

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURA DA LIGA DE COCRMO CONSOLIDADA VIA FUSÃO SELETIVA A LASER

Marcello Vertamatti Mergulhão
Maurício David Martins das Neves

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP) – Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, Butantã, 05508-900, São Paulo, Brasil.

marcellovertamatti@usp.br, mdneves@ipen.br

Resumo. O objetivo deste trabalho é verificar a influência de tratamento térmico da liga de Cobalto-Cromo-Molibdênio (CoCrMo) consolidada via técnica de fusão seletiva a laser (do inglês *Selective Laser Melting* - SLM). A análise do comportamento mecânico e microestrutural de amostras padronizadas fabricadas por SLM submetida a tratamento térmico controlado (TTC) e comparado com a condição como fabricada (CF). As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, flexão em 3 pontos e dureza, e comparadas com a rota tradicional de fabricação de fundição de precisão (FP). A microestrutura das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e correlacionadas com o comportamento mecânico obtido antes e após o TTC. Os resultados das propriedades mecânicas evidenciaram um incremento na ductilidade das amostras FP e SLM após TTC, com diminuição das tensões de escoamento e ruptura, módulo elástico e dureza. De modo geral, as propriedades mecânicas foram superiores para as amostras consolidadas por SLM após a realização do TTC, possibilitando um caráter promissor para aplicação na liga de CoCrMo.

Palavras chave: Fusão Seletiva a Laser, Biomateriais, CoCrMo, Propriedades mecânicas, Tratamento térmico

1. INTRODUÇÃO

A técnica de manufatura aditiva (MA) mostra-se promissora na produção de componentes metálicos por fusão seletiva a laser (SLM do inglês *Selective Laser Melting*). Esta pode viabilizar a confecção de componentes finais customizados e com elevadas propriedades físicas, quando comparada as técnicas convencionais, como por exemplo, a fundição de precisão (Noort, R.V., 2012). No processo SLM a consolidação da matéria prima (pó metálico) ocorre pela fusão completa dos pós pela energia térmica proveniente de um feixe laser de fibra de Ytérbio, o qual pode atingir potências de até 1000 W (Yap, C.Y., et al., 2015). O pó metálico de forma aditiva é depositado em uma fina camada de espessura, entre 20 a 60 μm , após cada camada consolidada. Atualmente, o processo SLM tem sido explorado por diferentes perspectivas: ampliando a utilização de diferentes tipos de ligas metálicas (Zhang D., et al, 2018), analisando a influência dos parâmetros de consolidação, estratégias de consolidação (Guo M, et al., 2019) e simulações computacionais (Yang Y., et al, 2018). A realização de tratamentos térmicos em peças manufaturadas por meio de técnicas de fusão em leito de pó (termo conhecido em inglês por powder bed fusion - PBF), vem ao encontro de se minimizar tensões residuais características do rápido aquecimento e solidificação do processo (Guoqing, Z., et al., 2018; Kajima, Y., et al., 2018).

Notavelmente, as ligas de CoCr tiveram ampla utilização na área da saúde, por meio de diversos métodos de fabricação, entre eles o forjamento e a fundição de precisão. Os processos de fabricação das ligas apresentam distintas propriedades: mecânicas, resistência a corrosão, ao desgaste e resistência a fadiga, como também de biocompatibilidade (ASM Internacional, 2000). Tais características estão associadas com a formação de fases CFC (γ) e HC (ϵ), e presença de carbonetos M_{23}C_6 nas ligas de CoCr. Diversos estudos evidenciam tratamentos térmicos otimizando as propriedades mecânicas na liga de CoCrMo em processos convencionais (ASM Internacional, 2000; Geddes, et al., 2010).

