encontradas ligas com completa dissolução em tempos de quatro horas e outras que necessitaram de 72 horas de tratamento, dependendo da composição química (VARANO, 1998).

Outras fases secundárias que podem ser encontradas em ligas de Co-Cr-Mo são as fases intermetálicas σ , μ e R. Estas afetam negativamente as propriedades mecânicas, tais como ductilidade e tensão de ruptura. Regiões próximas às fases secundárias apresentaram um decréscimo do teor de cromo em solução sólida, o que ocasiona na redução de propriedades eletroquímicas. Pesquisas que realizaram a caracterização microestrutural da liga biocompatível (F75) apontam a presença da fase intermetálica σ e de carbeto $M_{23}C_6$ (GIACCHI et al., 2011; ROSENTHAL et al., 2010).

A microestrutura das ligas forjadas (F799) e produzidas por metalurgia do pó tende a apresentar porções de fase hexagonal (ϵCo), o que geralmente aumenta o limite de escoamento e resistência à fadiga. Esta transformação

também pode ser encontrada nas ligas (F562) devido ao elevado percentual de níquel presente nestas ligas (RATNER et al., 1996).

A transformação $(\gamma\text{Co})(\text{CFC}) \leftrightarrow (\epsilon\text{Co})(\text{HC})$ pode acontecer induzida por tensão, atérmica e isotérmica. Como a formação das fases de ligas de Co-Cr esta intrinsicamente ligada com as características microestruturais, como baixa energia de falha de empilhamento e maclas. Em tratamentos em temperaturas acima de 1100°C, o resfriamento forçado provoca a transformação de forma atérmica (martensítica). A transformação quando ocorre induzida por tensão pode ser comparada a transformação dos aços TRIP, devido à combinação de ductilidade e ganho de resistência mecânica pela transformação martensítica. A transformação $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$ ocorre preferencialmente nas regiões de defeitos como nas regiões de falhas de empilhamento e apresenta cinética lenta (DAHAN; MORPHY; RAJAN, 1984; HUANG; LOPEZ, 1999a, 1999b; RAJAN, 1982).

Portanto, como as propriedades mecânicas finais das ligas à base de Co-Cr variam de acordo com processamento empregado, as ligas forjadas (F799) e trabalhadas (F1537) quando comparadas com as ligas fundidas (F75) também apresentam propriedades superiores em termos de tensão de escoamento e resistência à fadiga, conforme apresentado na Tabela 3 (RATNER et al., 1996).

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das ligas ASTM F75, ASTM F799, ASTM F90 e ASTM F562.

ASTM	Condição	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de ruptura (MPa)
F75	Fundida/recozida	210	448 – 517	655 – 889
	Metalurgia do pó	253	841	1277
F799	Forjada a quente	210	896 – 1200	1399 – 1586
F90	Recozida	210	448 – 648	951 – 1220
	Trabalhada a frio (44%)	210	1606	1896
F562	Forjada a quente	232	965 – 1000	1206
	Trabalhada a frio e envelhecida	232	1500	1795

Fonte: adaptado de Ratner et al., 1996.

As ligas de Co-Cr quando comparadas a outras ligas metálicas como ligas de aços inoxidáveis e ligas à base de titânio apresentam propriedades superiores em relação à resistência ao desgaste e fadiga. No entanto, as ligas de aço inoxidáveis apresentam as vantagens de disponibilidade e baixo de custo de

produção. A Tabela 4 apresenta uma relação de propriedades mecânicas de ligas metálicas odontológicas.

Tabela 4 – Propriedades mecânicas de ligas odontológicas.

Material	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Resistência à fadiga (MPa)
Aço inoxidável laminado a frio (30%)	190	792	310 – 448
ASTM F75	210	448 – 517	207 – 310
ASTM F1537	210	896 – 1200	600 – 896
Ti-6%Al-4%V	116	896	620

Fonte: adaptado de Varano, 1998.

2.3 METALURGIA DO PÓ

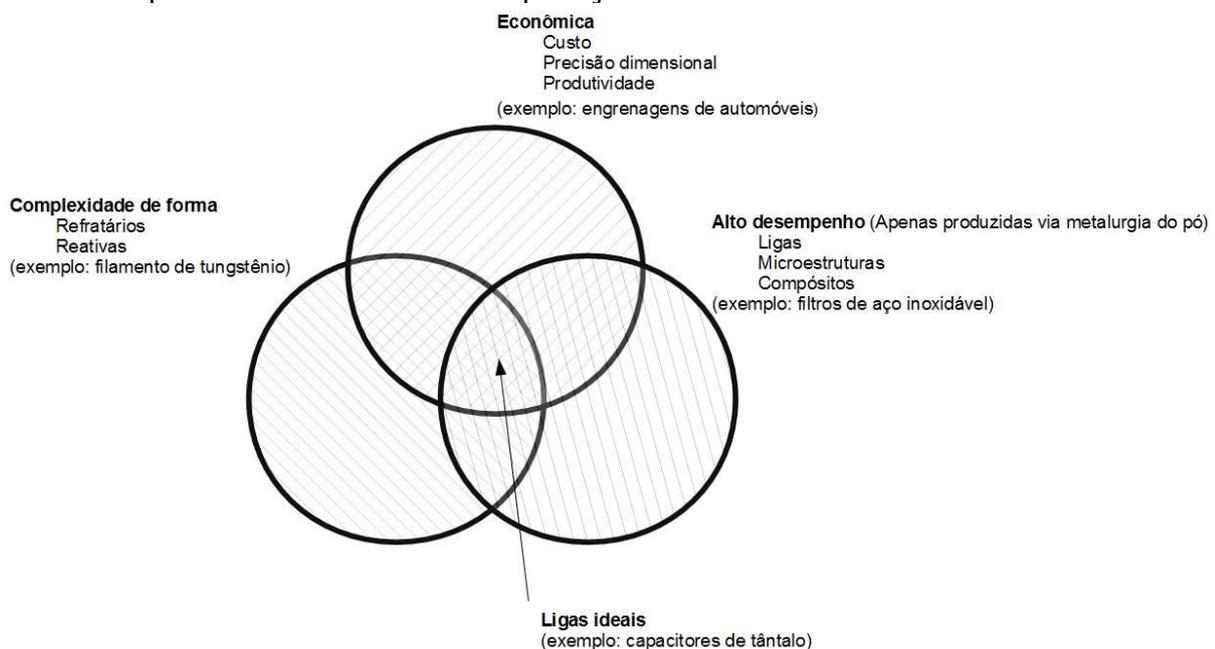
No início do século XX a indústria de filamentos de lâmpadas incandescentes e componentes elétricos necessitava da produção em grande escala de metais com alto ponto de fusão como tungstênio e molibdênio, uma vez que ainda não existiam equipamentos de fundição apropriados. A solução encontrada foi utilizar o pó destes elementos de alto ponto de fusão para a produção destes componentes. No entanto, a consolidação da metalurgia do pó somente aconteceu após a década de 60, quando se tornou possível a produção de pós mais compressíveis, além do desenvolvimento de novos processos de compressão e da produção de novos materiais a base de alumínio, titânio e superligas (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

German (1994) introduziu o conceito do diagrama de Venn que apresenta como os materiais produzidos a partir do pó podem ser categorizados. Estes são divididos em materiais economicamente viáveis, de alto desempenho e que possuem formas complexas. O primeiro relaciona o baixo consumo de energia e matéria-prima aliada à alta produtividade, proporcionando boa viabilidade econômica para a sua aplicação. Outra classe são aqueles materiais de alto desempenho, que só podem ser produzidos via metalurgia do pó. A última classe é aquela na qual os materiais que possuem geometria complexa e são muito difíceis de serem produzidos por outras técnicas de produção, na qual a

intersecção das três classes é região ideal de aplicação. O diagrama de Venn é apresentado na Figura 8.

O campo de aplicação da metalurgia do pó é muito extenso devido à capacidade de produção de peças com bom acabamento final e com formatos complexos. Na classe dos materiais na qual são economicamente mais viáveis, destacam-se os das indústrias automotivas para a produção de engrenagens e válvulas. As ligas refratárias e reativas são exemplos de aplicações de ligas que são produzidas a partir do pó, porque possuem complexidade de forma e sua produção por outras técnicas possuem vias complicadas. Algumas ligas que somente podem ser produzidas via metalurgia do pó são: compósitos de metal cerâmica, metais poroso e ligas reforçadas com dispersão de óxidos. Ressaltar que esta classe apresenta propriedades ou microestruturas características deste processo tal como boa usinabilidade, boa tolerância dimensional e evita-se o fenômeno da segregação que acontece em ligas fundidas (GERMAN, 1994).

Figura 8 – Diagrama de Venn para metalurgia do pó, onde a intersecção dos círculos representa a área ideal de aplicação.

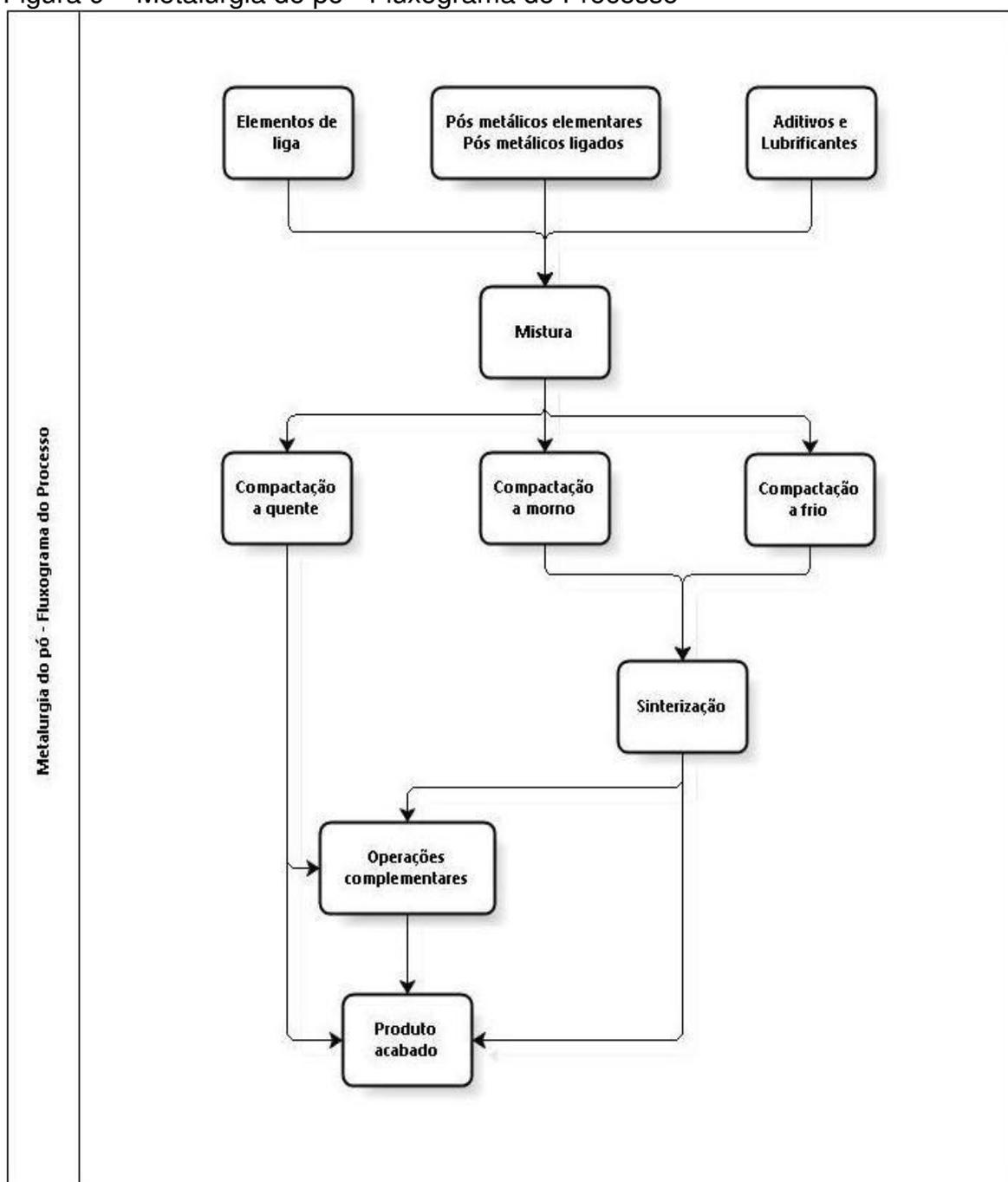


Fonte: adaptado de German, 1994.

A rota de fabricação de peças via metalurgia do pó é apresentada na Figura 9. Na etapa inicial acontece o processo de obtenção e caracterização do pó metálico. Na etapa seguinte ocorre mistura do pó com aditivos e/ou lubrificantes, caso estes sejam necessários, e após a mistura, inicia-se o processo

de compactação do pó, que pode ocorrer com ou sem aquecimento. Caso a compactação seja a frio ou a morno, realiza-se o processo de sinterização como etapa seguinte. Algumas operações complementares de usinagem e tratamentos térmicos secundários podem ser realizadas em etapas posteriores para se atingir o acabamento e/ou tolerância dimensional exigida da peça final (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Figura 9 – Metalurgia do pó - Fluxograma do Processo



Fonte: adaptado de Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.

2.3.1 Obtenção e caracterização dos pós-metálicos

Quatro processos de obtenção de pós metálicos se destacam nos dias atuais. O primeiro utiliza-se do processo de redução ou decomposição química para a obtenção dos pós, o segundo utiliza-se da eletrodeposição, o terceiro emprega-se processos mecânicos como moagem e o quarto, e mais importante para este trabalho, o processo de atomização (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

O processo de atomização vem sendo largamente empregado pela facilidade de obtenção de metais puros e ligas a partir de um líquido, no qual, o procedimento básico da atomização consiste na aceleração de um líquido através de um orifício onde se aplica um jato de água ou gás nesta projeção do líquido, para haver a solidificação das partículas. Alguns parâmetros de processo são determinantes para as características do pó a ser obtido como: atmosfera do forno, tamanho do orifício, pressão e velocidade da água ou gás, taxa de resfriamento e etc. Como há uma vasta gama de parâmetros de processos o formato do pó obtido pode ser de forma irregular ou de forma esférica (GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Os pós metálicos obtidos apresentam diferentes formas e tamanhos conforme é apresentado na Figura 10, além da possibilidade de diferentes modos de empacotamento. Alguns parâmetros de caracterização de partículas são: o tamanho e distribuição das partículas, a área de superfície, a densidade das partículas, as fases presentes e em relação à homogeneidade (GERMAN, 1994; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Figura 10 – Formatos dos pós.



Fonte: Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.

2.3.2 Sinterização

A sinterização consiste em um tratamento térmico de um sistema de partículas ou de um corpo poroso, com ou sem aplicação de pressão externa, que visa produzir uma forte união entre as partículas através do transporte de massa em escala atômica sob condições controladas de tempo, temperatura e atmosfera. Geralmente, a temperatura da sinterização é da ordem 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão da liga considerada (CHIAVERINI, 1992; THUMMLER; THOMMA, 1966).

Vários tipos de sinterização podem ser realizados nos metais, no entanto, os mais utilizados são: sinterização via fase líquida e no estado sólido. A sinterização via fase líquida acontece quando há algum aditivo ou constituinte que se funde com temperaturas inferiores as da temperatura de sinterização do metal de base, havendo a formação de uma fase líquida. Por consequência, quando o transporte de massa e calor acontece no estado sólido o processo é chamado de sinterização no estado sólido (CHIAVERINI, 1992; GERMAN; SURI; PARK, 2009). Uma vez que na liga estudada a sinterização acontece no estado sólido, um enfoque será dado neste processo.

2.3.2.1 Sinterização no estado sólido

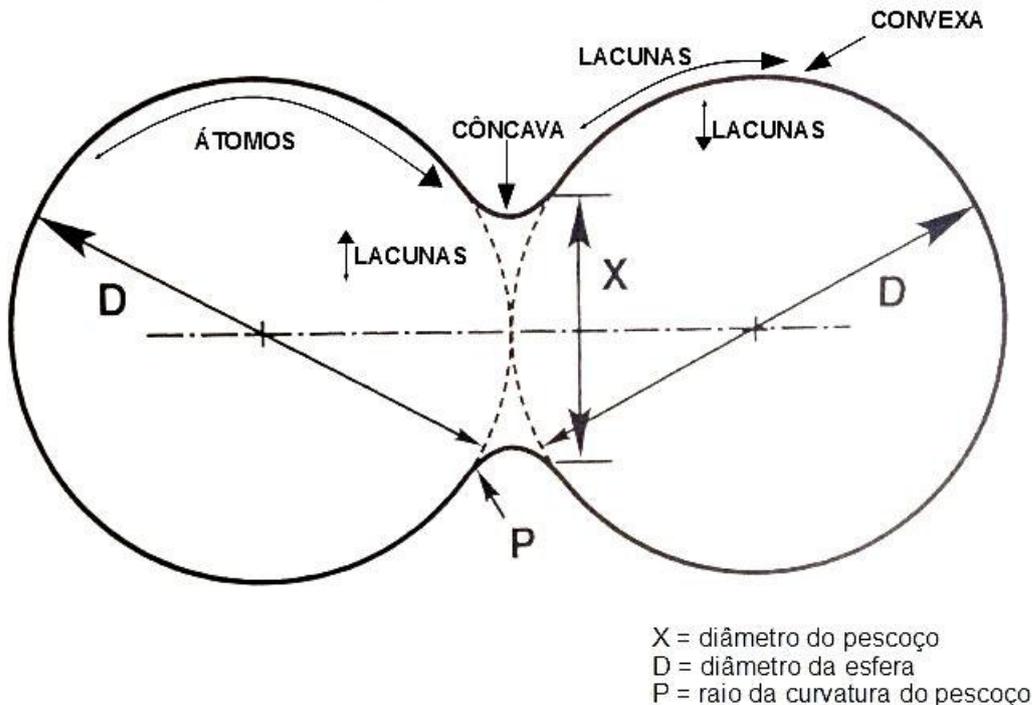
A sinterização no estado sólido pode ocorrer com ou sem aplicação de uma pressão externa, através de uma fase ou de uma mistura de constituintes. Portanto, a sinterização ocorre pelo transporte difusional de massa promovido pela diferença de potencial químico entre átomos e lacunas (GERMAN, 1996).

Para explicar como acontece o transporte de massa durante a sinterização no estado sólido utilizou-se um modelo de duas esferas de mesmo tamanho. Todavia este modelo tem suas limitações, uma vez que este não descreve o sistema real das partículas. No sistema real de partículas, deve ser considerado que estas possuem formatos e tamanhos variados e o grau de compactação não é perfeitamente uniforme, além da influência da utilização de atmosferas que

podem ser reativas e do possível emprego de componentes orgânicos como lubrificantes, aditivos e ligantes.

A Figura 11 apresenta o modelo de duas esferas, na qual, pode-se observar que as esferas estão em contato e que as superfícies apresentam curvaturas. As superfícies de curvatura sempre apresentam alguma tensão associada à energia de superfície, que pode ser calculada pela equação de Laplace. Quando a superfície é côncava por convenção considera a curvatura negativa e que a superfície está em compressão. Na superfície convexa a curvatura é considerada positiva e esta em tração (GERMAN, 1996; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Figura 11 – Modelo de sinterização de duas esferas.

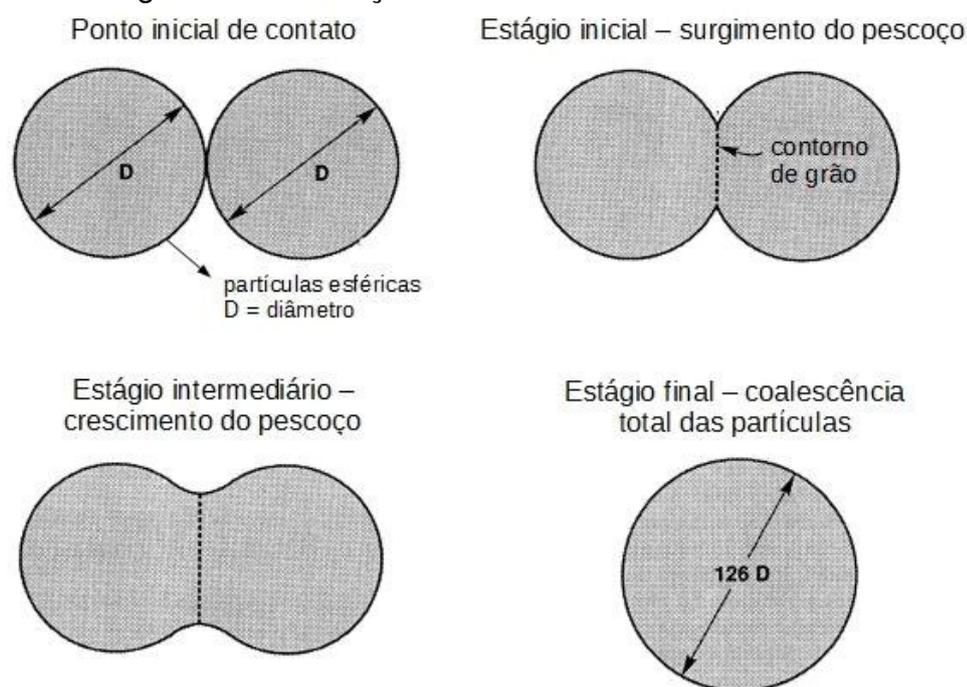


Fonte: adaptado de German, 1996.

Uma vez que o material sempre busca uma condição energética mais favorável, a diferença de potencial químico entre as regiões côncavas, que apresentam alta concentração de lacunas, e convexas que possuem alta concentração de átomos, promove o fluxo de átomos na direção da região de contato entre as partículas, formando os pescoços. Ao mesmo tempo há um fluxo de lacunas no sentido oposto. Por consequência, acontece a redução da área de superfície (GERMAN, 1996).