Enquanto, diversos autores descrevem as relevantes características do processo SLM em ligas CoCrMo, poucos trabalhos exploram o uso de tratamentos térmicos. Segundo Guoqing, et al., 2018, amostras SLM sob tratamentos térmicos: à 1200°C por 2 horas com resfriamento em água e 1200°C por 1 hora com resfriamento no forno proporcionou um mecanismo de fratura mais dútil em comparação aos mecanismos de fratura frágil em amostras como manufaturadas por SLM. Recentemente, Kajima, et al., 2018, investigaram a evolução da microestrutura e de propriedades mecânicas de amostras SLM de CoCrMo após a influência de diversas temperaturas (750/ 900/ 1050/ 1150°C). O estudo apontou que a presença da fração volumétrica da fase ϵ diminuiu, conforme o aumento da temperatura, promovendo o aumento da ductilidade e a diminuição do limite de escoamento e de dureza Vickers. Microestruturalmente, o tratamento térmico à 1150°C por 6 horas levou a uma estrutura homogeneizada e totalmente recristalizada. Dentro deste contexto, o presente trabalho vem compor resultados de ensaios mecânicos e caracterização microestrutural após tratamento térmico

controlado em amostras padronizadas da liga de CoCrMo consolidada por SLM, e comparada com a técnica convencional de FP.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria prima utilizada para o desenvolvimento deste estudo consiste na liga de CoCrMo atomizada a gás com uma faixa granulométrica de 15 a 45 μm restrita ao processo SLM. A confirmação da composição química do pó da liga foi realizada por meio do espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva utilizando um equipamento Shimadzu EDX-720, respeitando a composição e tolerância dos elementos químicos da liga de CoCrMo (ASTM F3213-17). Os pós utilizados no estudo foram caracterizados quanto à: densidade aparente, densidade batida e escoabilidade. Tais propriedades foram obtidas conforme norma de caracterização de pós metálicos utilizados em processos de MA (ASTM F3049-14) e utilizadas para o cálculo de fluidez (*Carr's index* e *Hausner Ratio*).

As amostras obtidas por SLM foram consolidadas a partir do pó de CoCrMo em uma máquina SLM[®]280^{HL} (SLM Solutions[®], Alemanha). As características do equipamento consistem em um módulo de laser de fibra de Ytérbio, com uma potência nominal de 400 W, modo de saída contínuo com comprimento de onda de 1071 nm e diâmetro de foco do feixe laser de 76 μm . As amostras consolidadas com espessura de camada de 30 μm e estratégia de escaneamento rotacionadas com ângulo de 67° a cada nova camada. Os parâmetros de potência de laser e velocidade de escaneamento utilizados na fabricação das amostras foram selecionados de acordo com a melhor condição para liga de CoCrMo, segundo a especificação do fabricante. A consolidação das amostras por meio da técnica de FP foi realizada segundo a norma ASTM F75-18, a qual especifica os requisitos de composição química, propriedades mecânicas e metalúrgicas para a liga de CoCrMo produzida por fundição para implantes cirúrgicos.

O estudo e avaliação da influência de tratamento térmico nas amostras processadas por SLM foram comparadas com resultados obtidos em amostras tratadas fabricadas pela rota comercial de FP. Para tanto, amostras padronizadas (norma ASTM E8/E8M-16a) consolidadas por SLM e FP foram submetidas ao tratamento térmico sob resfriamento controlado de 1200°C até temperatura ambiente sob de atmosfera de argônio à pressão de 4,5 Bar.

A realização da análise do comportamento mecânico sob influência do tratamento térmico foi conduzida por meio de amostras (número amostral igual a 3) padronizadas para ensaios mecânicos de tração, flexão em três pontos e dureza. Os ensaios de tração e flexão em três pontos (para determinação da tensão de resistência a ruptura (TRS)) foram conduzidos utilizando uma máquina convencional de ensaios mecânicos INSTRON modelo 4400R, alocada no IPEN. Para ambos ensaios a velocidade de deslocamento foi de 2,00 mm/min. Os resultados obtidos das propriedades mecânicas em amostras padronizadas do estudo da influência dos parâmetros de consolidação e dos tratamentos térmicos selecionados foram comparados com as propriedades mínimas requeridas na norma especificada para MA via processo PBF para liga de CoCrMo (norma ASTM F3213-17). Esta norma faz referência a norma ASTM F75, destinada a liga CoCrMo para implantes médicos.

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada por microscopia óptica - MO (Olympus - BX51M) e microscopia eletrônica de varredura - MEV (Philips XL30). As amostras analisadas para caracterização microestrutural, foram preparadas por metalografia convencional (lixamento e polimento mecânico) seguido de polimento final químico com 90% sílica coloidal de 0,02 μm e 10% de H₂O₂. A microestrutura foi analisada após o ataque eletrolítico das amostras utilizando uma solução química de: 100 ml HCl e 2 ml H₂O₂ sob parâmetros de 8V durante 10 a 60 segundos, à temperatura ambiente.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização da matéria primas

As análises de composição química realizadas pelas técnicas de FRX dos pós e das amostras consolidadas da liga de CoCrMo são apresentadas respectivamente na Tab. 1. O resultado médio das análises química semiquantitativas foram comparados com os valores máximos, mínimos e tolerâncias dos elementos presentes na composição química estabelecida pela norma ASTM F75 para a liga de CoCrMo, como pode ser visto nas tabelas apresentadas.

Tabela 1. Composição química (% em peso) dos elementos de liga das amostras (pós, FP e SLM) da liga de CoCrMo por meio de FRX.

Elementos (%)	PÓS	FP	SLM	NORMA ASTM F75
Co	63,93 $\pm$ 0,16	66,38 $\pm$ 0,15	65,38 $\pm$ 0,32	Balanço
Cr	28,83 $\pm$ 0,19	26,76 $\pm$ 0,21	27,68 $\pm$ 0,13	27,00 - 30,00 $\pm$ 0,30
Mo	7,07 $\pm$ 0,31	6,68 $\pm$ 0,03	6,61 $\pm$ 0,16	5,00 - 7,00 $\pm$ 0,15
Fe	0,17 $\pm$ 0,01	0,18 $\pm$ 0,08	0,33 $\pm$ 0,06	0,75 $\pm$ 0,03

A partir dos resultados das propriedades físicas dos pós (densidade aparente “DA” e densidade batida “DB”) mensurou-se o índice de fluidez. O cálculo do índice de fluidez (índice de Carr’s “CI” e razão de Hausner “HR”) proporciona avaliar a qualidade dos pós visando processos que necessitem elevada fluidez e empacotamento das partículas, como no caso de diversos processos de manufatura aditiva. Para tanto, o cálculo dos índices são relações entre DA e DB dos pós, no caso o índice de Carr’s é resultado da diferença entre DA e DB pela DB, e a razão Hausner é o resultado da DA por DB. O resultado pode ser observado na Tab. 2, a qual referencia os índices de fluidez com o resultado obtido nos pós.

Tabela 2. Resultado (média e desvio padrão) em relação aos índices de fluidez (escoabilidade) dos pós (ASM Internacional, 1998).

Escoabilidade	Carr’s Index – CI (%)	Hausner Ratio
CoCrMo	15,2 ± 0,6	1,17 ± 0,01
Excelente	0 – 10	1,00 – 1,11
Boa	11 – 15	1,12 – 1,18
Razoável	16 – 20	1,19 – 1,25

3.2. Comportamento mecânico

O resultado das propriedades mecânicas obtidas nas amostras SLM e FP sob condições CF e TTC são apresentadas na Tab. 3. Conforme observado verifica-se que ambos processamentos e condições de tratamento térmico se enquadram nas especificadas pelas normas referenciadas (ASTM F3213-17 e ASTM F75-18). A partir dos resultados do ensaio de tração verifica-se que o tratamento térmico TTC influenciou no comportamento mecânico da liga CoCrMo em ambos processos de fabricação. Pode-se concluir que o TTC promoveu uma maior ductilidade na liga CoCrMo, obtendo um maior resultado de deformação plástica e diminuindo o módulo de elasticidade. Neste caso, caracterizou-se a redução da tensão de escoamento e da tensão de ruptura do material.

Tabela 3. Resultado (média e desvio padrão) das propriedades mecânicas obtidas nas amostras na condição CF e TTC e comparação com as propriedades mínimas requeridas para liga CoCrMo consolidada por SLM e FP (ASTM F3213-17).