Diferentes fenômenos acontecem durante a sinterização como, por exemplo, o processo de geração e crescimento de pescoços, formação dos contornos de grão, densificação, ativação de mecanismos de transporte de massa e outros. O processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final, conforme apresentado na Figura 12 (GERMAN, 1996; THUMMLER; THOMMA, 1966).

Figura 12 – Estágios da sinterização no estado sólido



Fonte: adaptado de German, 1996.

O estágio inicial é marcado pela formação de contatos entre as partículas desde a compactação, seguida da ativação dos mecanismos de transporte de massa pela superfície, que promovem a formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde estes começam a interferir entre si. O gradiente de tensões gerado nas regiões dos pescoços é a força motriz deste estágio. Uma vez que as superfícies livres destas regiões são caracterizadas por ligações atômicas interrompidas. Como resultado, há o aumento da interface entre as partículas, diminuição da porosidade aberta e redução da área superficial (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

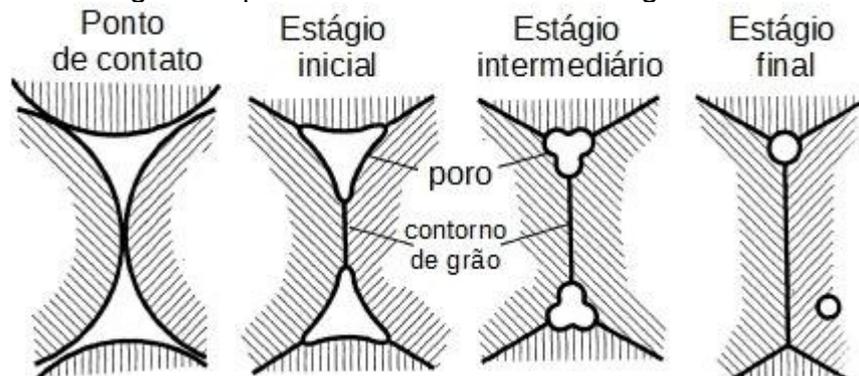
No estágio intermediário ocorre a densificação do compacto pelo crescimento dos pescoços e através da redução do diâmetro dos poros

interligados, causando a contração do compacto. Neste estágio, na medida em que os pescoços se alargam, o gradiente de tensões nestas regiões diminui, e a força motriz para continuar a sinterização passa a ser relacionada à curvatura dos poros. Por consequência, os canais de poros são fechados e os poros se tornam arredondados. A porosidade aberta desaparece (SWINKELS; ASHBY, 1981).

No estágio final acontece o isolamento e eliminação gradual dos poros. E caso o aporte térmico seja realizado por longos tempos, pode haver crescimento dos grãos. Portanto, a tensão envolvida neste estágio é um balanço entre a parcela dos poros e dos contornos de grão (SWINKELS; ASHBY, 1981).

Os poros podem ser vistos como uma grande acumulação de lacunas, e sua morfologia dependem do fluxo difusional de átomos e lacunas, que acontece devido à ativação de mecanismos de transporte de massa (GERMAN, 1996). A Figura 13 ilustra a alteração da morfologia dos poros que acontece durante a sinterização no estado sólido.

Figura 13 – Morfologia dos poros de acordo com o estágio da sinterização.



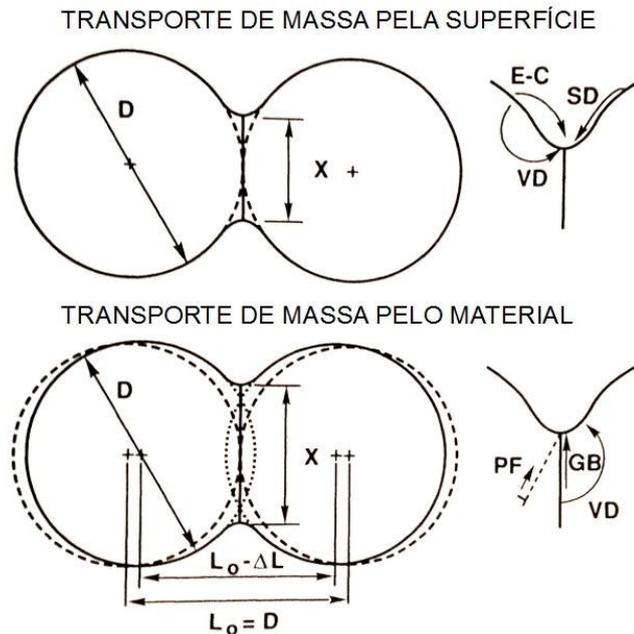
Fonte: adaptado de German, 1996.

Os mecanismos de transporte de massa que são ativados durante a sinterização no estado sólido determinam como a massa é transportada em resposta a força motriz do processo (ASHBY, 1969). A Figura 14 apresenta através do modelo de duas esferas as duas classes de mecanismos de transporte de massa: através da superfície e pelo interior do material.

Os mecanismos de transporte de massa pela superfície não provocam a densificação do compacto, mas são importantes no estágio inicial da sinterização. Uma vez que estes necessitam de menor aporte energético para as suas ativações, sendo os responsáveis pela geração do fluxo difusional de átomos,

para a criação dos pescoços. Existem três mecanismos de transporte de massa que atuam pela superfície do material: difusão pela superfície (SD), evaporação – condensação (E-C) e difusão pelo volume (VD) (THUMMLER; OBERACKER, 1995; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Figura 14 – Mecanismos de transporte de massa ativados durante a sinterização no estado sólido.



Fonte: adaptado de German, 1996.

A difusão pela superfície é o mecanismo que tem menor energia de ativação, logo se inicia em temperaturas inferiores. A movimentação dos átomos acontece devido à quebra das ligações existentes, os átomos se movem de forma randômica pela superfície e se alojam nos sítios disponíveis na superfície. Assim, o processo diminui na medida em que os defeitos nas superfícies são consumidos (GERMAN, 1996).

No mecanismo de evaporação – condensação, o transporte dos átomos acontece através dos poros, na qual a condensação acontece na superfície mais próxima. Em geral, o processo ocorre em maior quantidade em materiais que apresentam partículas com diâmetros pequenos e alta pressão de vapor. Assim, a camada de átomos na superfície convexa decresce, na medida em que superfície côncava dos pescoços aumenta, onde a pressão de vapor é levemente abaixo do equilíbrio (GERMAN, 1996; KANG, 2005).

A difusão pelo volume ou pelo reticulado acontece pela movimentação dos átomos que saem da superfície convexa, se deslocam no interior das partículas e emergem na superfície do pescoço, proporcionando apenas a adesão entre as partículas (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Os mecanismos de transporte de massa pelo interior do material se caracterizam por necessitarem de maior aporte energético para a ativação e por serem os responsáveis pela densificação do material. Existem três mecanismos de transporte de massa que atuam pelo interior do material: difusão pelo volume (VD), difusão pelo contorno de grão (GB) e escoamento plástico (PF) (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

A difusão pelo volume envolve a movimentação de átomos e lacunas pelo reticulado, onde três fatores regem o mecanismo: temperatura, composição e curvatura. Nos metais, o equilíbrio da população de lacunas, as quais aumentam com a temperatura, ditam a contribuição do processo durante a sinterização. Para ocorrer o mecanismo é necessário que um fluxo de lacunas saia da superfície do pescoço para os contornos de grão interarticulares e o fluxo de átomos seja na direção oposta, proporcionando a aproximação dos centros das partículas (KANG, 2005).

O transporte de massa pelo contorno de grão acontece devido ao seu desalinhamento, massa é retirada do contorno, sendo depositada nas bordas dos pescoços. A forma defeituosa dos contornos é o que possibilita a movimentação de massa, na qual, a energia de ativação deste mecanismo é geralmente intermediária, quando comparada a difusão pela superfície e difusão pelo volume. Portanto, o impacto da difusão pelo contorno durante a sinterização depende do tamanho do grão e do número de contornos por unidade de volume. (KANG, 2005).

O mecanismo de escoamento plástico acontece devido às discordâncias sofrerem escalada durante a absorção de lacunas, e deslocamento com desvio devido a tensão de superfície exceder a tensão de escoamento na temperatura de sinterização. Assim, as discordâncias interagem com as lacunas e promovem o transporte de massa (GERMAN, 1996).

2.3.2.2 Sinterização de ligas à base de Co-Cr

Estudos de ligas à base de Co-Cr produzidas por metalurgia do pó vem sendo realizados por diversos pesquisadores. Daud, Jamaludin e Bari (2011) pesquisaram a liga ASTM F75 através da sinterização no estado sólido. Os parâmetros de sinterização utilizados foram: temperaturas de patamar de 1250, 1300 e 1350°C, tempo de patamar de 90 minutos em atmosfera inerte. Os pesquisadores encontraram porosidade aparente de 0,02% para a temperatura de sinterização de 1350°C, com poros residuais nos contornos de grão, diferentemente daqueles das temperaturas de 1250 e 1300°C que estavam dispersos na região dos contornos e no interior dos grãos.

Rodrigues et al. (2011) estudaram a sinterização da liga Co-28.5Cr-6Mo-0.35C (%massa) para implantes dentários produzida a partir pós que foram atomizados em água. Os parâmetros de sinterização foram: temperaturas de patamar de 1150, 1280 e 1300°C, tempo de patamar de 60 minutos e atmosfera com 75 vol%N₂ e 25 vol%H₂. Os resultados mostraram que após a sinterização, a microestrutura é formada por uma matriz de cobalto, com carbeto de cromo e molibdênio dispersos nas regiões dos contornos de grão e dentro dos grãos. A temperatura de sinterização que gerou os melhores resultados foi 1280°C, visto que as amostras sinterizadas em 1300°C apresentaram elevada dureza, o que conduziu a uma perda da estabilidade dimensional e desempenho inferior em relação na resistência à corrosão.

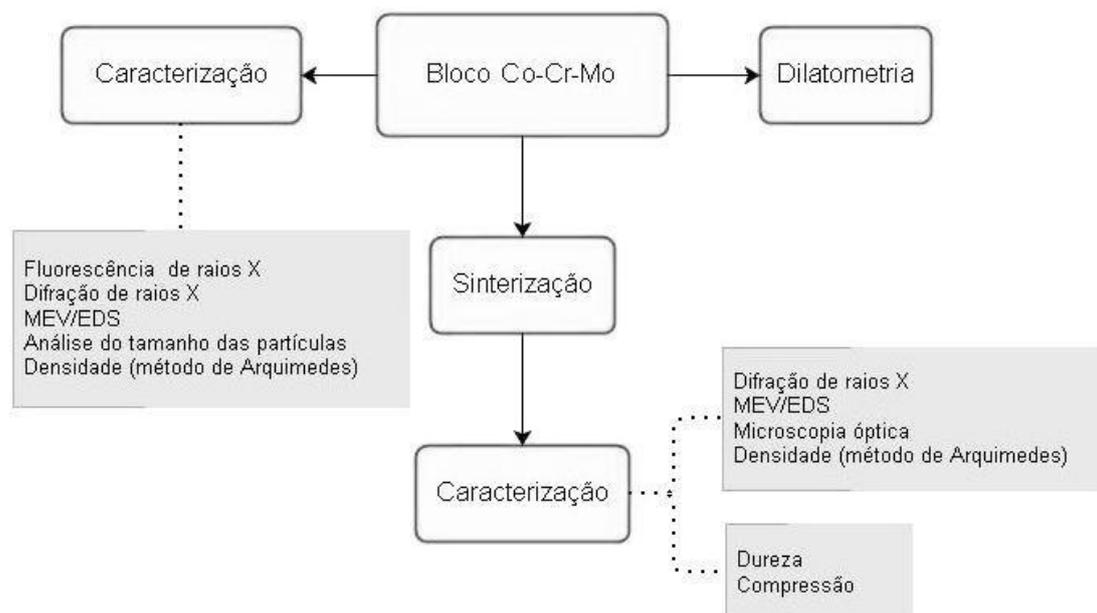
Song et al. (2006) analisaram a transformação martensítica da fase $(\gamma\text{Co})(\text{CFC}) \leftrightarrow (\epsilon\text{Co})(\text{HC})$ em pós atomizados de liga à base Co-Cr-Mo-C. No estudo, foram fabricados corpos de prova com ligante à base de parafina. A sinterização foi realizada em duas etapas: primeiro patamar de temperatura em 450°C durante uma hora, para a evaporação do ligante e o segundo patamar de temperatura foi realizado em temperaturas que variaram de 900 a 1300°C durante uma hora. O resfriamento foi realizado ao ar, para haver o resfriamento forçado da liga. Constatou-se que o aumento da temperatura de sinterização influenciava diretamente no desenvolvimento dos embriões da fase ϵCo , uma vez que os sítios de nucleação estavam concentrados nas regiões de defeitos. Regiões estas que foram formadas devido à presença de superfícies livres e do desenvolvimento dos

contornos de grão durante o processo de densificação do compacto, além da recristalização e crescimento do grão que ocorre nas partículas durante a sinterização. Outra constatação foi que a diminuição no percentual de carbono da liga favorece a transformação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção visa explicar os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, além da apresentação da matéria-prima utilizada. A Figura 15 apresenta as atividades experimentais realizadas neste trabalho.

Figura 15 – Atividades experimentais realizadas neste trabalho.

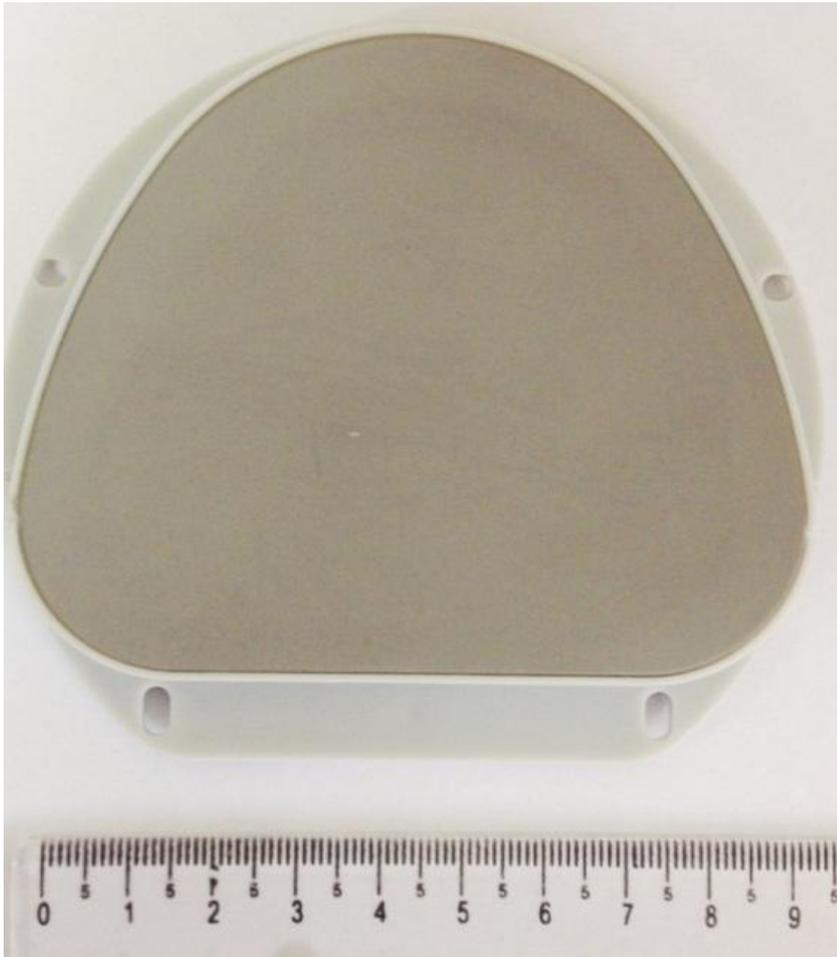


Fonte: Arquivo pessoal.

3.1 MATERIAL: BLOCO DE Co-Cr-Mo

O material utilizado neste trabalho foi um bloco metálico de Co-Cr-Mo, comercializado para confecção de próteses fixas ou móveis via usinagem CAD/CAM no sistema de fresagem AMANN®. A peça foi comercializada pela empresa brasileira “High Bond”, e possuía o nome comercial de Ceramill Sintron®. O bloco estudado possuía espessura de 10 mm, com a geometria apresentada na Figura 16.

Figura 16 – Bloco comercial de Co-Cr-Mo Ceramill Sintron® para usinagem CAD/CAM.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 5 apresenta a composição química do material estudado.

Tabela 5 – Composição química (%massa) da liga comercial Ceramill Sintron®. (Dados do fabricante)

Ceramill Sintron®	
Elemento	(%massa)
Co	66
Cr	28
Mo	5
Mn, Si, Fe	<1
Outros elementos (C, Ni)	<0,1
Aglutinantes orgânicos (peças em bruto no estado a verde)	1-2

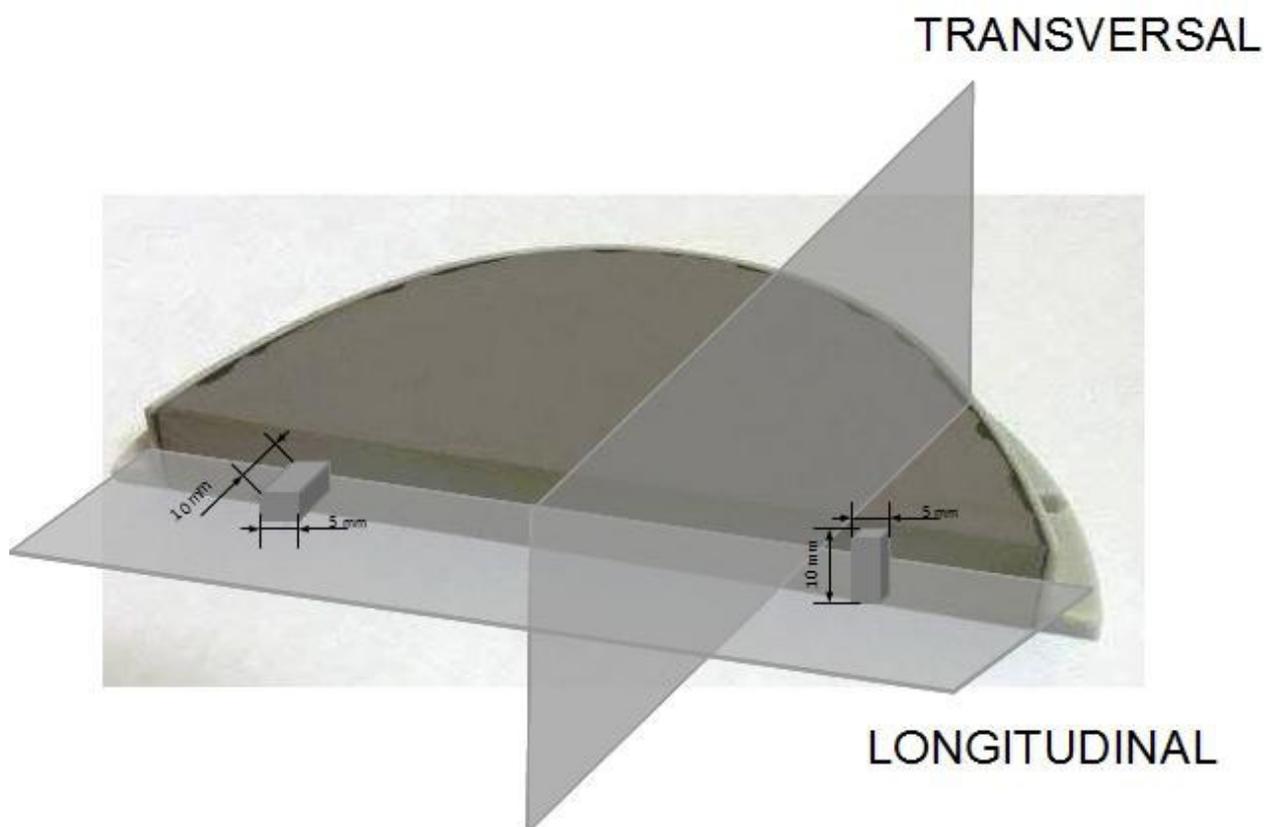
Fonte: CERAMILL SINTRON® - Manual de instruções de uso, 2015.

3.1.1 Corte

Para os experimentos de dilatométrica, sinterização e de realização de ensaios mecânicos, as amostras foram cortadas em formato de bloco de seção retangular. O corte foi realizado em uma máquina de corte de baixa rotação com disco de corte de alumina utilizando rotação entre 150 e 200 RPM, sem uso de fluido refrigerante.

As amostras dos experimentos de sinterização foram obtidas a partir da seção transversal do bloco com dimensões aproximadas de 10 x 5 x 5 mm. No ensaio de dilatométrica, utilizaram-se amostras com as mesmas dimensões. No entanto, estas foram obtidas através da seção transversal e longitudinal. A Figura 17 apresenta uma representação esquemática do corte das amostras na seção transversal e longitudinal do bloco.

Figura 17 – Representação de corte das amostras de seção transversal e longitudinal do bloco de Co-Cr-Mo Ceramill Sintron®



Fonte: Arquivo pessoal.

3.1.2 Tratamentos térmicos de sinterização

Os tratamentos térmicos foram realizados nas temperaturas de 800°C, 1000°C, 1200°C e 1300°C, estas temperaturas foram determinadas a partir dos resultados obtidos nos ensaios de dilatométrica. Em 800°C e 1000°C, os patamares utilizados foram 15 minutos, uma hora e quatro horas. Em 1200°C foram utilizados patamares de 15 minutos, uma, duas, três e quatro horas. E 1300°C utilizou-se patamar de uma hora.

As amostras foram encapsuladas sob vácuo em tubo de quartzo, porque observou-se que as amostras que foram utilizadas nos ensaios de dilatométrica apresentaram uma oxidação superficial com fluxo de argônio como atmosfera protetora. A inserção das amostras no forno foi realizada na temperatura de tratamento e o resfriamento foi realizado ao ar. Utilizou-se para os tratamentos térmicos descritos, forno de mufla da marca Jung modelo LF0613. Para as amostras tratadas nas temperaturas de 1200°C e 1300°C, utilizou-se um forno tubular da marca Lindberg.

Para os ensaios de compressão os tratamentos térmicos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram tratadas em temperatura de 800°C durante uma hora, em seguida as amostras foram retiradas do tubo de quartzo e novamente foram encapsuladas. Na segunda etapa, as amostras foram tratadas em 1300°C durante uma hora.

As condições experimentais das amostras sinterizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições experimentais das amostras sinterizadas neste trabalho.

Temperatura (°C)	Patamares de tempo				
	15 minutos	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
800	15 minutos	1 hora	-	-	4 horas
1000	15 minutos	1 hora	-	-	4 horas
1200	15 minutos	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
1300	-	1 hora	-	-	-
800/1300	-	1/1 hora	-	-	-

Fonte: Arquivo pessoal.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

Neste trabalho, foram aplicadas diferentes técnicas experimentais, proporcionando uma avaliação da composição química e das propriedades do bloco à base de Co-Cr-Mo.

3.2.1 Fluorescência de raios X

A análise química foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANalytical modelo Axios advanced. Realizou-se uma análise semi-quantitativa utilizando amostra fragmentada previamente de bloco pré-sinterizado. O pó fragmentado utilizado na análise foi o passante em peneira de 100 "mesh" (149 μm).

3.2.2 Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise eletrônica (EDS)

Para a análise microestrutural, utilizou-se de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com detecção de elétrons retroespalhados (ERE). As amostras que necessitaram de preparação metalográfica foram inicialmente embutidas em resina a frio à base de epóxi. Após o embutimento estas foram lixadas utilizando uma sequência de lixas de 800, 1200, 2400 e 4000 "mesh". O polimento foi realizado com suspensão de sílica coloidal. Depois da etapa de polimento, foi feita a limpeza das amostras em ultrassom em um béquer contendo álcool isopropílico por 10 minutos. Para as análises em microscopia óptica utilizou-se de ataque eletrolítico em amostras polidas com solução de 100 ml de água destilada e 4 ml de HCl e aplicou tensão de 5V durante 3 segundos.

O equipamento LEICA DmIRM foi utilizado para a obtenção de micrografias por microscopia óptica. E a microanálise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi realizada em cinco regiões aleatórias. As imagens de MEV e as

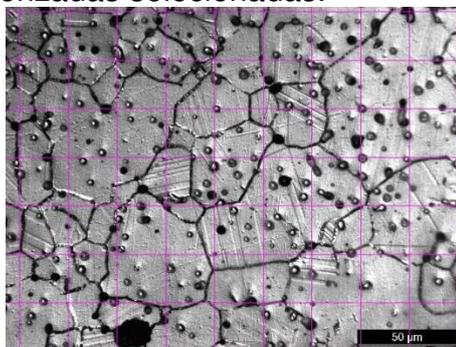
medidas pontuais de EDS (modelo SwiftED 3000) foram obtidas utilizando equipamento da marca HITACHI, modelo TM3000.

3.2.2.1 Análise de tamanho de grão de amostras sinterizadas

Através de imagens obtidas por microscopia óptica, realizou-se uma estimativa do tamanho de grão de amostras sinterizadas selecionadas. A grade usada para o cálculo do tamanho dos grãos foi plotada de forma aleatória utilizando o programa de computador ImageJ, de acordo com a norma ASTM E112-14, conforme ilustrado na Figura 18.

Foram analisadas quatro regiões de cada amostra sinterizada selecionada, e as ampliações utilizadas foram escolhidas de acordo com o tamanho dos grãos presentes nas micrografias. As ampliações e as áreas totais analisadas de cada amostra selecionada são apresentadas na Tabela 7.

Figura 18 – Representação da grade utilizada para o levantamento do tamanho de grão de amostras sinterizadas selecionadas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 7 – Ampliações e áreas totais utilizadas para as análises do tamanho de grão.

Temperatura (°C) – Patamar (hora)	Ampliação	Área analisada (mm ²)
1200 – 1	1000x	0,04
1200 – 2	1000x	0,04
1200 – 3	1000x	0,04
1200 – 4	500x	0,17
1300 – 1	200x	1,04
800/1300 – 1/1	200x	1,04

Fonte: Arquivo pessoal.

3.2.2.2 Análise do tamanho das partículas

Utilizando as imagens obtidas por microscopia eletrônica, realizou-se uma estimativa do tamanho das partículas do bloco original. O levantamento do tamanho das partículas foi realizado utilizando o programa de computador ImageJ, onde as etapas realizadas neste processo estão detalhadas no Apêndice A.

A análise do tamanho das partículas foi realizada em amostras sem preparação metalográfica e a área analisada correspondeu a aproximadamente 0,1 mm².

3.2.3 Difratomia de raios X

Os ensaios de difratometria de raios X foram realizados para a identificação das fases CFC (γ Co) e HC (ϵ Co) presentes nas amostras. Para estes experimentos, utilizou-se um equipamento Shimadzu XRD-6000 com tensão de 40kV; corrente de 30mA; tubo de Mo (Molibdênio); com passo angular de 0,05° e tempo de contagem por ponto de 3 segundos; ângulo (2θ) variando de 15 a 70.

Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente, em amostras maciças que passaram pela etapa de lixamento, na condição recebida e nas amostras sinterizadas. As fases presentes nas amostras foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando as informações cristalográficas reportadas por Villars e Calvert (1986) utilizando o programa de computador PowderCell versão 2.4 (2000).

3.2.4 Ensaios de dilatomia

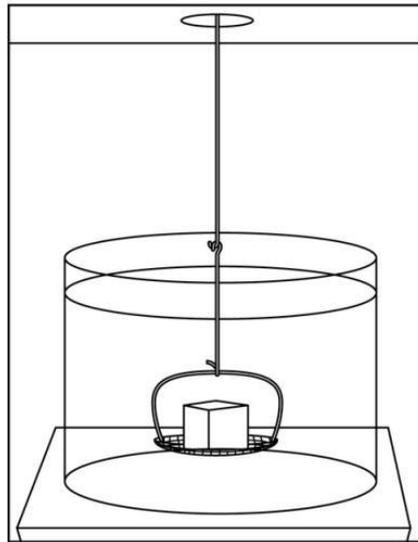
Os ensaios de dilatomia foram realizados para entender o comportamento da expansão e da contração do bloco estudado, uma vez que isto influencia na escolha das temperaturas e tempos de sinterização aplicados.

Os ensaios foram realizados em um 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 forno até a temperatura ambiente e resfriamento com taxa de 5°C/min sob fluxo de argônio (99,995%) como atmosfera protetora durante todo o ciclo.

3.2.5 Massa específica (método de Arquimedes)

A Figura 19 é uma ilustração do ensaio de determinação da massa específica utilizando o princípio de Arquimedes. Os ensaios foram realizados em amostras do bloco como recebido e em amostras sinterizadas, estes baseados na norma ASTM B962-14. Utilizou-se como líquido saturante água destilada com massa específica (págua) de 0,9982 g/cm³. O equipamento utilizado foi uma balança da marca Shimadzu modelo AUX220, com precisão de 0,0001g.

Figura 19 – Ilustração do método de Arquimedes.



Fonte: ASTM-B962, 2013.

Para a realização do ensaio mediu-se a massa a seco (m_s), em seguida, aplicou-se camadas de esmalte, para a selagem da amostra e mediu-se a massa a seco com esmalte (m_e). A última etapa foi medir a massa imersa aparente (m_i). A partir destes dados utilizou-se da Equação 1 para o cálculo da massa específica.

$$\rho = \frac{m_s \rho_{\text{água}}}{m_e - m_i} \quad (1)$$

A densidade relativa foi obtida através da Equação 2, em que, dividiu-se a massa específica obtida pela Equação 1 pela massa específica teórica ($\rho_{\text{teórico}}$). A massa específica teórica foi obtida do manual do produto, $\rho_{\text{teórico}} = 7,9 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_{\text{relativa}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{\text{teórico}}} \right) * 100 (\%) \quad (2)$$

A porosidade total foi encontrada através da Equação 3.

$$\text{Porosidade total} = 1 - \rho_{\text{relativa}} \quad (3)$$

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Ensaio mecânicos de dureza Vickers e compressão em temperatura ambiente foram realizados em amostras selecionadas.

3.3.1 Dureza Vickers

Medidas de dureza Vickers (HV) foram realizadas nas amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200°C, 1300°C e 800/1300°C. Para a realização dos ensaios utilizou-se amostras embutidas que passaram pelo processo de lixamento. As amostras sinterizadas em 800°C e 1000°C não foram ensaiadas devido à baixa densificação obtida, em testes preliminares as marcas de dureza ficaram sem a forma desejada.

O equipamento utilizado foi um microdurômetro Buehler MicroMet 6020, aplicou-se carga de 300 gf e tempo de aplicação de carga de 15 segundos.

Realizou-se 10 medidas de forma aleatória em cada amostra, de acordo a norma ASTM E384-16.

3.3.2 Ensaio de compressão

Uma prótese dentária durante o processo de mastigação esta sujeita a esforços mecânicos. Portanto, ensaios de compressão uniaxial de amostras na condição sinterizada em 800/1300°C – 1/1h foram realizados em temperatura ambiente com objetivo de determinar algumas propriedades mecânicas básicas.

Foram usinados corpos de prova cilíndricos de dimensões média de $5,12 \pm 0,04$ mm de diâmetro por $8,35 \pm 0,21$ mm de altura e ensaiados numa máquina universal de ensaios mecânicos, modelo EMIC DL 10000/700 . As condições para a realização dos ensaios mecânicos de compressão foram: velocidade do ensaio de 0,05 mm/min e célula de carga de 100 kN, de acordo com a norma ASTM E9-09.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão apresentados os resultados e as discussões das caracterizações do bloco recebido e das amostras sinterizadas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BLOCO RECEBIDO

Esta secção concentra-se na caracterização do bloco na condição como recebido, identificando a composição química e as características cristalográficas, além da avaliação da morfologia e distribuição do tamanho das partículas.

4.1.1 Composição química

O resultado obtido da análise semi-quantitativa de fluorescência de raios X é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química do bloco recebido de Co-Cr-Mo via fluorescência de raios X (%massa).

Amostra do bloco como recebido	
Elemento	(%massa)
Co	64,30
Cr	28,44
Mo	5,56
Mn	0,88
Si	0,31
P	0,18
Fe	0,17
Ca	0,12
Al	0,03
Total	100%

Fonte: Arquivo pessoal.

A análise de composição química pontual obtida por EDS é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição química em diferentes pontos do bloco de Co-Cr-Mo obtida por EDS (%massa).

	Cobalto	Cromo	Molibdênio	
Região 1	62,32	33,56	4,12	%atômico
	63,18	30,02	6,80	%massa
Região 2	62,27	33,68	4,05	%atômico
	63,16	30,15	6,69	%massa
Região 3	63,02	33,40	3,57	%atômico
	64,11	29,98	5,92	%massa
Região 4	62,82	33,24	3,94	%atômico
	64,11	29,76	6,50	%massa
Região 5	62,53	33,65	3,82	%atômico
	63,52	30,16	6,31	%massa
Média	62,59 ± 0,33	33,51 ± 0,18	3,90 ± 0,22	%atômico
	63,54 ± 0,40	30,01 ± 0,16	6,45 ± 0,35	%massa

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 10 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos via fluorescência de raios X e EDS com os propostos pela norma ASTM 1537 dados do fabricante. Os resultados mostram que a liga encontra-se em conformidade de composição química com o informado pelo manual do fabricante e pela norma ASTM 1537, na qual, destaca-se como livre de níquel, gálio e cádmio.

Tabela 10 – Comparação dos resultados de composição química, ASTM F1537, dados do fabricante, fluorescência de raios X e EDS.

Elementos	ASTM F1537		Fabricante	Fluorescência de raios X	EDS
	Mínimo	Máximo			
Cromo	26,00	30,00	28,00	28,44	30,01
Molibdênio	5,00	7,00	5,00	5,56	6,45
Tungstênio	-	-	-	-	-
Níquel	-	1,00	<0,10	-	-
Ferro	-	0,75	<1,00	0,17	-
Alumínio	-	-	-	0,03	-
Carbono	-	0,14	<0,10	-	-
Silício	-	1,00	<1,00	0,31	-
Fósforo	-	-	-	0,18	-
Manganês	-	1,00	<1,00	0,88	-
Nitrogênio	-	0,25	-	-	-
Cálcio	-	-	-	0,12	-
Cobalto	Balanço		66,0	64,30	63,54

Fonte: Arquivo pessoal, ASTM F1537 e dados do fabricante.

4.1.2 Massa específica e porosidade

A massa específica, a densidade relativa e a porosidade total foram obtidas através do método de Arquimedes, as quais foram calculadas utilizando as Equações 1, 2 e 3 do item 3.2.5. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados obtidos a partir do método de Arquimedes de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.

Amostra do bloco de Co-Cr-Mo	
Propriedade	Resultado
Massa específica	4,56 g/cm ³
Densidade relativa	58 %
Porosidade total	42 %

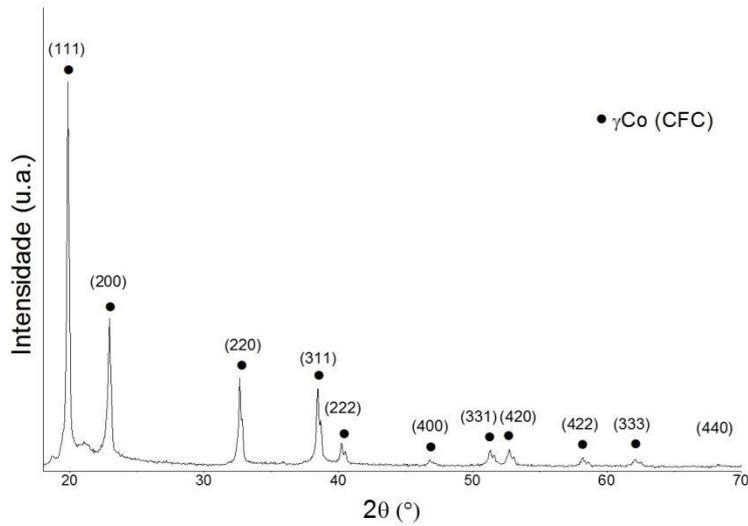
Fonte: Arquivo pessoal.

O baixo grau de densificação do bloco é importante durante a etapa da fresagem das próteses dentárias, para diminuir o desgaste das fresas durante a confecção das próteses.

4.1.3 Caracterização cristalográfica

O difratograma de raios X de amostra bloco de Co-Cr-Mo é apresentado na Figura 20. O material no estado recebido se apresentou monofásico, a fase presente é γCo com estrutura cristalina cúbica de fase centrada (CFC). A presença desta fase está de acordo com o proposto na seção isotérmica a 1300°C da Figura 6, visto que o pó utilizado na fabricação do bloco foi possivelmente obtido através de atomização da liga fundida. Assim, a fase presente em alta temperatura estaria presente na temperatura ambiente em uma condição metaestável. E como a cinética da transformação de fase $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$ é lenta (DAHN; MORPHY; RAJAN, 1984) uma possível pré-sinterização realizada pelo fabricante não alterou a microestrutura do pó após atomização.

Figura 20 – Difratoograma de raios X de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.

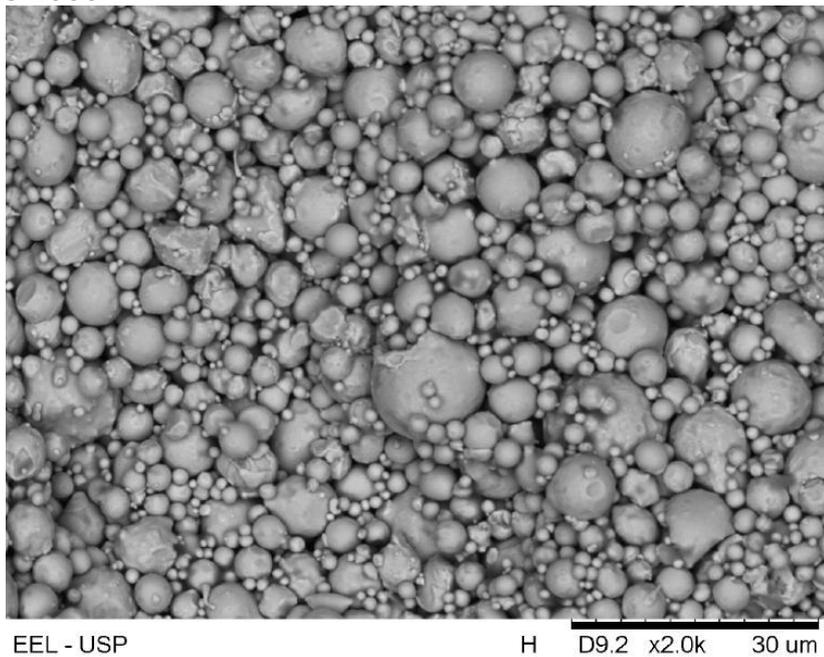


Fonte: Arquivo pessoal.

4.1.4 Morfologia e distribuição de partículas

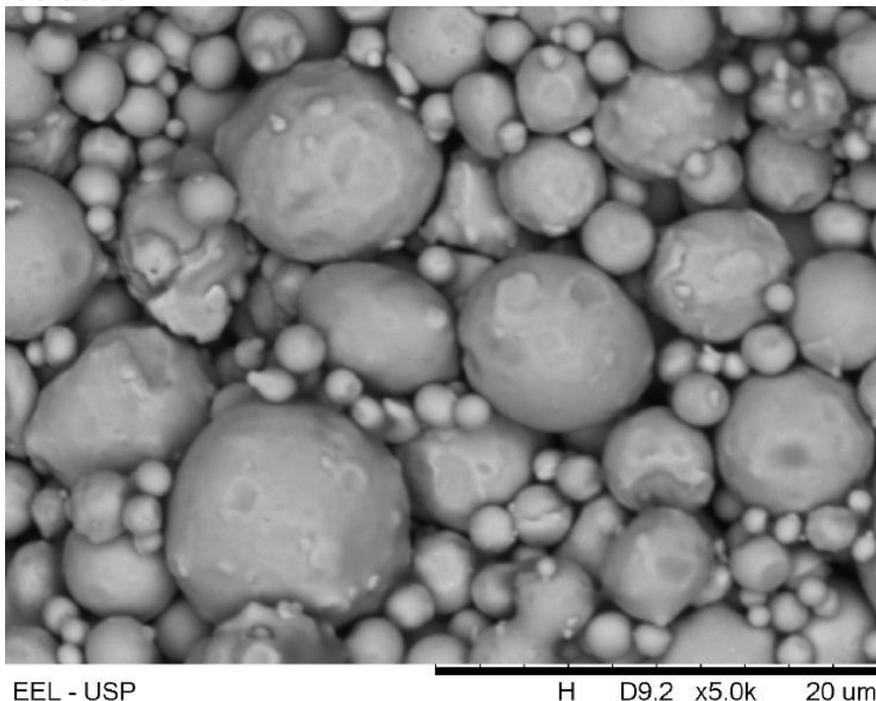
Micrografias do bloco estudado como recebido, são apresentadas nas Figuras 21 e 22, em ampliações de 2000x e 5000x, respectivamente.

Figura 21 – Micrografia (MEV/ERE) de amostra bloco de Co-Cr-Mo com ampliação de 2000x.



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 22 – Micrografia (MEV/ERE) de amostra do bloco de Co-Cr-Mo com ampliação de 5000x.

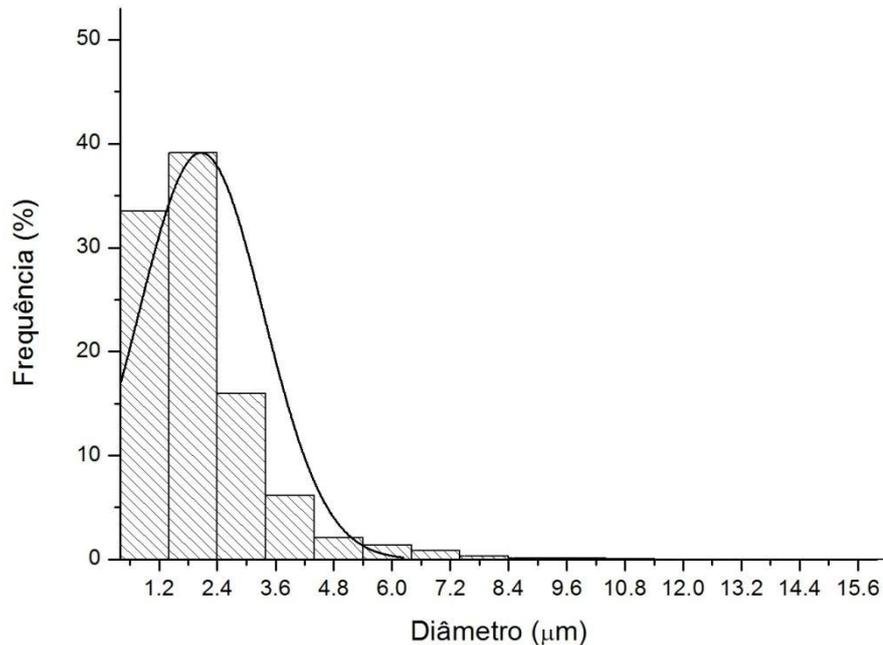


Fonte: Arquivo pessoal

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura exibiram partículas com formato esférico, o que também sugere um processo de fabricação de pós via atomização da liga fundida. Destaca-se a presença de partículas com diâmetros variados, o que contribuiu para o grau de empacotamento do material, uma vez que as partículas com diâmetros menores se alojam nos interstícios das partículas maiores, elevando o empacotamento durante o processo de compressão. Observou-se que as partículas estavam em contato uma com as outras sem a formação de pescoços.