Processo/ Referência	Orientação de fabricação	Condição	Tensão Ruptura (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento (%)
SLM	Z	CF	1136,95 ± 0,92	731,50 ± 40,31	225,18 ± 14,40	13,73 ± 5,32
		TTC	1010,10 ± 73,28	646,36 ± 17,74	140,45 ± 3,18	17,24 ± 3,87
FP	-	CF	771,70 ± 103,32	646,76 ± 44,36	223,42 ± 15,70	14,20 ± 2,76
		TTC	720,74 ± 55,71	562,42 ± 30,13	122,40 ± 11,53	11,84 ± 8,56
F3213-17	X, Y, Z	AT, R, PIQ	655	450	-	8
F75-18	-	F	655	450	-	8

Nota: CF – Como Fabricado, TTC – Tratamento Térmico Comercial, AT – Alívio de Tensão, R – Recozimento, PIQ – Pressão Isostática à Quente, F – Fundido.

O ensaio de flexão em três pontos avaliou o resultado da tensão de ruptura transversal (TRS) da liga CoCrMo das amostras SLM e FP sob condições CF e TTC. Durante o ensaio de flexão as amostras (SLM TTC e FP CF e FP TTC) escoraram no dispositivo impossibilitando a realização completa do ensaio. Conforme evidenciado, o resultado da tensão máxima obtido até que as amostras atingissem a flecha máxima permitida pelo dispositivo (deslocamento de 2,5 mm) são apresentados na Tab. 4. Neste caso, pode ser descrito que a tensão de resistência a ruptura das amostras (SLM TTC e FP CF e FP TTC) possuem resistência superior aos resultados apontados, respectivamente de: 2140,1 MPa; 1073,9 MPa e 1627,6 MPa.

Tabela 4. Resultado (média e desvio padrão) da tensão de resistência transversal (TRS) nas amostras SLM e FP sob condições CF e TTC.

Processo	Condição	Orientação de fabricação	TRS (MPa)
SLM	CF	Z	2501.2 ± 9.7
	TTC		2140.1
FP	CF	-	1073.9 ± 4.6
	TTC		1627.6

A análise de dureza em escala macro Vickers obtida nas amostras consolidadas por SLM e FP sob condições CF e TTC, nas seções transversal e longitudinal (em relação ao sentido de fabricação) são apresentadas em forma gráfica na Fig. 1. Verifica-se que houve influência na dureza obtida das amostras (SLM e FP) após o TTC, e ressaltar-se que as linhas tracejadas indicam o limite inferior e superior de dureza (266 a 345 HV), como requisito em ligas CoCrMo processadas por fundição definida pela norma ASTM F75. De acordo com os resultados obtidos para as amostras consolidadas por SLM o tratamento térmico promoveu uma redução e homogeneização (em ambas seções de análise) da dureza das amostras, em relação a condição como fabricada “CF”. Neste caso, o TTC foi eficaz para o requisito da propriedade de dureza segundo a norma ASTM F75. Em relação as amostras consolidadas por FP o tratamento térmico promoveu o aumento da dureza, em relação a condição CF, no entanto, ainda não atinge a dureza necessária para a aplicação da liga CoCrMo na área de próteses médicas.

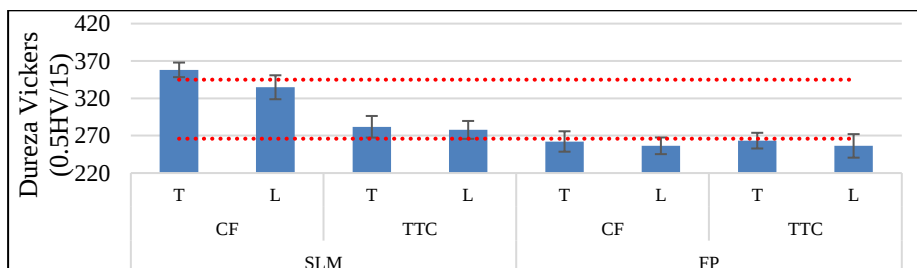


Figura 1. Resultado (média e desvio padrão) gráfico da macro dureza Vickers mensurada nas amostras fabricadas por SLM e FP nas condições CF e TTC, em relação ao sentido de fabricação (seção transversal - T e longitudinal - L).

3.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras sob condição TTC após ensaio mecânico foram verificadas e correlacionadas com as amostras na condição CF. Ao analisar as amostras FP CF (Fig. 2a) identifica-se que o processo bruto de fusão da fundição origina a presença de carbonetos distribuídos nos contornos de grão, das estruturas dendríticas nas amostras. Com a realização do tratamento térmico promoveu-se a dissolução dos carbonetos na matriz, originando-os com formato mais esférico e de menores dimensões. Tais carbonetos são formados com os metais de adição da liga (por exemplo Mo, W e Nb). Conforme descrito em trabalhos anteriores (Mergulhão, M.V., *et al.*, 2017) a caracterização dos carbonetos $M_{23}C_6$ por meio de análises por MEV-EDS é descrita por ser rica no elemento de cromo.

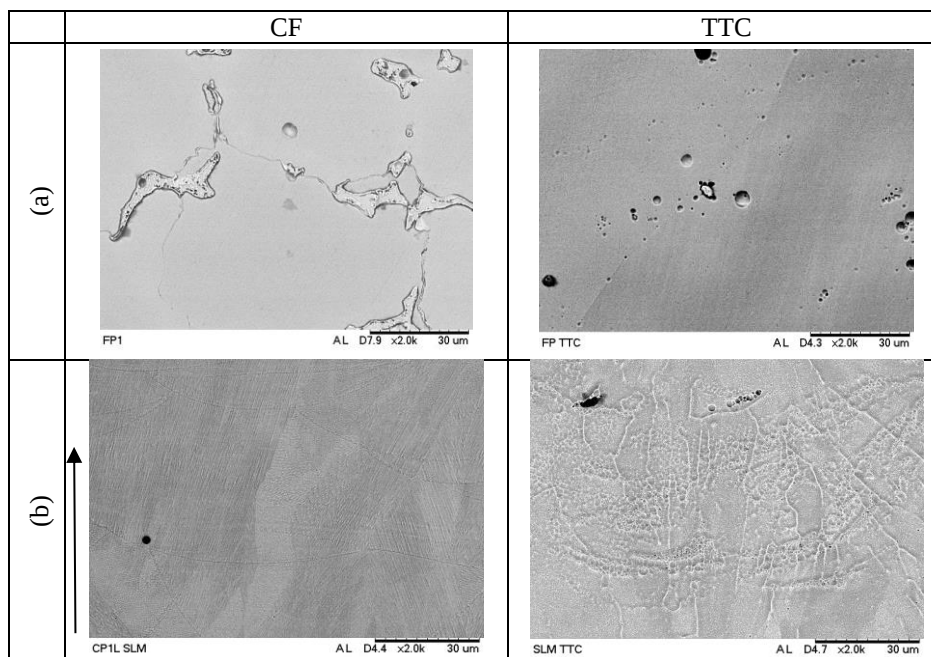


Figura 2. Imagens de MEV das amostras na seção transversal ao sentido de fabricação na condição CF e TTC, em a) processo FP e b) processo SLM – seta indica sentido de fabricação da amostra (aumentos de 2000x).

Na análise das micrografias das amostras consolidadas por SLM (Fig. 2b) observa-se uma microestrutura homogênea e característica do processo de fusão a laser, representado por uma morfologia ligeiramente elíptica e ausente de carbonetos ou precipitados aparentes. Conforme a seção de corte analisada da amostra SLM correspondendo a consolidação das camadas, evidencia-se que a ação do feixe laser influencia no crescimento e orientação da estrutura dendrítica/ celular formada. A microestrutura observada nas amostras está de acordo com a descrita por autores na literatura (Haan, J., *et al.*, 2015; Rivera, S., *et al.*, 2011).

A análise das fraturas das amostras de tração sob condição TTC obtidas por FP e SLM são apresentadas nas imagens por MEV da Fig. 3. Na análise de fratura inicialmente é evidenciada pela fratura frágil, pelo modo de ruptura na seção transversal ao eixo da tensão de tração, bem como ao sentido de consolidação das amostras. Nas fractografias obtidas em baixa magnitude (aumento de 60x) é possível verificar a formação de estrutura heterogênea e com descontinuidades no plano de fratura para a amostra consolidada por FP. No entanto, as fractografias apresentadas pelas amostras consolidadas por SLM evidenciam uma formação de uma estrutura heterogênea e pouca presença de descontinuidades.