A análise da distribuição do tamanho das partículas foi realizada utilizando o programa de computador ImageJ, em que, o espaço amostral correspondeu a aproximadamente $0,1 \text{ mm}^2$, totalizando 6418 partículas. A distribuição do tamanho das partículas de amostra do bloco de Co-Cr-Mo é apresentada na Figura 23, sendo caracterizada como assimétrica positiva.

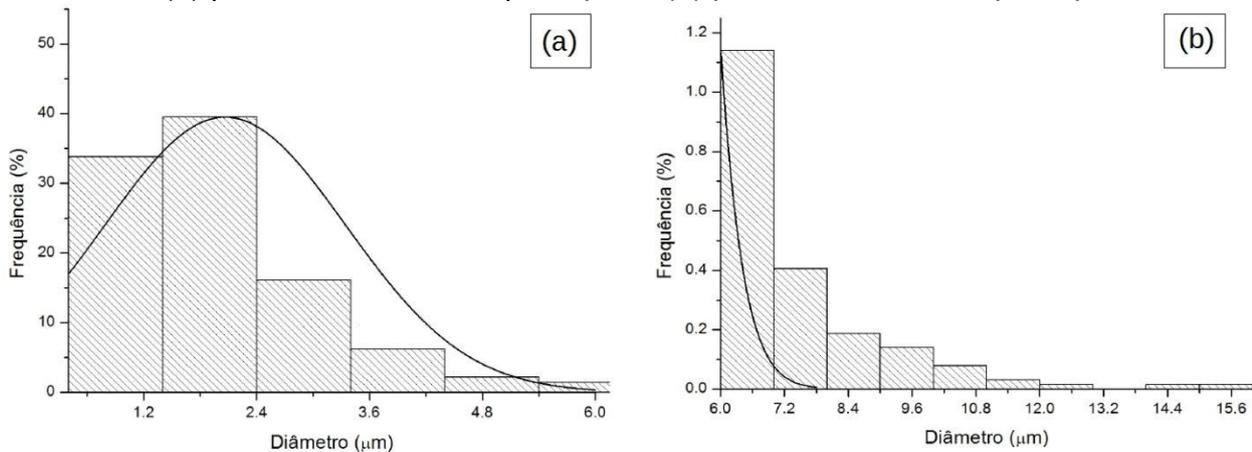
Figura 23 – Distribuição do tamanho das partículas de amostra do bloco de Co-Cr-Mo.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 24 (a) e (b) apresenta a distribuição do tamanho das partículas de forma ampliada, na região (a) encontra-se as partículas com diâmetros menores que 6 μm e na região (b) as partículas com diâmetros maiores que 6 μm . Destacando que as partículas maiores que 6 μm representam aproximadamente 2% do total das partículas levantadas.

Figura 24 – Distribuição do tamanho das partículas de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, em (a) partículas menores que 6 μm e (b) partículas maiores que 6 μm .



Fonte: Arquivo pessoal

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

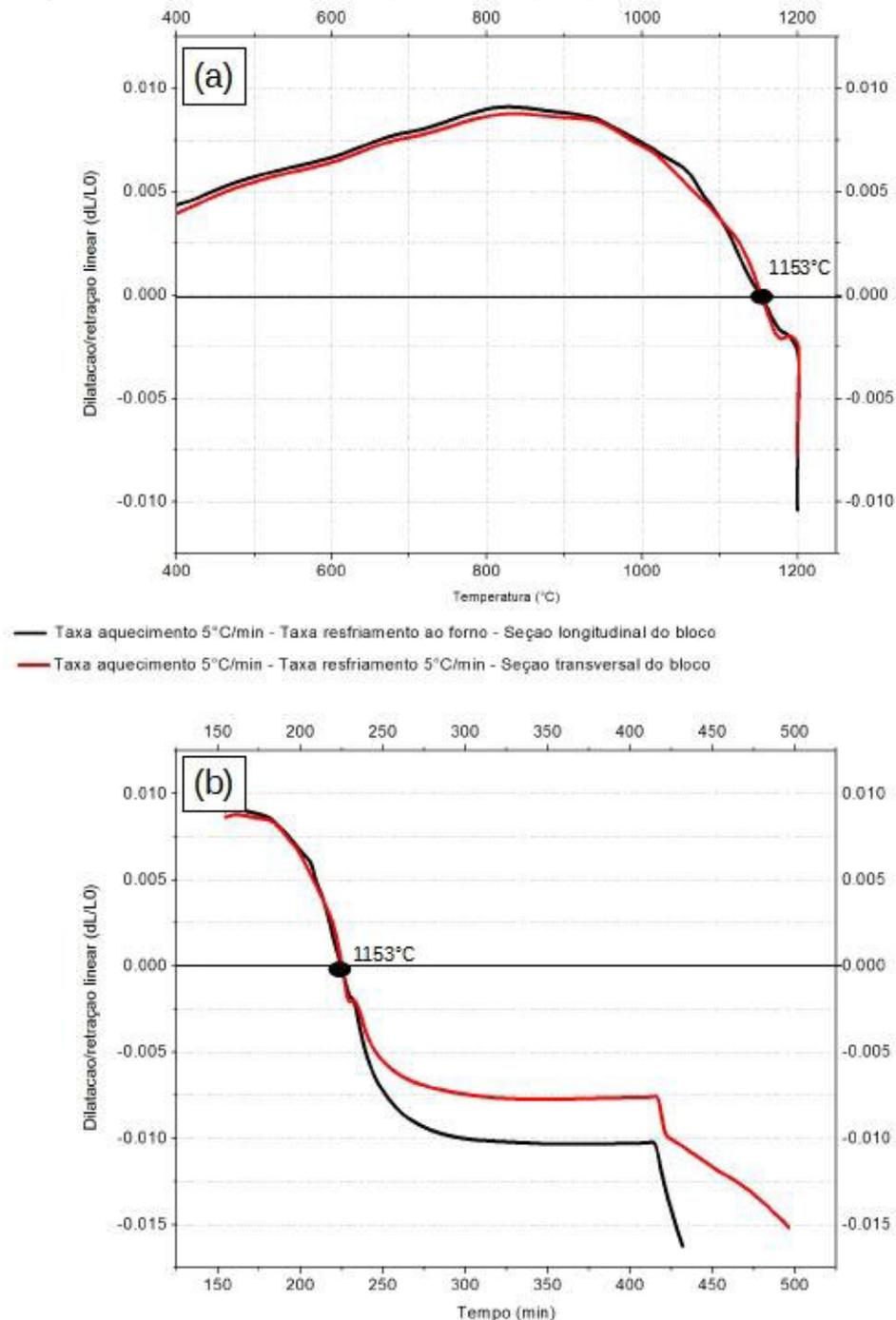
Este item tem como objetivo apresentar e caracterizar o processo de sinterização da liga estudada. Para a caracterização, utilizou-se de ensaios de dilatométrica e da avaliação cristalográfica e morfológica das partículas, em que amostras foram tratadas termicamente em diferentes condições de tempo e temperatura.

4.2.1 Dilatometria

A Figura 25 (a) apresenta a curva de dilatação/retração linear (dL/L_0) x temperatura ($^{\circ}C$), pode-se observar que o processo de expansão térmica durante o aquecimento ocorreu até temperaturas próximas de $800^{\circ}C$ para a amostra da seção longitudinal e transversal. Em temperaturas acima de $800^{\circ}C$ tem-se o processo de retração dimensional das amostras. Em temperaturas próximas de $1153^{\circ}C$ para as amostras das seções transversal e longitudinal, iniciou-se o processo de retração dimensional em relação ao seu comprimento inicial, isto é, com o decorrer do aquecimento, o comprimento do material passou a ser inferior ao comprimento inicial, evidenciando a ativação de processos de transporte de massa como: escoamento plástico, difusão pelo contorno de grão e difusão pelo volume, presentes no processo de sinterização no estado sólido.

Na Figura 25 (b) esta apresentada a curva da dilatação/retração linear (dL/L_0) x tempo (minutos), os quais são diretamente afetados pela temperatura utilizada na sinterização. O suave aumento da densificação em função do tempo de exposição das amostras em altas temperaturas ocorre até os limites estabelecidos pela completa densificação do material. Em outras palavras, a retração em função do tempo ocorre enquanto a densidade relativa das amostras sinterizadas não atinge 100%.

Figura 25 – Resultados dos ensaios de dilatométrica de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, (a) curva da dilatação/retração linear (dL/L0) x temperatura (°C); (b) curva da dilatação/retração linear (dL/L0) x tempo (min).

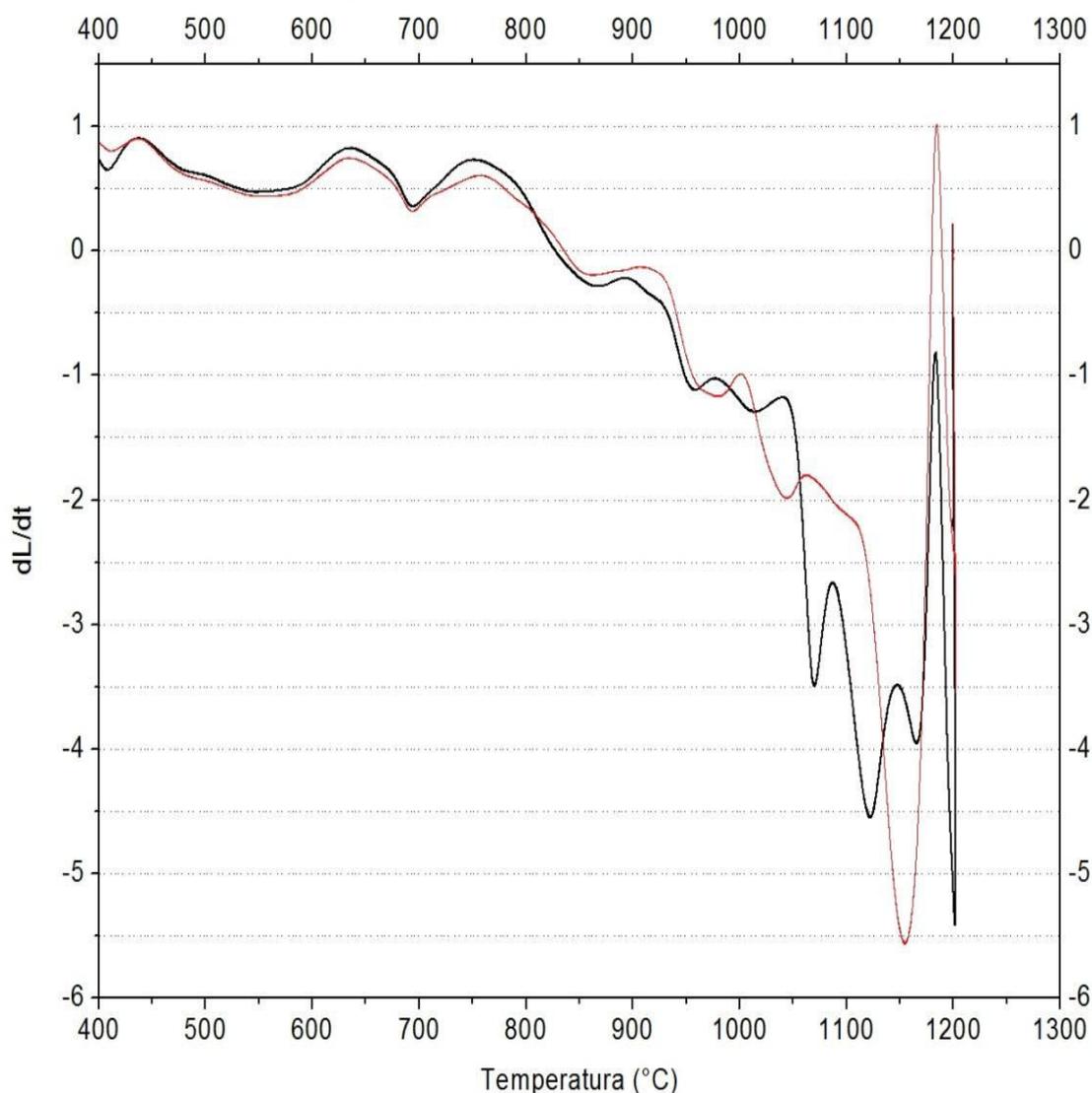


Fonte: Arquivo pessoal.

A taxa de dilatação/retração linear (dL/dt) x temperatura (°C) é apresentada na Figura 26. Observa-se que a taxa máxima de variação de linear acontece em temperaturas diferentes para amostra da seção longitudinal em relação à amostra da seção transversal, no entanto, com magnitudes próximas. A amostra da seção

transversal apresenta a taxa máxima em temperaturas próximas a 1155 °C, enquanto a da seção longitudinal apresenta a taxa máxima na temperatura de 1200°C. Portanto, a amostra da seção transversal apresenta retração linear inferior e em tempos menores, indicando um provável processo de compressão uniaxial durante o processo de fabricação do bloco.

Figura 26 – Resultados dos ensaios de dilatométrica de amostra do bloco de Co-Cr-Mo, curva da taxa de dilatação/retração linear (dL/dt) x temperatura (°C).



— Taxa aquecimento 5°C/min - Taxa resfriamento ao forno - Seção longitudinal do bloco

— Taxa aquecimento 5°C/min - Taxa resfriamento 5°C/min - Seção transversal do bloco

Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.2 Massa específica e porosidade

A Tabela 12 apresenta os resultados de massa específica, densidade relativa e porosidade obtida através do método de Arquimedes. Como esperado, na medida em que se elevou o tempo e a temperatura de tratamento, um aumento na densificação e da redução da porosidade foi encontrado.

Tabela 12 – Resultados de massa específica, densidade relativa e porosidade para as amostras tratadas em 800, 1000, 1200 e 1300°C.

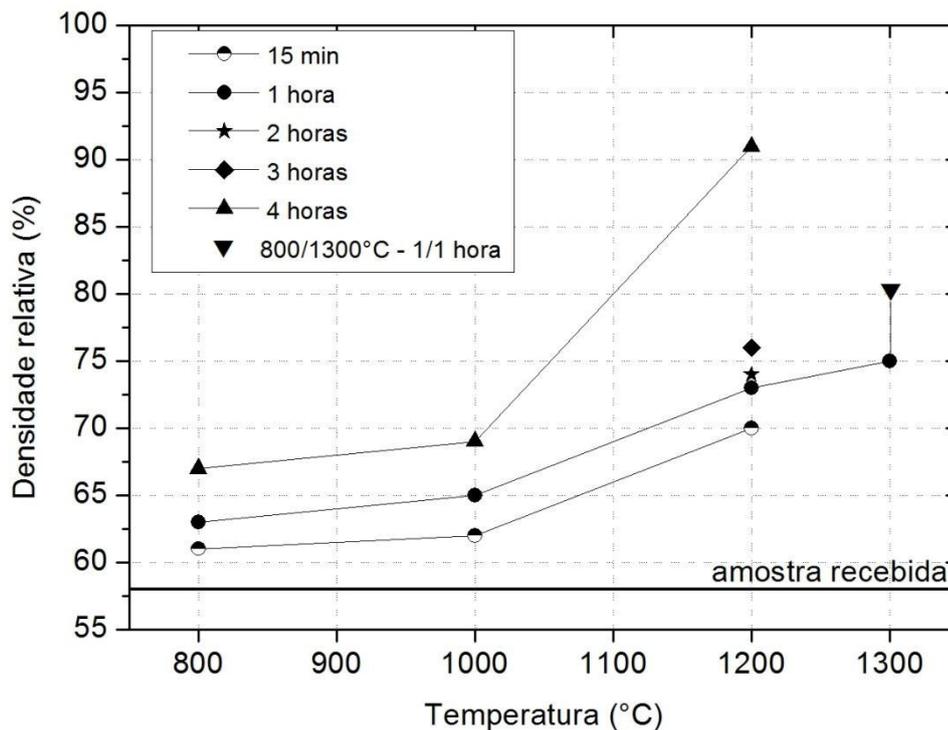
Amostra	Massa específica (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Porosidade (%)
800°C – 15 minutos	4,80	61	39
800°C – 1 hora	4,95	63	37
800°C – 4 horas	5,33	67	33
1000°C – 15 minutos	4,87	62	38
1000°C – 1 hora	5,12	65	35
1000°C – 4 horas	5,44	69	31
1200°C – 15 minutos	5,53	70	30
1200°C – 1 hora	5,73	73	27
1200°C – 2 horas	5,79	74	26
1200°C – 3 horas	5,97	76	24
1200°C – 4 horas	7,21	91	9
1300°C – 1 hora	5,96	75	25
800/1300°C – 1/1 hora	6,30	80	20

Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 27 apresenta a curva da densidade relativa de acordo com tempo e a temperatura de sinterização. Observou que nos tratamentos nas temperaturas de 800 e 1000°C o aumento do tempo de sinterização não influenciou de forma importante o grau de densificação da liga. Indicando que a energia fornecida para o sistema (amostra) durante a sinterização não foi suficiente para ativar os mecanismos de difusão pelo volume do material e promover uma elevada densificação.

Nos tratamentos em 1200 e 1300°C a ativação destes mecanismos foi obtida e a variação no tempo de sinterização alterou de forma importante o teor de densificação da liga, visto que a densidade relativa mínima obtida foi de 70% e alcançou 91% para a sinterização em 1200°C durante quatro horas.

Figura 27 – Curva da densidade relativa para as amostras sinterizadas em 800, 1000, 1200 e 1300°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Comparando os resultados de densidade relativa deste trabalho com os obtidos pela pesquisa de Song et al. (2006), pode-se observar que os resultados foram próximos, visto que, Song et al. (2006) obtiveram densidade relativa de 78% para sinterização na temperatura de 1200°C por uma hora e 83% para 1300°C por uma hora.

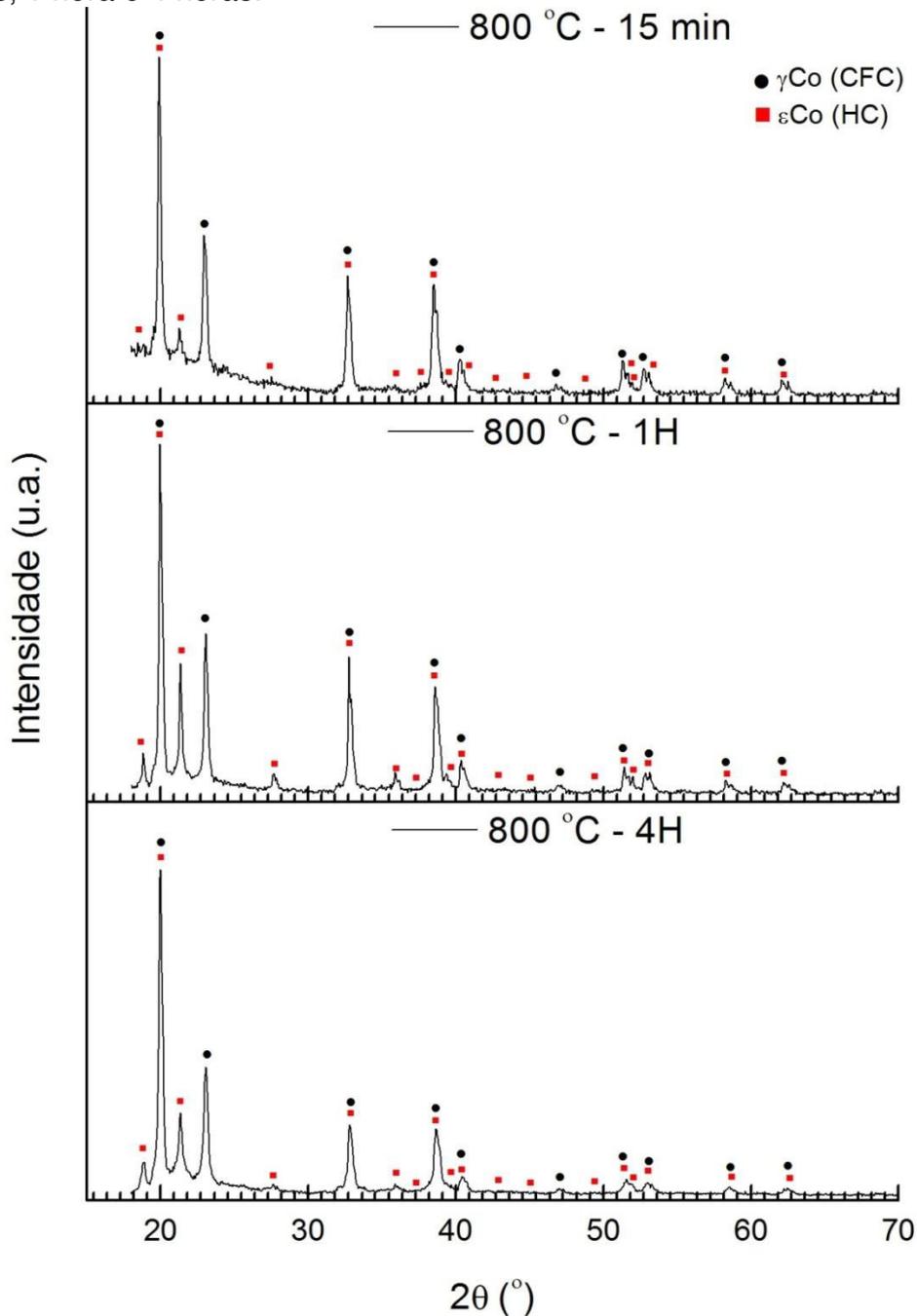
4.2.3 Cristalografia

Em oposição à amostra do bloco como recebida, a maioria das amostras que foram sinterizadas apresentaram através dos resultados de difração de raios X, as fases CFC (γCo) e HC (ϵCo), evidenciando que durante o processo de

sinterização acontece a transformação (γCo) \rightarrow (ϵCo), no entanto, a fração de cada fase não pode ser determinada porque as amostras foram ensaiadas na forma maciça.

A Figura 28 apresenta os difratogramas das amostras que foram tratadas termicamente a 800°C , nota-se que os picos da fase HC apresentem pouca intensidade para a amostra com tratamento de 15 minutos.

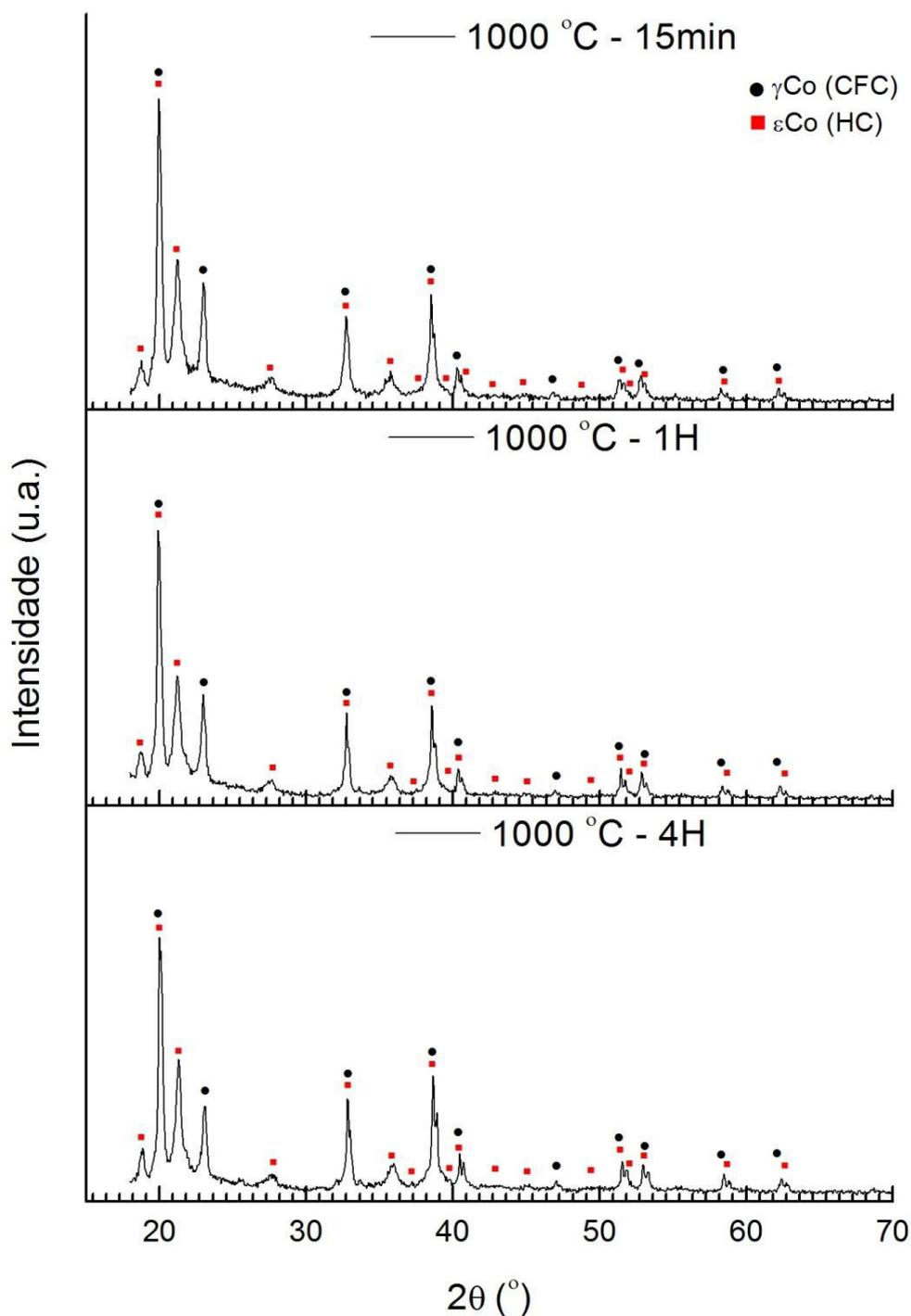
Figura 28 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 800°C - 15 minutos, 1 hora e 4 horas.



Fonte: Arquivo pessoal.

As amostras sinterizadas na temperatura de 1000°C exibiram resultados semelhantes às tratadas em 800°C, havendo a formação de fase HC. A Figura 29 apresenta os difratogramas de raios X das amostras tratadas a 1000°C durante 15 minutos, uma hora e quatro horas.

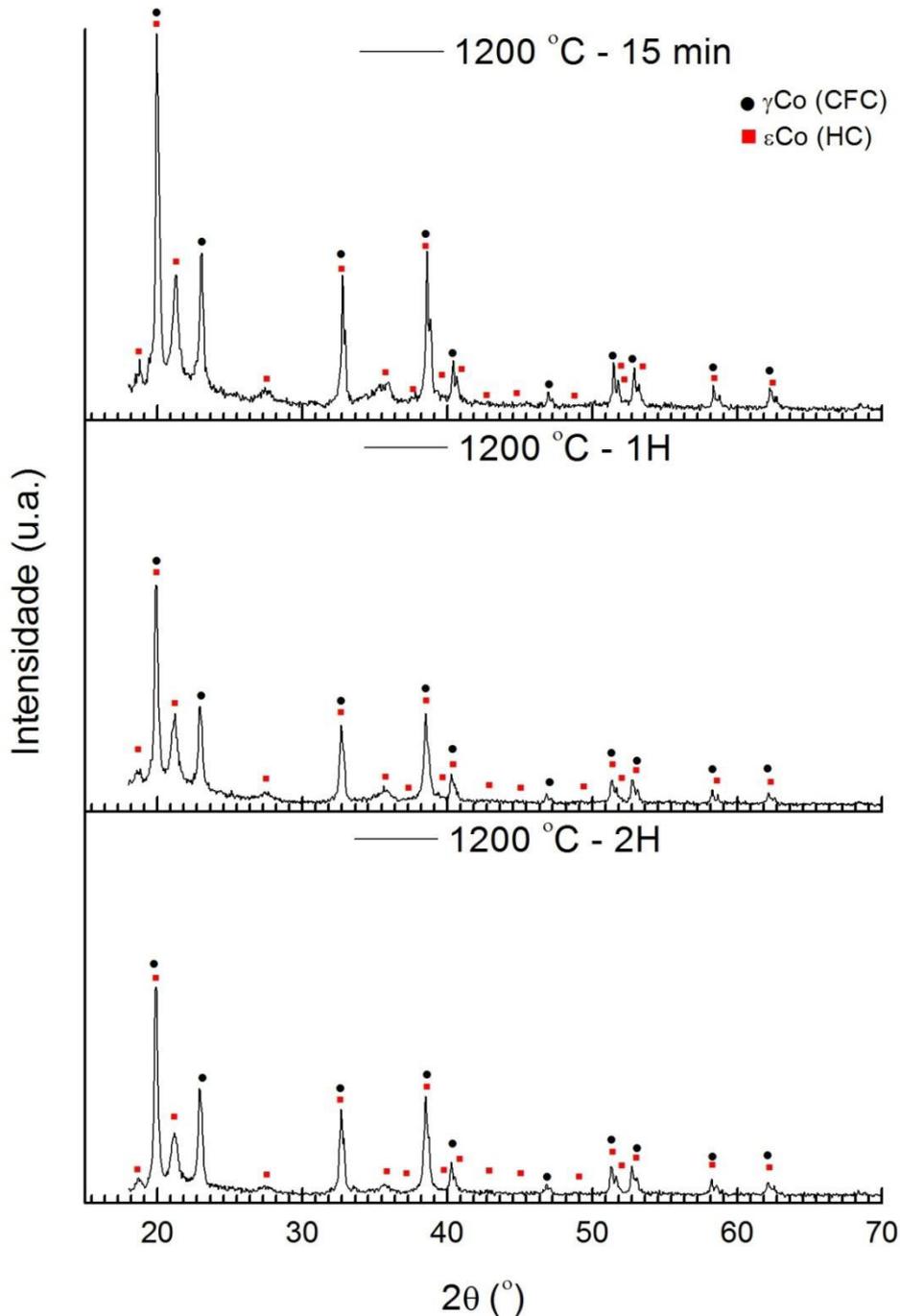
Figura 29 – Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1000°C – 15 minutos, 1 hora e 4 horas.



Fonte: Arquivo pessoal.

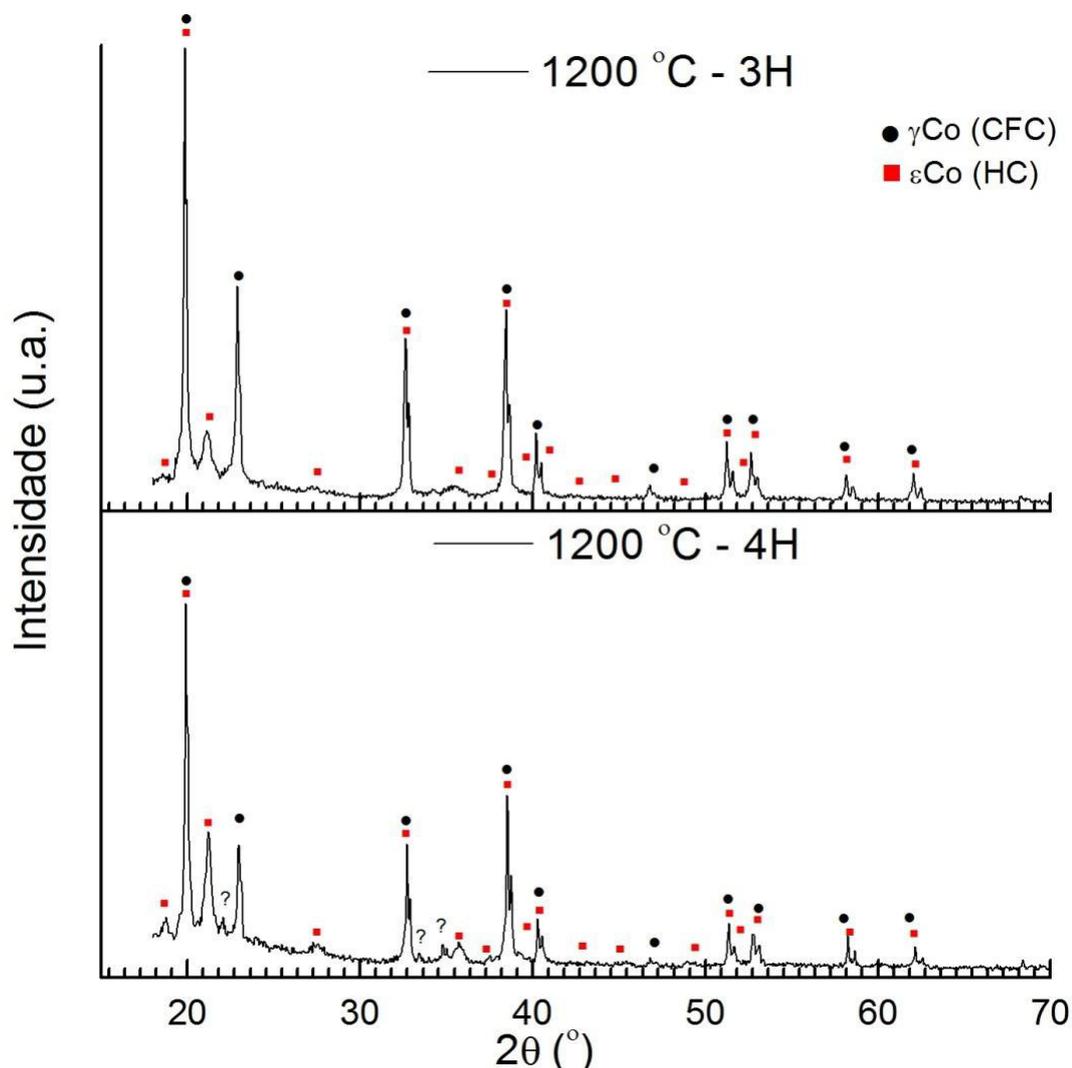
Os resultados encontrados para as amostras tratadas a 1200°C também apontaram para a formação da fase hexagonal após tratamento térmico, no entanto, para a amostra sinterizadas durante quatro horas houve a formação de picos que não foram identificados, necessitando investigações posteriores, conforme pode ser observado nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Difratoogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1200°C – 15 minutos, 1 hora e 2 horas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 31 – Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1200°C – 3 horas e 4 horas.

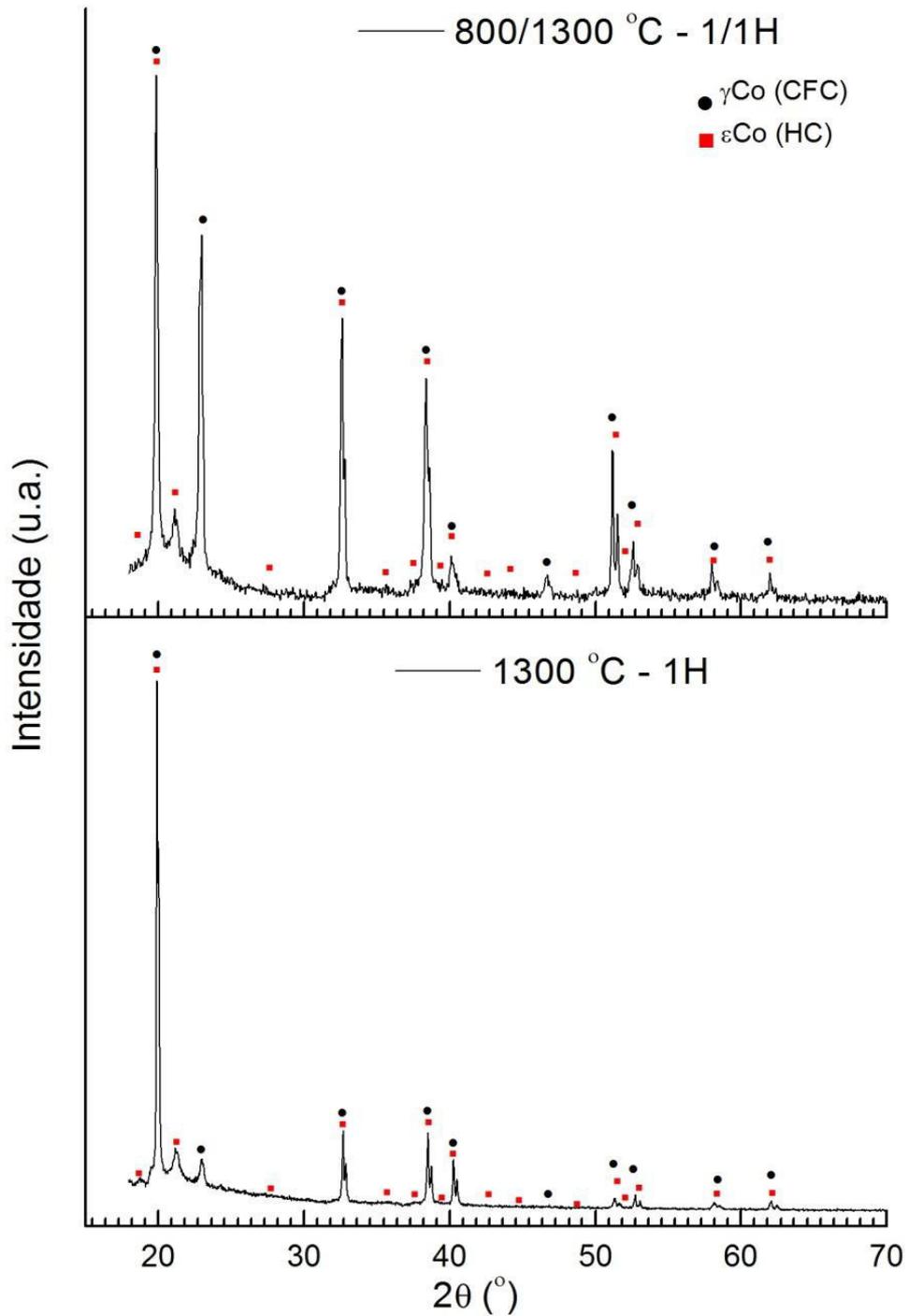


Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados obtidos nos difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em 800°C, 1000°C e 1200°C estão de acordo com o encontrado na literatura, uma vez que trabalhos de Balagna, Spriano e Faga (2012), Chun et al. (2015) e Song et al. (2006) também encontraram frações das fases CFC (γ Co) e HC (ϵ Co) após tratamentos térmicos de ligas à base de Co-Cr-Mo.

As amostras sinterizadas em 1300°C apresentaram picos da fase HC (ϵ Co) com pouca intensidade, conforme apresentado na Figura 32. Uma possível explicação para o ocorrido, é que o tratamento foi realizado mais no interior do campo de estabilidade da fase CFC (γ Co), dificultando a transformação γ Co \leftrightarrow ϵ Co que pode acontecer de forma isotérmica ou através de transformação martensítica.

Figura 32 – Difratoograma de raios X das amostras sinterizadas a 1300°C – 800/1300°C – 1/1 horas e 1300°C – 1 hora.



Fonte: Arquivo pessoal.

Uma vez que os ensaios não foram realizados com amostras em pó, o estudo da largura e intensidade dos picos ficou comprometido, portanto, métodos de refinamento não foram utilizados.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

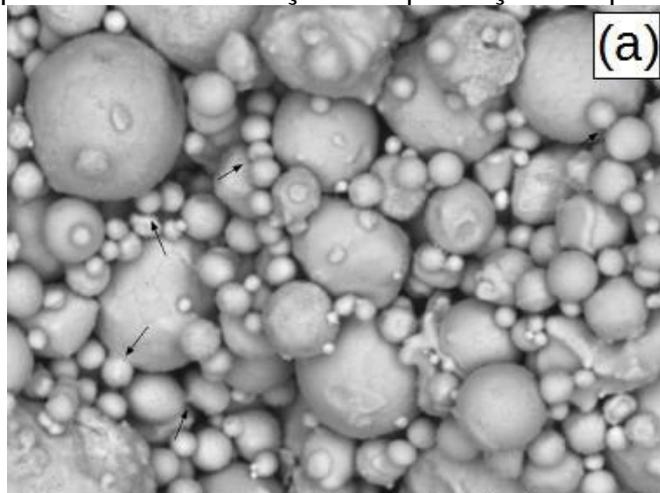
A seção transversal das amostras foi analisada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura sem qualquer preparação metalográfica, para que não houvesse deformação da estrutura de poros. Esta seção transversal foi obtida fraturando-se as amostras.

A Figura 33 (a), (b) e (c) apresenta micrografias das amostras tratadas na temperatura de 800°C por 15 minutos, uma hora e quatro horas, respectivamente. O estágio inicial da sinterização no estado sólido é observado nas micrografias, visto que, existe um aumento da região de contato entre as partículas, à geração dos pescoços e a formação dos primeiros contornos de grãos.

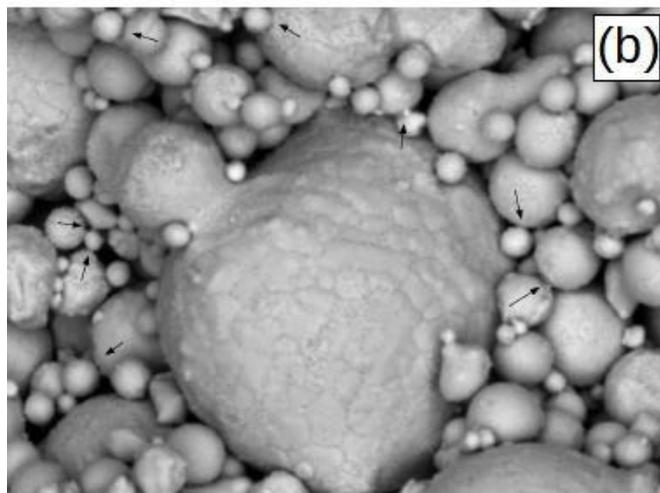
Na Figura 33 (a) pode-se observar em pequena quantidade a formação dos primeiros pescoços. A Figura 33 (b) mostra que a quantidade de pescoços formados aumentou quando comparado à amostra tratada por 15 minutos. E na Figura 33 (c) constatou que todas as partículas de pequenos diâmetros estavam interligadas por pescoços e que algumas destas estavam ligadas a partículas com diâmetros maiores.

Portanto, pelas micrografias observou que os primeiros pescoços se formaram em sua maioria nas partículas com diâmetros menores e a quantidade de pescoços formados aumentou com o tempo de sinterização. A diferença de potencial químico entre a concentração de átomos e os defeitos cristalinos no sistema de partículas é o responsável pelo fluxo de difusão de átomos em direção à interface das partículas. Como as partículas obtidas apresentavam diâmetros variados, as energias associada à curvatura das partículas com diâmetros menores tendem a ser maior, por consequência, o potencial químico para ativar o fluxo de difusão destas partículas é maior, havendo assim um fluxo de átomos das partículas menores em direção as partículas com diâmetros maiores, promovendo a coalescência destas partículas.