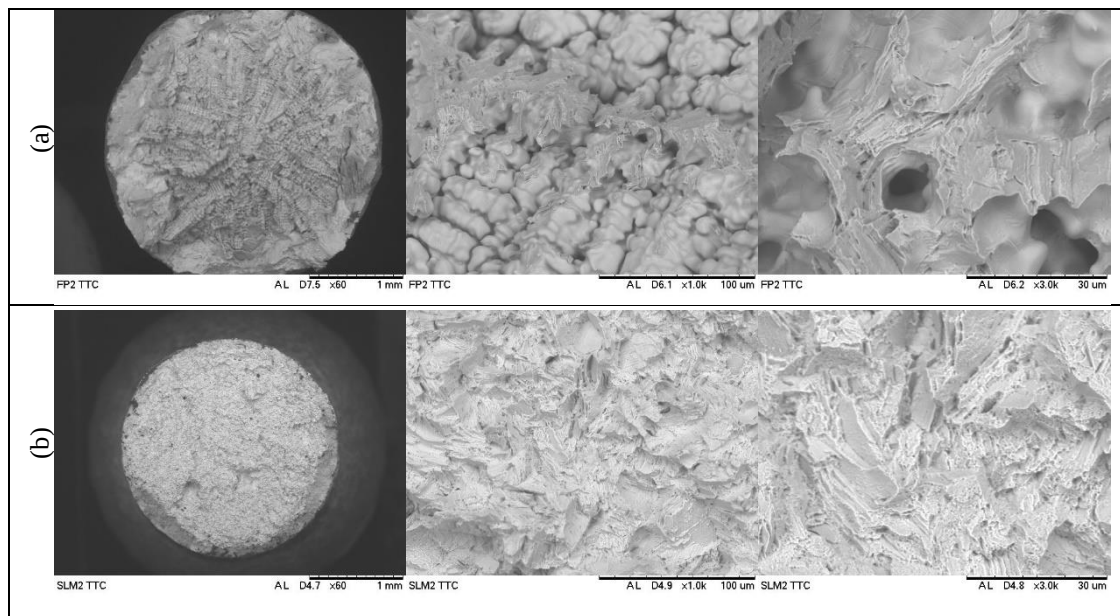


Figura 3. Representação da fratura das amostras na condição TTC, em a) amostra FP e b) amostra SLM (aumentos de 60x, 1000x e 3000x).

4. CONCLUSÃO

As amostras SLM sob condição CF apresentaram propriedades mecânicas superiores à técnica de FP. A condição TTC em ambos processamentos evidenciaram um aumento da ductilidade na liga de CoCrMo. Conforme os resultados, houve o incremento do alongamento e redução das propriedades de limite de escoamento e tensão de ruptura. O resultado de macro dureza apontou uma diminuição e homogeneização entre as seções (transversal e longitudinal) para as amostras SLM após o TTC. Nas amostras FP, houve um ligeiro aumento da dureza, bem como a homogeneização entre as seções de análise quando comparada à condição CF.

Na caracterização microestrutural das amostras SLM observou-se a obtenção de uma microestrutura de maior homogeneidade química e a formação de grãos ultrafinos. A microestrutura obtida pelo processo de FP evidenciou uma estrutura bruta de fusão e estruturas de solidificações dendríticas (com segregações de fases interdendríticas apresentando carbonetos $M_{23}C_6$, ricos em Cr e Mo). Com a realização do tratamento térmico controlado, a microestrutura da amostra FP evidenciou a dissolução dos carbonetos na matriz, tornando a estrutura mais homogênea e com menor presença de carbonetos. Nas amostras SLM, o tratamento térmico dissociou a estrutura característica do processo de fusão a laser promovendo o crescimento de grãos orientados no sentido de escaneamento do laser. Deste modo, a estrutura dendrítica/ colunar formada pelo rápido aquecimento e resfriamento foi descaracterizada pelo TTC.

5. REFERÊNCIAS

- ASM International, 1998. Powder Metal Technologies and Applications. In: ASM Handbook. 9ª edição, Vol. 7.
- ASM Internacional, 2000. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. 1ª edição.
- ASTM E8/E8M-16a, 2016. "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", ASTM International, West Conshohocken, PA.

- ASTM F75-18, 2018. "Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075)", ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM F3049-14, 2014. "Standard Guide for Characterizing Properties of Metal Powders Used for Additive Manufacturing Processes", ASTM International, West Conshohocken, PA.
- ASTM F3213-17, 2017. "Standard for Additive Manufacturing – Finished Part Properties – Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum via Powder Bed Fusion", ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Geddes, B., Leon, H. e Huang, X., 2010. *Superalloys: Alloying and Performance*. 1ª edição.
- Guo M., et al., 2019. "Formation of scanning tracks during Selective Laser Melting (SLM) of pure tungsten powder: Morphology, geometric features and forming mechanisms". *Int J Refract Met Hard Mater*. Vol. 79, p. 37-46.
- Guoqing, Z., et al., 2018. "Effect of Heat Treatment on the Properties of CoCrMo Alloy Manufactured by Selective Laser Melting." *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 27, p. 2281–2287.
- Haan J., et al., 2015. Effect of subsequent Hot Isostatic Pressing on mechanical properties of ASTM F75 alloy produce by Selective Laser Melting. *Powder Metallurgy*, Vol. 58, p. 161-165.
- Kajima, Y., et al. 2018. "Effect of Heat-Treatment Temperature on Microstructures and Mechanical Properties of Co–Cr–Mo Alloys Fabricated by Selective Laser Melting." *Materials Science and Engineering: A* 726, p. 21–31.
- Mergulhão, M.V., et al., 2017. "Perspective of Additive Manufacturing Selective Laser Melting in Co-Cr-Mo Alloy in the Consolidation of Dental Prosthesis". Publisher: InTech, Biomaterials in Regenerative Medicine.
- Rivera S., et al., 2011. Development of Dense and Cellular Solids in CoCrMo Alloy for Orthopedic Applications. *Procedia Engineering*, Vol. 10, p. 2979-2987.
- Van Noort, R., 2012. "The Future of Dental Devices Is Digital." *Dental Materials*, Vol. 28, p. 3–12.
- Yap, C.Y., et al., 2015. "Review of Selective Laser Melting: Materials and Applications." *Applied Physics Reviews*, Vol. 2, p. 01-21.
- Yang Y., et al., 2018. "Laser energy absorption behavior of powder particles using ray tracing method during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy". *Materials and Design*. Vol. 143, p. 12-19.
- Zhang D., et al., 2018. "Metal Alloys for Fusion-Based Additive Manufacturing". *Advanced Engineering Materials*. Vol. 20, p. 01-20.

6. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

MECHANICAL BEHAVIOR OF COCRM O ALLOY MANUFACTURED BY SELECTIVE LASER MELTING UNDER HEAT TREATMENT

Marcello Vertamatti Mergulhão
Maurício David Martins das Neves

Abstract. The objective of this work is to verify the heat treatment influence in the Cobalt-Chromium-Molybdenum (CoCrMo) alloy consolidated by Selective Laser Melting (SLM) technique. The analysis of the mechanical properties and microstructure of standardized samples made by SLM will be subjected to a controlled thermal treatment (TTC) and compared with the condition as manufactured (CF). The mechanical properties will be evaluated by tensile tests, 3-point bending and hardness, and compared to the traditional technique precision casting (FP). The microstructure of the samples will be evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and correlated with the mechanical behavior obtained before and after TTC. The mechanical results evidenced an increase in the ductility of the samples after TTC, with a decrease of the strength and rupture tensile, as well as in the hardness. In general, the mechanical properties were higher for the samples consolidated by SLM after TTC, allowing a promising character for application in the CoCrMo alloy.

Keywords: Selective Laser Melting, Biomaterials, Co-Cr-Mo, Mechanical Properties, Heat Treatment

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.