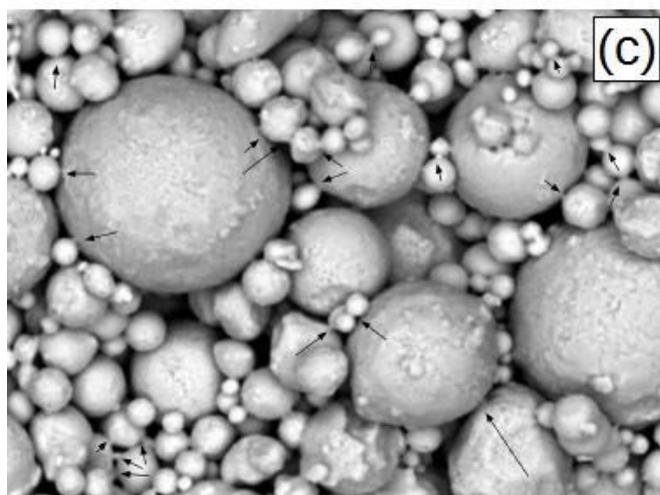
Figura 33 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 800°C, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) quatro horas. Apresenta o aumento do contato entre as partículas e a formação dos pescoços. Ampliação de 5000x.



EEL - USP H D8.7 x5.0k 20 µm
800°C - 15min



EEL - USP H D9.5 x5.0k 20 µm
800°C - 1H



EEL - USP H D8.4 x5.0k 20 µm
800°C - 4H

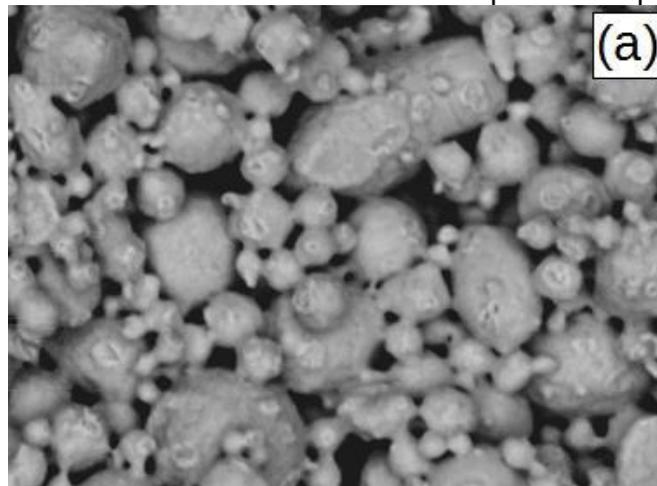
Como os pescoços apresentados na Figura 33 são pequenos se comparados ao tamanho das partículas, os prováveis mecanismos de transporte de massa que atuaram para a formação destes pescoços foram em maior escala difusão pela superfície e em menor contribuição o mecanismo de evaporação e condensação.

A Figura 34 (a), (b) e (c) apresenta as micrografias das amostras sinterizadas na temperatura de 1000°C por 15 minutos, uma hora e quatro horas respectivamente. Elevando a temperatura de sinterização para 1000°C, pode-se observar na Figura 34 (a) o início da mudança na morfologia do formato das partículas, perdendo o seu formato esférico. Também se notou que todas as partículas estavam interligadas através de pescoços, e aparentemente há um ligeiro crescimento destes, quando comparado com os pescoços formados nas amostras que foram tratadas na temperatura de 800°C. Sugere-se também a formação dos primeiros canais de poros.

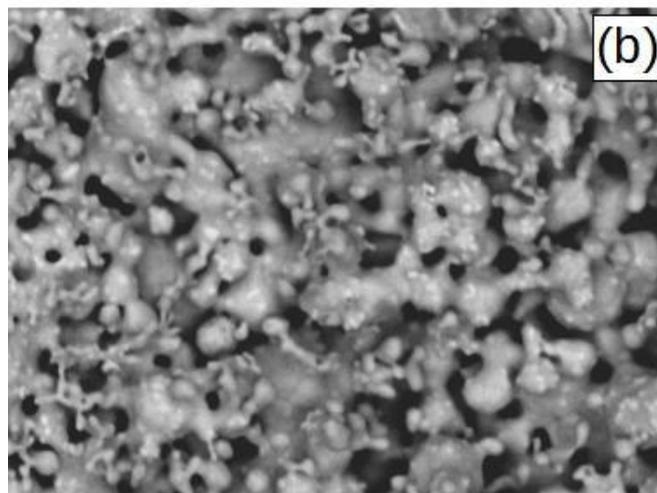
Na Figura 34 (b) foi possível observar que as partículas com menores diâmetros perderam o formato esférico pelo aumento da interface entre as partículas que estavam interligadas pelos pescoços, isto é, as partículas com diâmetros menores se aderiram às partículas com diâmetros maiores, propiciando uma diminuição da área superficial, contribuindo para a redução da energia livre do sistema. Em relação à estrutura de poros, notou-se a consolidação dos canais dos poros, indicando uma provável redução da porosidade aberta e início do processo de arredondamento dos poros.

A Figura 34 (c) exibiu um provável aumento na densificação e apresentou a intensificação do processo de arredondamento dos poros. No entanto, apesar da provável visualização do processo de densificação, devido ao visível alargamento dos pescoços, ainda não há redução dimensional sensível à ferramenta de medição utilizada (paquímetro). Este alargamento dos pescoços deve-se a possível ativação de mecanismos de transporte massa pelo interior do material, como difusão pelo contorno de grão e mecanismos que envolvem a movimentação de discordâncias. Estes característicos do estágio intermediário da sinterização no estado sólido. Portanto, considerou esta amostra como sendo a fronteira entre o estágio inicial e intermediário da sinterização no estado sólido.

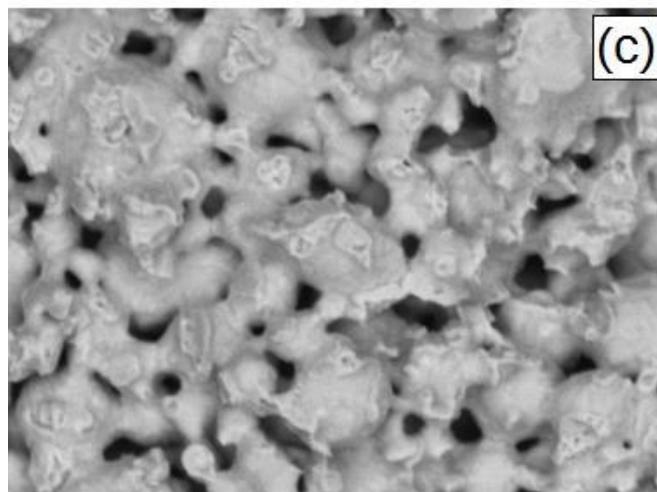
Figura 34 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1000°C, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) quatro horas. Apresenta o crescimento dos pescoços e a arredondamento da estrutura de poros. Ampliação de 5000x.



EEL - USP H D8.3 x5.0k 20 um
1000°C - 15 Min



EEL - USP H D8.1 x5.0k 20 um
1000°C - 1H



EEL - USP H D9.0 x5.0k 20 um
1000°C - 4 H

A Figura 35 (a), (b) e (c) e a Figura 36 (a) e (b) apresentam micrografias das amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C por 15 minutos, uma hora e duas horas, três horas e quatro horas respectivamente. Pode-se destacar o aumento da densificação destas amostras, por consequência, uma visível mudança foi às seções transversais analisadas apresentarem fratura com aspecto frágil.

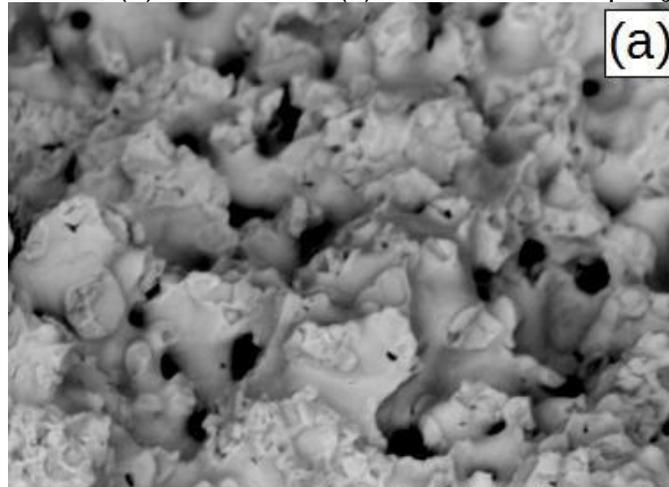
A Figura 35 (a) apresentou características do estágio intermediário de sinterização no estado sólido, nesta amostra observou-se claramente a formação dos contornos de grão, que também estavam presentes nas amostras anteriores, mas ainda não haviam sido bem revelados. Encontrou-se uma retração linear percentual de $6,5 \pm 0,7\%$, sendo a primeira entre as apresentadas até aqui a possuir alguma retração importante.

A amostra sinterizada na temperatura de 1200°C durante 1 hora, representada pela micrografia da Figura 35 (b) apresentou retração linear percentual de $7,5 \pm 0,7\%$. A retração linear encontrada nas amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C é explicada pela ativação de mecanismos de transporte massa que promovem a movimentação dos átomos do interior das partículas na direção dos pescoços, além da movimentação de lacunas na direção oposta. Assim, as lacunas foram eliminadas na região dos contornos de grão e proporcionaram a aproximação do centro das partículas na direção dos contornos, resultando no processo de contração do material.

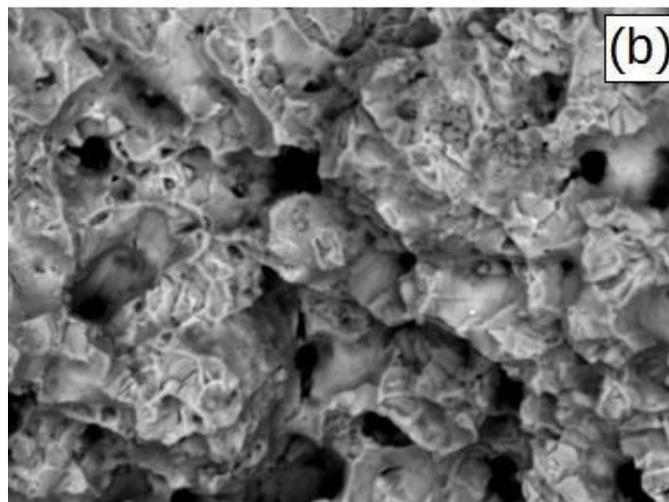
As amostras tratadas em 1200°C por duas e três horas apresentaram micrografias e retrações lineares similares com o resultado de $10,1 \pm 0,7\%$ para duas horas e para três horas o valor de $10,3 \pm 0,7\%$, sendo ambas consideradas no estágio intermediário de sinterização. As micrografias das amostras podem ser observadas na Figura 35 (c) e Figura 36 (a).

A Figura 36 (b) apresenta a micrografia da amostra tratada na temperatura de 1200°C durante quatro horas, em consequência da maior energia fornecida ao sistema, à retração linear percentual encontrada foi de $12,0 \pm 0,7\%$. Devido à presença de poros pequenos e isolados, considerou que esta amostra havia passado pelo estágio intermediário, e encontrava-se no estágio final de sinterização no estado sólido.

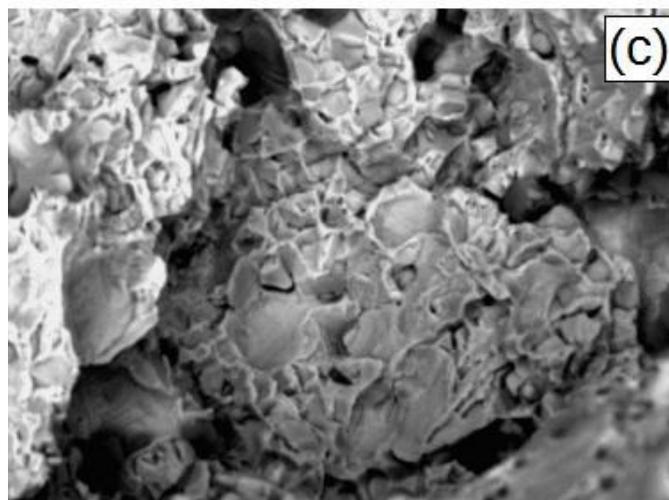
Figura 35 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C, (a) 15 minutos, (b) uma hora e (c) duas horas. Ampliação de 5000x.



EEL - USP
1200°C - 15 min

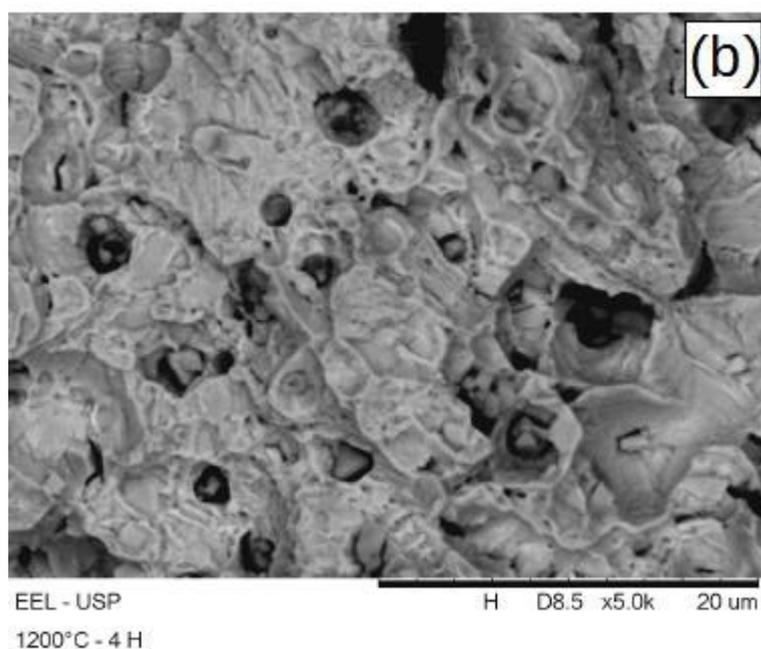
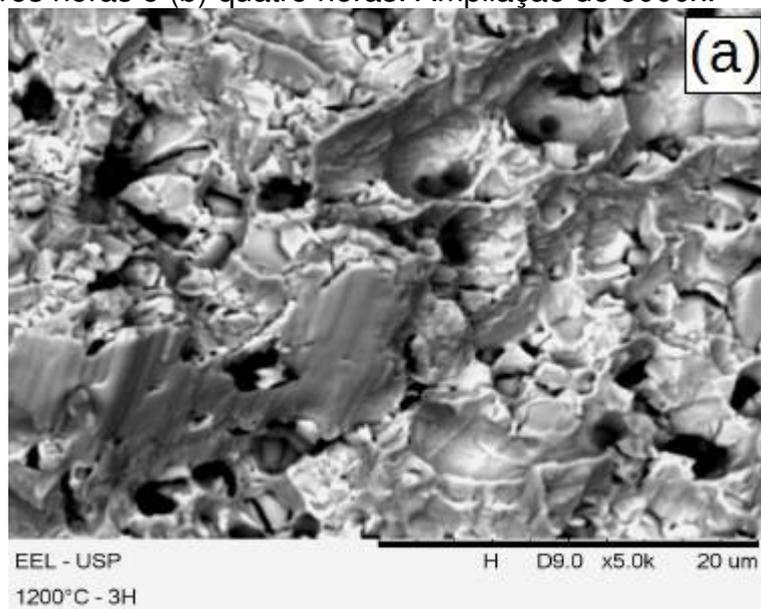


EEL - USP
1200°C - 1 H



EEL - USP
1200°C - 2H

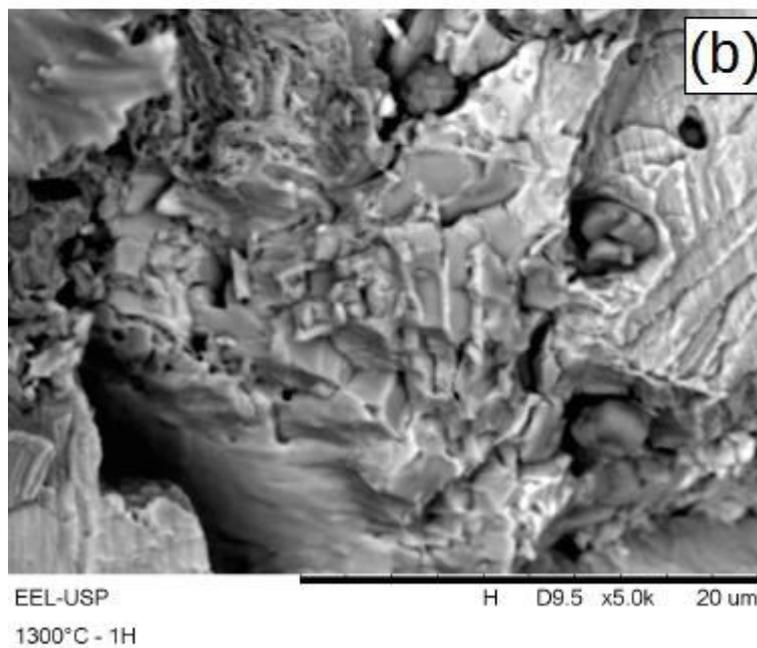
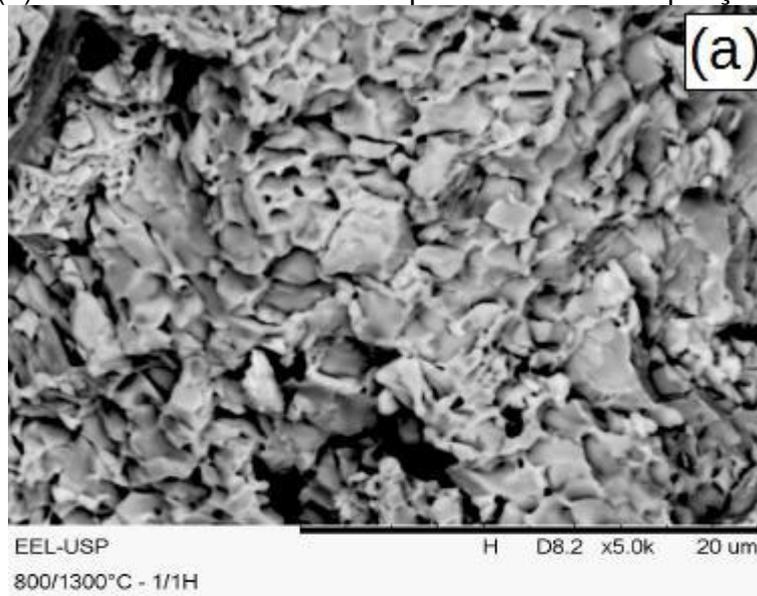
Figura 36 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C, (a) três horas e (b) quatro horas. Ampliação de 5000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 37 (a) e (b) apresenta micrografias das amostras tratadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. O estágio final da sinterização no estado sólido é observado nas micrografias, a retração linear percentual encontrada foi de $11,3 \pm 0,7\%$ e $10,8 \pm 0,7\%$ respectivamente.

Figura 37 – Micrografias (MEV/ERE) de amostras sinterizadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. Ampliação de 5000x.



Fonte: Arquivo pessoal.

Após a análise dos resultados obtidos através de diferentes técnicas experimentais realizou-se a caracterização das amostras dentro do processo de sinterização no estado sólido, ressaltando que a identificação das etapas da sinterização pode gerar divergências dependendo da interpretação de cada pesquisador. A Tabela 13 apresenta resumidamente as amostras sinterizadas

neste trabalho com suas respectivas classificações em relação ao processo de sinterização no estado sólido da liga estudada.

Tabela 13 – Classificação das amostras sinterizadas de acordo com estágio de sinterização no estado sólido.

Amostra	Estágio de sinterização no estado sólido	Retração linear (%)
800°C – 15 minutos	Inicial	0
800°C – 1 hora	Inicial	0
800°C – 4 horas	Inicial	0
1000°C – 15 minutos	Inicial	0
1000°C – 1 hora	Inicial	0
1000°C – 4 horas	Inicial / intermediário	0
1200°C – 15 minutos	Intermediário	6,5 ± 0,7
1200°C – 1 hora	Intermediário	7,5 ± 0,7
1200°C – 2 horas	Intermediário	10,1 ± 0,7
1200°C – 3 horas	Intermediário	10,3 ± 0,7
1300°C – 1 hora	Intermediário/Final	10,8 ± 0,7
800/1300°C – 1/1 hora	Final	11,3 ± 0,7
1200°C – 4 horas	Final	12,0 ± 0,7

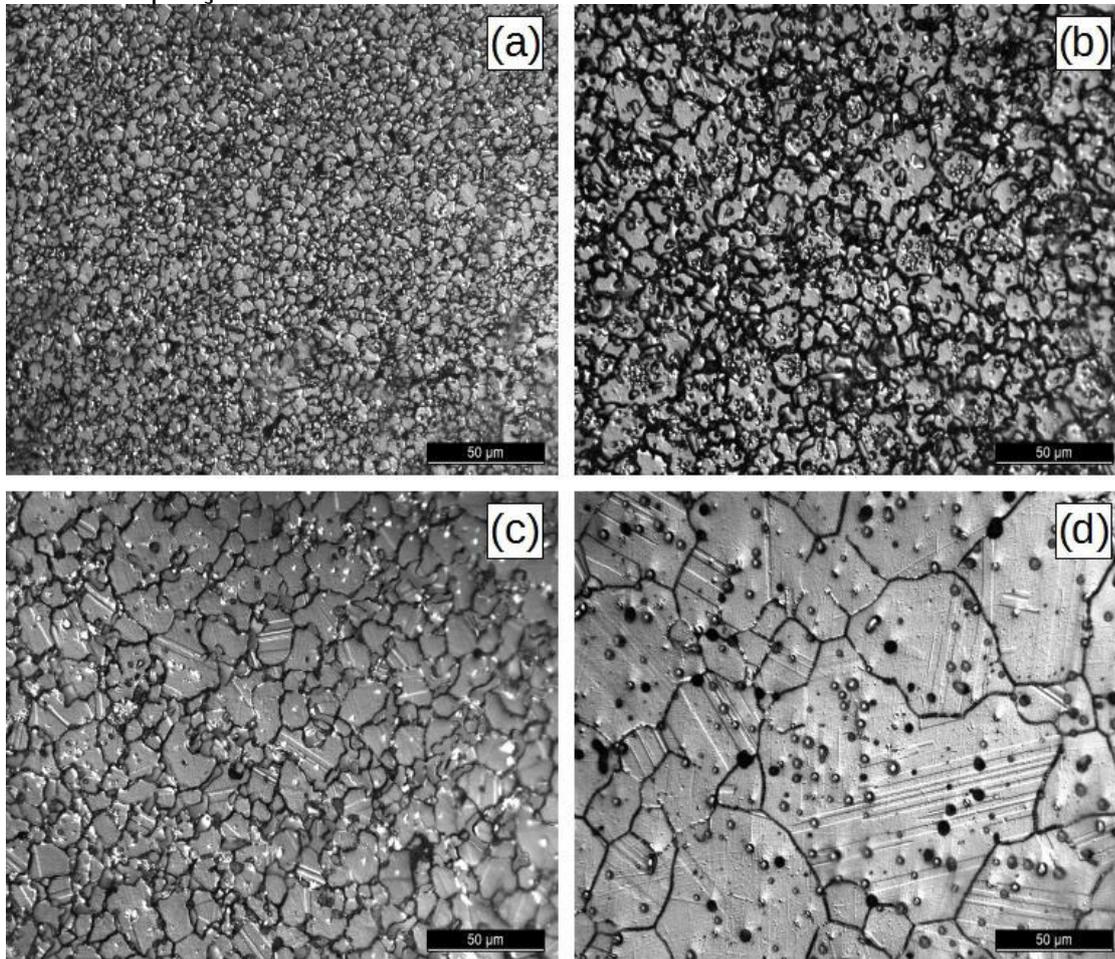
Fonte: Arquivo pessoal.

4.2.5 Microscopia óptica

Amostras selecionadas que foram sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1300°C também foram analisadas utilizando a técnica de microscopia óptica. As micrografias obtidas permitiram entender o comportamento dos contornos de grão durante a sinterização e auxiliaram na identificação das fases presentes no material.

As micrografias presentes na Figura 38 (a), (b), (c) e (d) foram obtidas através de microscopia óptica de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C durante os tempos de uma, duas, três e quatro horas respectivamente. Os pontos pretos presentes nas imagens são poros ou regiões susceptíveis que durante a etapa de ataque químico sofreram corrosão por pites. Pode-se observar que o aumento no tempo de sinterização proporcionou o crescimento dos grãos. E também pode ser visto na Figura 38 (c) e (d) a presença de maclas.

Figura 38 – Micrografias (Microscopia óptica) de amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C durante (a) uma hora, (b) duas horas, (c) três horas e (d) quatro horas. Observa-se a distribuição dos contornos de grão e a presença de maclas. Ampliação de 500x.



Fonte: Arquivo pessoal.

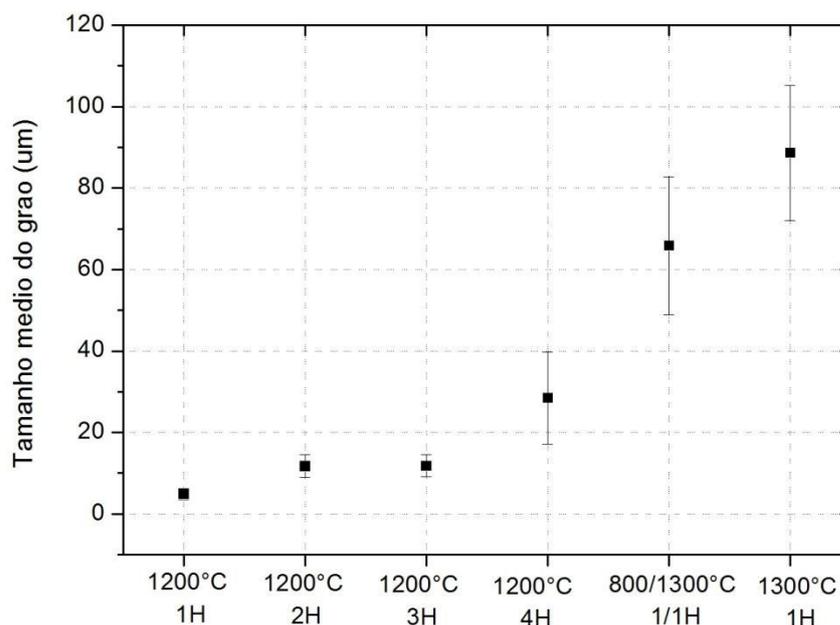
A Figura 39 apresenta o tamanho médio dos grãos obtidos pelo método do intercepto de Heyn. Observou-se que a amostra tratada em 1200°C durante uma hora apresentou um tamanho médio de grão de $4,9 \pm 1,3 \mu\text{m}$. As amostras sinterizadas durante duas e três horas apresentaram tamanho médio de grãos próximos a $11,7 \pm 2,8 \mu\text{m}$ e $11,8 \pm 2,7 \mu\text{m}$ respectivamente. O crescimento de grão foi mais acentuado para a amostra tratada durante quatro horas que obteve tamanho médio de $28,4 \pm 11,3 \mu\text{m}$.

Estudos como o de Chun et al., 2015 e Huang e Lopez (1999a, 1999b) apontam que a fração de fase ϵCo é um dos fatores que influenciam no crescimento de grãos em ligas à base de Co-Cr.

As amostras tratadas em 1300°C apresentaram tamanho de grão superior às sinterizadas na temperatura de 1200°C, conforme Figura 39. A Figura 40

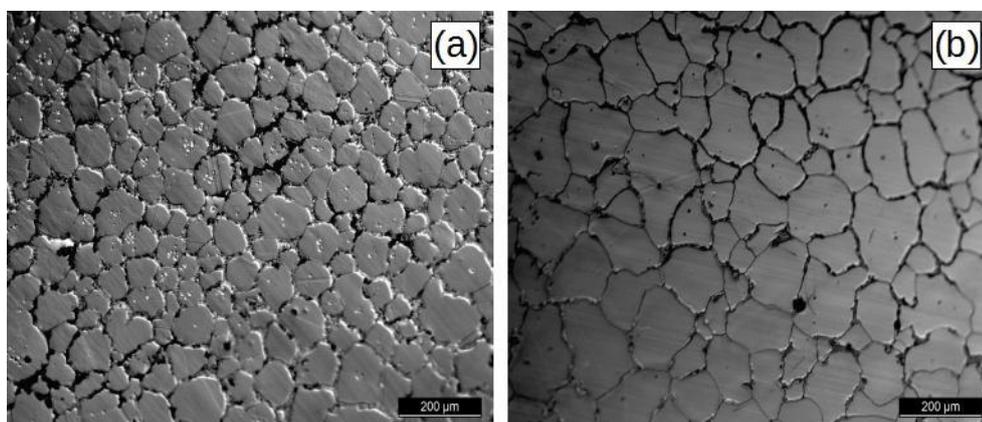
apresenta micrografias das amostras sinterizadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. O tamanho de grão foi de $65.9,8 \pm 16.9 \mu\text{m}$ e $88,6 \pm 16,7 \mu\text{m}$ respectivamente. Uma provável explicação para o crescimento dos grãos pode esta relacionado à fração da fase HC (ϵCo), que foi menor do que em relação às amostras sinterizadas em 1200°C

Figura 39 – Tamanho médio dos grãos para as amostras sinterizadas em 1200°C e 1300°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 40 – Micrografias (Microscopia óptica) de amostras sinterizadas na temperatura de 1300°C, (a) por uma hora em 800°C seguido de tratamento em 1300°C também por uma hora e (b) amostra somente tratada por uma hora. Ampliação de 100x.

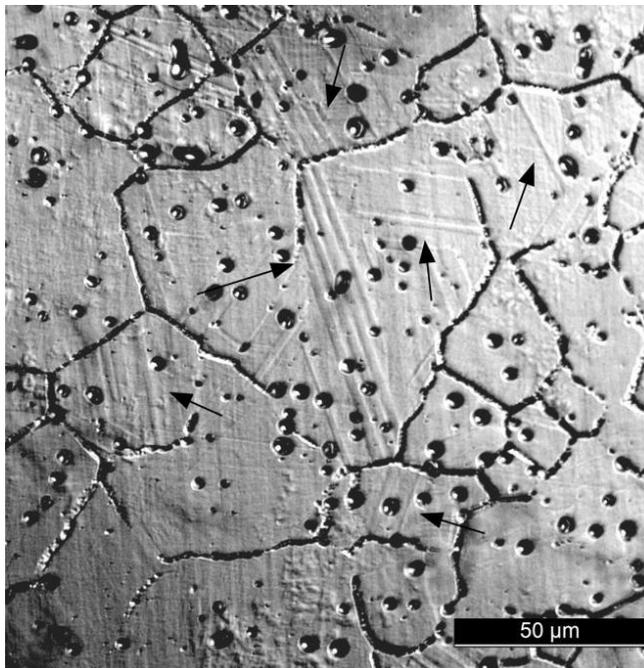


Fonte: Arquivo pessoal.

As micrografias obtidas por microscopia óptica possibilitaram a identificação da fase ϵCo com estrutura hexagonal, visto que, os resultados dos difratogramas de raios X presentes na seção 4.2.3 indicavam a presença da fase ϵCo e o ataque químico evidenciou o contraste entre as fases. A fase ϵCo é observada através das indicações presentes na Figura 41.

Os pontos pretos presentes nas imagens são regiões susceptíveis que durante a etapa de ataque químico sofreram corrosão por pites

Figura 41 - Micrografia (Microscopia óptica) de amostra sinterizada na temperatura de 1200°C durante quatro horas, ampliação 500x. Destaque para as setas indicando a fase ϵCo .



Fonte: Arquivo pessoal.

4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Próteses dentárias estão sujeitas a esforços mecânicos durante o processo mastigatório. Portanto, ensaios de dureza Vickers e de compressão na temperatura ambiente foram realizados em amostras selecionadas visando analisar o seu comportamento mecânico.

4.3.1 Dureza Vickers

Os resultados da dureza Vickers em temperatura ambiente de todas as amostras sinterizadas são apresentados na Figura 42. A amostra sinterizada na temperatura de 1200°C durante 15 minutos apresentou dureza com valor de $3,0 \pm 0,1$ GPa, sendo este o menor valor obtido para as amostras selecionadas, o que era esperado uma vez que a densificação obtida para esta amostra era menor quando comparado às demais tratadas na temperatura de 1200°C.

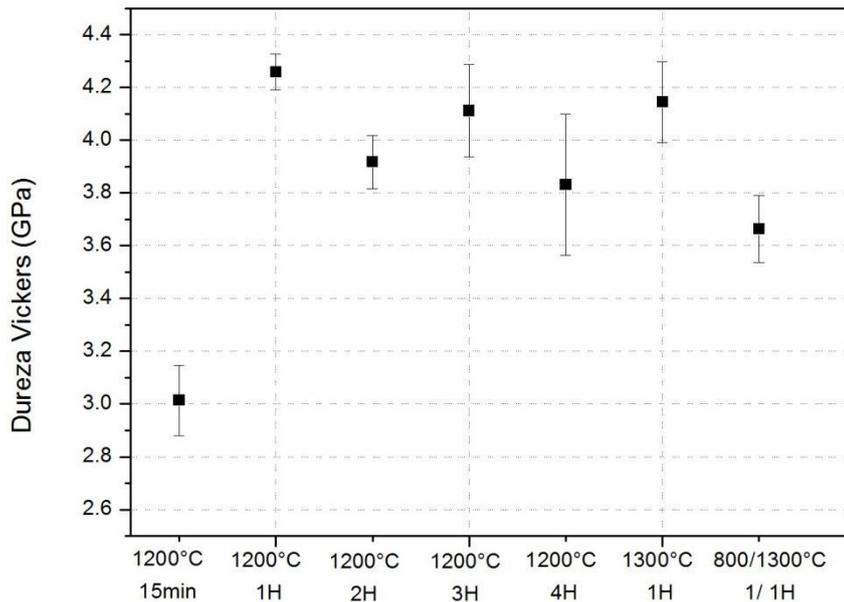
A amostra sinterizada na temperatura de 1200°C durante uma hora apresentou o maior valor de dureza entre todas as amostras como valor obtido de $4,3 \pm 0,1$ GPa. Este resultado pode ser relacionado à combinação de uma alta de densificação, maior que 75% e pequeno tamanho de grão.

As amostras sinterizadas durante duas e três horas em 1200°C apresentaram crescimento de grão em relação à amostra tratada por uma hora. Uma provável consequência deste processo pode ser observada no decréscimo da dureza obtida nestas amostras, às amostras tratadas por duas e três horas apresentaram dureza de $3,9 \pm 0,1$ GPa e $4,1 \pm 0,2$ GPa respectivamente. A maior dispersão encontrada na amostra tratada por três horas ainda necessita de estudos para o melhor entendimento.

A amostra sinterizada em 1200°C durante quatro horas apresentou o maior tamanho de grão entre as amostras tratadas em 1200°C, o que provavelmente influenciou na dureza, visto que foi encontrada uma grande dispersão e o valor obtido foi de $3,8 \pm 0,3$ GPa, inferior às demais tratadas em 1200°C.

A amostra tratada em 1300°C durante uma hora apresentou dureza com valor de $4,2 \pm 0,2$ GPa. E a amostra tratada nas temperaturas de 800/1300°C durante 1/1 hora obteve dureza de $3,7 \pm 0,1$ GPa. O resultado obtido foi próximo das amostras sinterizadas em 1200°C, o que mostra que o crescimento dos grãos neste caso não afetou diretamente na dureza do material.

Figura 42 – Resultados de dureza Vickers em temperatura ambiente de amostras sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1300°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

4.3.2 Ensaio de Compressão

Para os ensaios de compressão uniaxial utilizaram-se amostras sinterizadas em 800/1300°C por uma hora. Na Tabela 14 são apresentadas as dimensões dos corpos de prova utilizados e a tensão máxima de ruptura. Os resultados indicam uma tensão média de ruptura de 2523 ± 168 MPa.

Tabela 14 – Dimensões dos corpos de prova de compressão e tensão média de ruptura.

Corpos de prova de compressão			
CP's	Ø (mm)	L (mm)	Tensão de ruptura (MPa)
1	5,09	8,12	2369
2	5,11	8,55	2498
3	5,16	8,38	2701
Média	5,12 ± 0,04	8,35 ± 0,22	2523 ± 168

Fonte: Arquivo pessoal.

As curvas geradas pelos ensaios de compressão estão apresentadas na Figura 43.

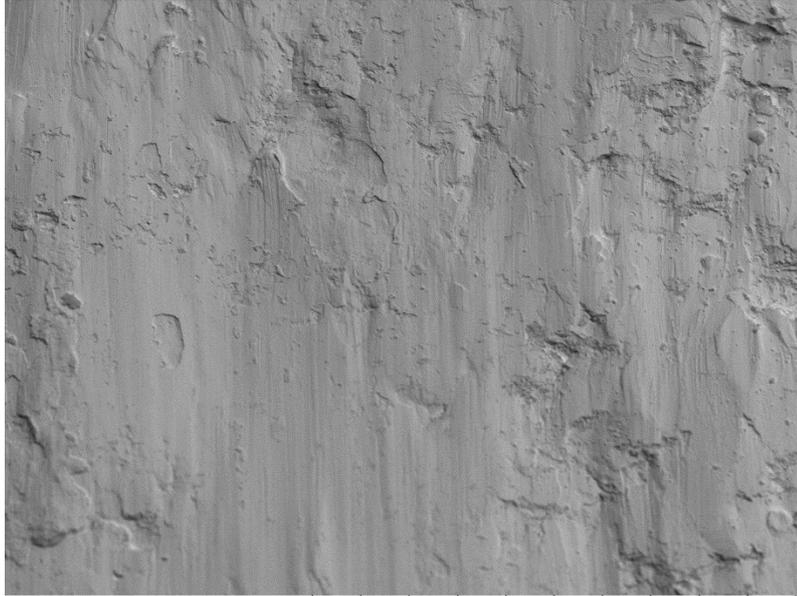
Figura 43 – Curvas Tensão (MPa) x Deformação (u.a) geradas pelos ensaios de compressão em amostras sinterizadas 800/1300°C – 1/1h.



Fonte: Arquivo pessoal.

Os resultados apontam para um comportamento frágil do material, como pode ser observado na Figura 44. Levando em consideração apenas a força aplicada para a ruptura do material como critério para aplicação em próteses dentárias, pode se observar que o material resiste à aplicação de uma força de ruptura muito maior que a exigida, visto que, os dentes molares naturais apresentam durante uma mordida força máxima de aproximadamente 863 N para homens e 676 N para mulheres (NASCIMENTO et al., 2011).

Figura 44 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura de amostra sinterizada na temperatura de 800/1300°C por 1/1 hora. Ampliação de 200x.



EEL-USP

H T D10.7 x200 500 um

Co-Cr-Mo Compressao

Fonte: Arquivo pessoal.

5 CONCLUSÕES

O bloco estudado se encontrava dentro da faixa de composição química estabelecida pelo manual do fabricante e pela norma ASTM 1537, na qual, destaca-se como livre de níquel, gálio e cádmio.

As partículas analisadas na condição pré-sinterizada exibiram formato esférico, indicando uma provável utilização de pós de Co-Cr-Mo obtidos a partir do processo de atomização do líquido. A distribuição do tamanho das partículas contribuiu para elevado grau de compactação do bloco.

Os resultados dos ensaios de dilatométrica indicaram as prováveis temperaturas e tempos de sinterização, e pode-se observar que retração se acentuou em tempos próximos de 180 minutos e em temperaturas superiores a 800 °C. Por volta de 285 minutos a retração linear passou a ser constante. Evidenciando que a retração linear tendeu a aumentar em função do aumento da temperatura de sinterização, devido ao fato de que os mecanismos de densificação são ativados por processos difusionais.

As amostras tratadas termicamente apresentaram porções de fase ϵCo , fase esta formada a partir da transformação $\gamma\text{Co} \leftrightarrow \epsilon\text{Co}$, onde a energia armazenada na forma de defeitos é a força motriz da transformação. Sugere-se que a transformação aconteceu durante resfriamento.

O processo de sinterização da liga ocorreu como prenunciado, havendo um acréscimo da densificação e redução da porosidade na medida em que se elevou o tempo e a temperatura de tratamento. Como observado nas amostras tratadas em 1200°C e 1300°C apresentaram mais de 70% de densificação.

Analisando as amostras sinterizadas na temperatura de 1200°C pode-se observar o processo de crescimento de grão que aconteceu de acordo com o aumento do tempo de sinterização. Isso influenciou nos resultados de dureza das amostras, visto que, a amostra tratada em 1200°C por quatro horas apresentou maior tamanho de grão e menor dureza.

Tratamentos na temperatura de 1300°C proporcionou uma elevada densificação em menores tempos de sinterização, no entanto, houve crescimento acentuado dos grãos, porém este fato não afetou diretamente na dureza do material.

As amostras após ensaios de compressão apresentam tensão de ruptura elevada, acima do que é necessário para aplicação em próteses dentárias.

REFERÊNCIAS

ANUSAVICE, K. J.; SHEN, C.; RAWLS, H. R. **Phillips materiais dentários**. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

APARICIO, C.; CORTE-REAL, J. M. Complicações em pacientes desdentados totais com implantes. **Portugal Implantodontia**, v. 1, p. 2–4, 2012

ASHBY, M. F. A first report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 22, n. 3, p. 275–289, 1969.

ASTM E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **ASTM International**, p. 1–28, 2014.

ASTM-B962. Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes Principle. **ASTM International**, p. 1–7, 2013.

ASTM-E384. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM International**, p. 1–28, 2016.

ASTM-F1537. Standard Specification for Wrought Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloys for Surgical Implants. **ASTM International**, p. 1–4, 2011.

ASTM-F562. Standard Specification for Wrought 35Cobalt-35Nickel-20Chromium-10Molybdenum Alloy for Surgical Implant Applications. **ASTM International**, p. 1–5, 2013.

ASTM-F75. Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants. **ASTM International**, p. 1–4, 2012.

ASTM-F799. Standard Specification for Cobalt-28Chromium-6Molybdenum Alloy Forgings for Surgical Implants. **ASTM International**, p. 1–4, 2011.

ASTM-F90. Standard Specification for Wrought Cobalt-20Chromium-15Tungsten-10Nickel Alloy for Surgical Implant Applications. **ASTM International**, p. 1–4, 2014.

BALAGNA, C.; SPRIANO, S.; FAGA, M. G. Characterization of Co-Cr-Mo alloys after a thermal treatment for high wear resistance. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 7, p. 1868–1877, 2012.

BARAKAT, M. M.; ASGAR, K. Mechanical properties and soldering of some cobalt base metal alloys. **Dental Materials**, v. 2, n. 6, p. 272–274, 1986.

BERNARDES, S. R. et al. Tecnologia CAD / CAM aplicada a prótese dentária e sobre implantes : **ILAPEO**, v. 6, n. 1, p. 8–13, 2012.

BREDA, R. A. et al. Prótese total pela técnica de zona neutra. **RGO**, v. 54, n. 3, p. 274–279, 2006.

CALLEGARI, A.; CHEDIEK, C. **Especialidade em foco: beleza e sorriso**. 2. ed. Nova Odessa, São Paulo: Napoleão, 2014.

CERAMILL SINTRON® - Manual de instruções de uso. Amann Girrbach, , 2015.

CFO. **Cresce o número de implantes dentários no Brasil**. Disponível em: <<http://cfo.org.br/todas-as-noticias/cresce-o-numero-de-implantes-dentarios-no-brasil>>. Acesso em: 11 jun. 2016.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó - técnica e produtos**. 3. ed. São Paulo: ABM, 1992.

CHUN, K. et al. Comparison of the microstructure and phase stability of as-cast , CAD/CAM and powder metallurgy manufactured Co–Cr dental alloys. **Dental Materials**, v. 31, n. 12, p. 306–315, 2015.

CORDAS, C. M. Biomateriais : utilização e controlo em meios fisiológicos. p. 1–8, 2006.

CORREIA, A. et al. CAD-CAM : a informática a serviço da prótese fixa. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 35, n. 2, p. 183–190, 2006.

DAHAN, N. C.; MORPHY, D.; RAJAN, K. Kinetics of the martensitic f.c.c. ↔ h.c.p. transformation in CoCrMo alloy powders. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 9, p. 1317–1322, 1984.

DAUD, Z. C. H. E.; JAMALUDIN, S. B.; BARI, F. Characterization of Co-Cr-Mo (F-75) alloy produced by solid state sintering. **Advanced Materials Research**, v. 173, p. 106–110, 2011.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys**. [s.l.: s.n.].

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2. ed. New Jersey: Princeton, 1994.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: Jhon Wiley, 1996. v. 1.

GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: Liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, 2009.

GIACCHI, J. V. et al. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co-Cr-Mo alloys. **Materials Characterization**, v. 62, n. 1, p. 53–61, 2011.

GRAEF, M.; MCHENRY, M. **The Structure of materials**. Disponível em: <<<http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix.pdf>>>. Acesso em: 15 jan. 2016.

GUPTA, K. P. The Co-Cr-Ta (Cobalt-Chromium-Tantalum) System. **Journal of Phase Equilibria & Diffusion**, v. 26, n. 1, p. 93–97, 2005a.

GUPTA, K. P. The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System. **Journal of Phase Equilibria & Diffusion**, v. 26, n. 1, p. 87–92, 2005b.

HOLBERG, C. et al. Ceramic inlays: Is the inlay thickness an important factor influencing the fracture risk? **Journal of Dentistry**, v. 41, n. 7, p. 628–635, 2013.

HUANG, P.; LOPEZ, H. F. Athermal ϵ -martensite in a Co – Cr – Mo alloy: grain size effects. **Materials Letters**, v. 39, n. May, p. 249–253, 1999a.

HUANG, P.; LOPEZ, H. F. Strain induced ϵ -martensite in a Co – Cr – Mo alloy: grain size effects. **Materials Letters**, v. 39, n. May, p. 244–248, 1999b.

KANG, S.-J. L. **Sintering**: densification, grain growth, and microstructure. Burlington: Elsevier, 2005.

MAGNE, P.; BELSER, C. U. Porcelain versus vomposite inlays/onlays : effects of mechanical loads on stress distribution , adhesion , and crown flexure. **The international Journal of Periodontics & Restorative Dentistry**, v. 23, n. 6, p. 543–555, 2003.

MASSALSKI, T. B. Binary alloy phase diagrams. **American Society for Metals**, v. 3, 1990.

MOMOI, Y. et al. Clinical guidelines for treating caries in adults following a minimal intervention policy — Evidence and consensus based report. **Journal of Dentistry**, v. 40, p. 95–105, 2012.

MORANDI, L. B.; NETO, S. B. R. Reabilitação oral: prótese fixa metalocerâmica anterior interior com reconstrução de guia. Relato de caso clínico. **Arquivo brasileiro de odontologia**, v. 3, n. 1, p. 38–43, 2007.

MORMANN, W. H. **State of the art of CAD/CAM restorations**. New Malden: Quintessence Publishing, 2006.

NASCIMENTO, G. K. B. O. et al. Verificação da força de mordida e da atividade elétrica dos músculos masseteres durante a mastigação em laringectomizados totais. **Revista Brasileira de Odontologia**, v. 68, n. 2, p. 175–179, 2011.

PÓ, G. SETORIAL DE MATELURGIA DO. **A metalurgia do pó : alternativa econômica com menor impacto ambiental**. São Paulo: Metallum Eventos Técnicos, 2009.

RAJAN, K. Twin - twin interaction in a Co - Cr - Mo alloy. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, p. 482–484, 1982.

RATNER, B. D. et al. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. San Diego: Academic Press, 1996.

RODRIGUES, W. C. et al. Powder metallurgical processing of Co-28%Cr-6%Mo for dental implants: Physical, mechanical and electrochemical properties. **Powder Technology**, v. 206, n. 3, p. 233–238, 2011.

ROSENTHAL, R. et al. Phase characterization in as-cast F-75 Co-Cr-Mo-C alloy. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 15, p. 4021–4028, 2010.

SONG, C. B. et al. Development of athermal ϵ -martensite in atomized Co-Cr-Mo-C implant alloy powders. **Acta Materialia**, v. 37, n. 11, p. 3197–3204, 2006.

SWINKELS, F. B.; ASHBY, M. F. A second report on sintering diagrams. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 2, p. 259–281, 1981.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. [s.l.] Maney Publishing, 1995.

THUMMLER, F.; THOMMA, W. The sintering process. **Metallurgical Reviews**, p. 69–108, 1966.

UPADHYAYA, A.; UPADHYAYA, G. S. **Powder metallurgy: science, technology and materials**. Himayatnagar: Universities Press-IIM, 2011.

VARANO, R. **Structure-property investigation of Co-Cr-Mo alloys used in metal-metal total hip replacements**. [s.l.] McGill University, 1998.

VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J. P. The Cr-Mo (Chromium-Molybdenum) System. **Alloy Phase Diagrams**, v. 8, n. 3, p. 216–220, 1987.

VILLARS, P.; CALVERT., L. D. **Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases**. [s.l.] American Society for Metals, 1986.

WATAHA, J. C. Alloys for prosthodontic restorations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 87, n. 4, p. 351–363, 2002.

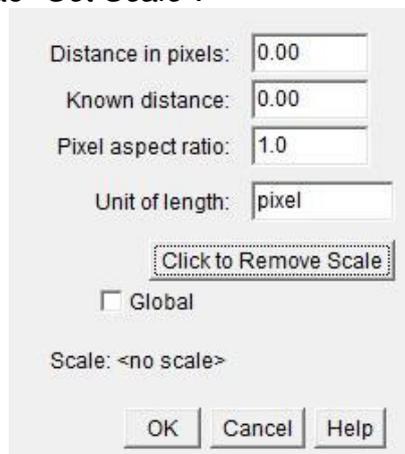
APÊNDICE A – Levantamento do tamanho das partículas utilizando o programa de computador ImageJ.

Utilizou-se o programa de computador ImageJ com a versão 1.49v para o levantamento do tamanho das partículas, na qual, foram usados os seguintes passos:

Passo 1: Abra o programa e escolha a opção: *File > Open*, em seguida escolha a imagem que deseje abrir.

Passo 2: Com a imagem aberta na tela, escolha a opção *Analyze > Set Scale > Click to Remove Scale*, e com as opções zeradas clique em OK, como apresentado na Figura 45.

Figura 45 – ImageJ - Opção "Set Scale".



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 3: Aperte o botão *Straight*  e segurando a tecla *Shift* desenhe uma linha com o comprimento total da escala da imagem a ser analisada, como mostrado na Figura 46.

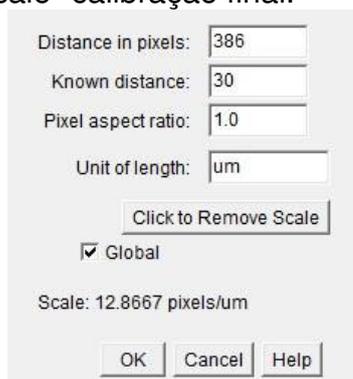
Figura 46 – ImageJ - Desenho da linha de calibração.



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 4: Volte a opção *Set Scale* e coloque na opção *Known distance* (Distância conhecida) o valor de sua escala. Na opção *Unit of length* (unidade de comprimento) a unidade de sua escala, marque a opção *Global* caso deseje que todas as imagens tenham esta calibração, conforme a Figura 47.

Figura 47 – ImageJ - "Set Scale" calibração final.

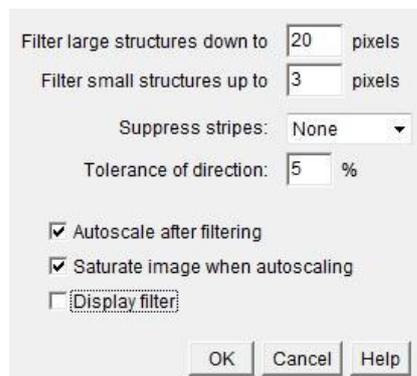


Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 5: Aperte o botão *Rectangular*  e desenhe na imagem a área que deseja levantar o tamanho das partículas, após o desenho clique com o botão direito e selecione a opção *Duplicate*. Após esse processo denomine o nome de sua imagem e clique em OK.

Passo 6: Com a imagem duplicada selecionada, escolha a opção *Process > FFT > Bandpass Filter...*, na opção *Filter large structures down to*, coloque 20 pixels, como mostrado na Figura 48. Observe que após aperta o botão OK, a qualidade da imagem diminui.

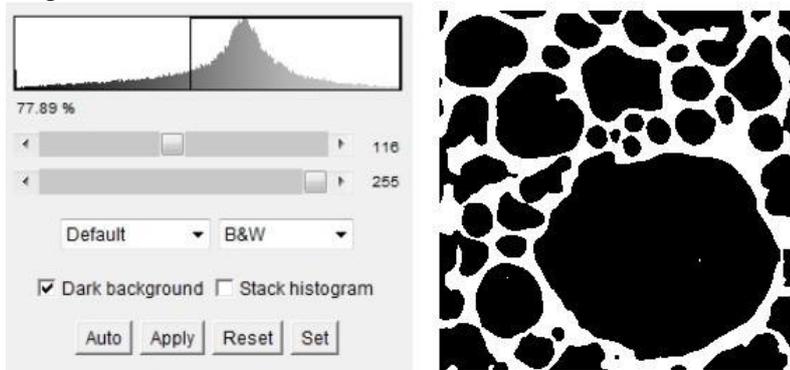
Figura 48 – ImageJ - "FFT"



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 7: Selecione a opção *Image > Adjust > Threshold* e ajuste ao melhor percentual para a sua imagem e clique em *apply*, como na Figura 49.

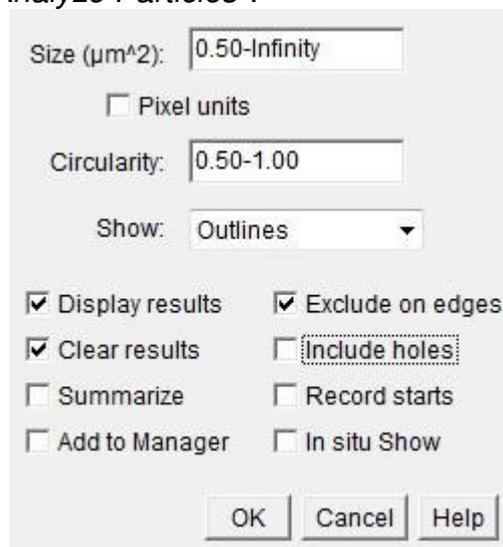
Figura 49 – ImageJ - "Threshold".



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 8: Escolha a opção *Analyze > Analyze Particles*, na janela desta opção coloque as opções apresentadas na Figura 50 e clique OK.

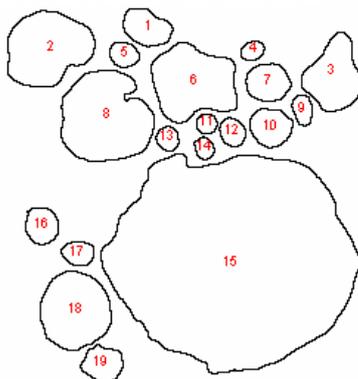
Figura 50 – ImageJ - "Analyze Particles".



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 9: Verifique se as partículas estão de acordo com esperado como na Figura 51 e após a verificação, na Janela *Results*, escolha a opção *File > Save as* e salve seu documento no formato Excel.

Figura 51 – Image J - Resultado do levantamento das partículas.



Fonte: Arquivo pessoal.

Passo 10: No programa de computador Excel estima-se o diâmetro das partículas a partir da área de cada partícula, considerando como se todas as partículas tivessem o formato esférico.

ANEXO A – Estruturas cristalinas

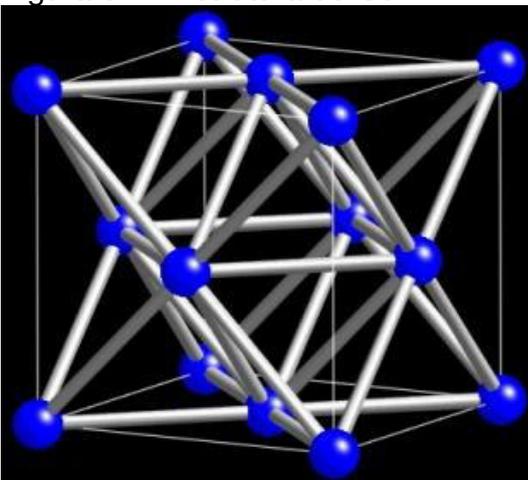
Neste anexo estão apresentadas as estruturas cristalinas tratadas neste estudo, às estruturas foram representadas pela sua fórmula química, grupos espaciais (SG), símbolos de Strukturbericht (SBS) e símbolos de Pearson's (PS).

O método Strukturbericht especifica um cristal por uma letra, na qual, alguns exemplos são: a letra A representa uma estrutura monoatômica, a letra B uma estrutura diatômica com uma razão de átomos 1:1, a letra C uma estrutura diatômica com razão 2:1.

O símbolo de Pearson's identifica através do tipo de rede de Bravais qual a estrutura cristalina que o material apresenta, por exemplo: um material que apresenta estrutura cristalina CFC possui quatro átomos por célula unitária, logo o símbolo de Pearson's é $cF4$. Os sistemas cristalinos são abreviados pelas letras a =triclínico, m =monoclínico, o =ortorrômbico, t =tetragonal, h =hexagonal e trigonal e c =cúbico. E as redes de Bravais são representadas pelas letras P , S (para A , B e C), R , F e I .

A.1 Estrutura do Cu

Figura 52 – Estrutura do Cu.



Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 15 – Estrutura do Cu.

Estrutura do Cu	
SBS/PS	$A1/cF4$
SG #225	$Fm\bar{3}m$

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

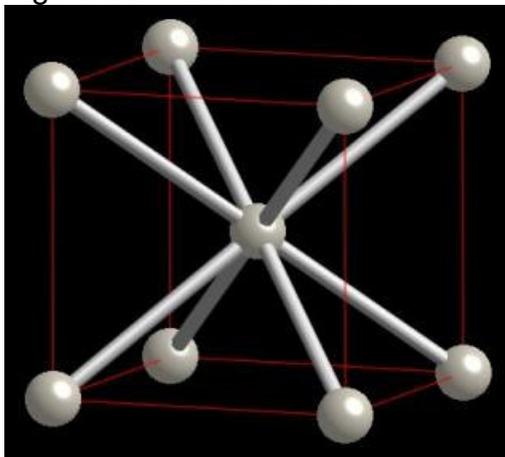
Tabela 16 – Elementos com estrutura do Cu.

Elemento	Parâmetro a
Cu	0,3615Å
Pt	0,3924Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.2 Estrutura do W

Figura 53 – Estrutura do W.



Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 17 – Estrutura do W.

Estrutura do W	
SBS/PS	$A2/cI2$
SG #229	$Im\bar{3}m$

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

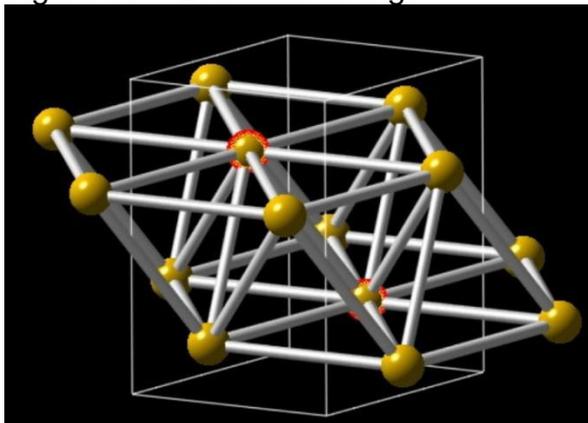
Tabela 18 – Elementos com estrutura do W.

Elemento	Parâmetro a
Mo	3,1469Å
Cr	2,8846Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.3 Estrutura do Mg

Figura 54 – Estrutura do Mg.



Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 19 – Estrutura do Mg.

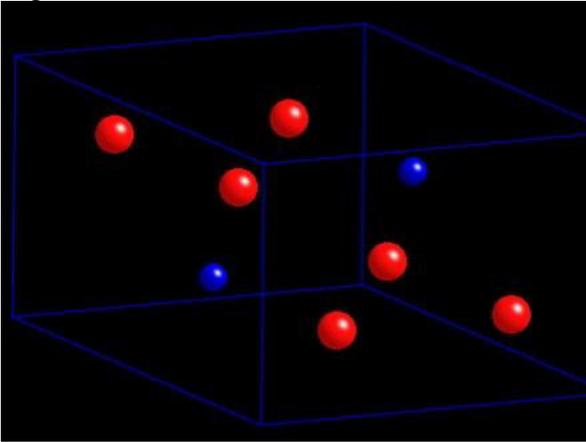
Estrutura do Mg	
SBS/PS	$A3/hP2$
SG #194	$P6_3/mmc$

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 20 – Elementos com estrutura do Mg.

Elemento	Parâmetro a	c	c/a
Zn	0,2265Å	0,4947Å	1,856Å
Ti	0,2950Å	0,4679Å	1,586Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.4 Estrutura do Ni₃SnFigura 55 – Estrutura do Ni₃Sn.

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 21 – Estrutura do Ni₃Sn.

Estrutura do Ni ₃ Sn	
SBS/PS	D0 ₁₉ /hP8
SG #198	P6 ₃ /mmc

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

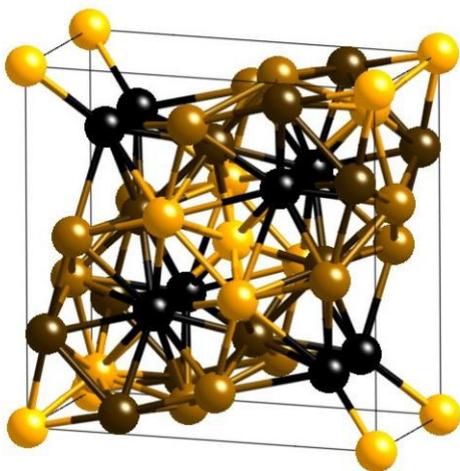
Tabela 22 – Compostos com estrutura do Ni₃Sn.

Composto	Parâmetro a	c
Ni ₃ Sn	0,5275Å	0,4234Å
Fe ₃ Ga	0,520Å	0,426Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.5 Estrutura do Cu

Figura 56 – Estrutura do CrFe (fase σ)



Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 23 – Estrutura do CrFe.

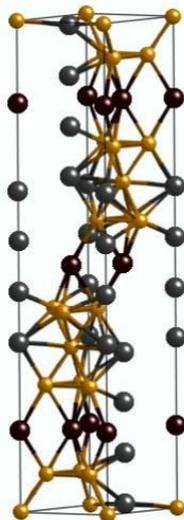
Estrutura do CrFe	
SBS/PS	D8 ₆ /tP30
SG #136	P4 ₂ /mnm

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 24 – Compostos com estrutura do CrFe.

Composto	Parâmetro a	c
CrFe	0,87995Å	0,45442Å
FeMo	0,9218Å	0,4813Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.6 Estrutura do W_6Fe_7 (fase μ)Figura 57 – Estrutura do W_6Fe_7 .

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 25 – Estrutura do W_6Fe_7 .

Estrutura do W_6Fe_7	
SBS/PS	$D_{8h}/hR13$
SG #166	$R\bar{3}m$

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

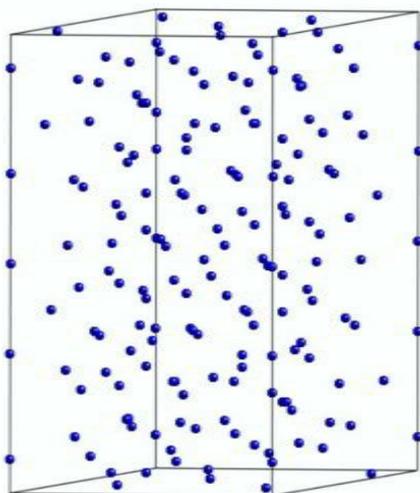
Tabela 26 – Compostos com estrutura do W_6Fe_7 .

Composto	Parâmetro a	c
W_6Fe_7	0,4757Å	2,584Å
Co_7Nb_6	0,501Å	0,4813Å

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

A.7 Estrutura de R ($Co_5Cr_2Mo_3$)

Figura 58 – Estrutura de R.



Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).

Tabela 27 – Estrutura de R

Estrutura de R	
SBS/PS	$-/hR53$
SG #148	$R\bar{3}$

Fonte: adaptado de Graef e McHenry (2009).