

ROSIANE DE CASTRO NOGUEIRA

ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO E DO MEIO DE MOAGEM
DE ALTA ENERGIA PARA OBTENÇÃO DE PÓS
NANOMÉTRICOS DE HIDRETOS DE TITÂNIO E NIÓBIO

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto
Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

Guaratinguetá
2009

N778e Nogueira, Rosiane de Castro
Estudo do efeito do tempo e do meio de moagem de alta energia para obtenção de pós nanométricos de hidretos de titânio e nióbio. / Rosiane de Castro Nogueira.- Guaratinguetá : [s.n.], 2009
106f.: il.
Bibliografia: f. 96-106

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009.
Orientador: Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

1. Metalurgia do pó I. Título

CDU 621.762

DADOS CURRICULARES

ROSIANE DE CASTRO NOGUEIRA

NASCIMENTO	29.09.1978 – GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	José Germano de Castro Nogueira Luzia Maria da Silva Nogueira
1997/2001	Curso de Graduação em Licenciatura em Física Universidade Estadual Paulista – UNESP Campus de Guaratinguetá

DEDICATÓRIA

De modo especial a Deus, por todas as graças já recebidas, a meu pai José Germano (*in memoriam*), a minha mãe Luzia, e as minhas irmãs, pelo apoio, compreensão e incentivo para o pleno desenvolvimento desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, que tem me iluminado e me conduzido por este caminho, permitindo encontrar pessoas dedicadas e dispostas a me auxiliar para que este trabalho fosse plenamente realizado. Agradeço, pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos;

- à Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Guaratinguetá, Curso de Pós-Graduação em Engenharia, área de Projetos e Materiais;

- ao meu orientador, *Prof. Dr. Tomaz Manabu Hashimoto* pela amizade, dedicação, apoio, auxílio e incentivo ao longo deste trabalho viabilizando sua realização;

- ao *Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira* pelo interesse, amizade, apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho;

- ao Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial e ao Instituto de Aeronáutica e Espaço - Divisão de Materiais, por proporcionarem apoio técnico que tornou possível a realização desse trabalho. Agradecimento especial ao Pesquisador *Dr. Carlos Alberto Alves Cairo*, chefe da Divisão de Materiais, AMR, pela sua co-orientação;

- ao *Dr. Dalcy Roberto dos Santos*, pela sua atenção, apoio, incentivo e especial dedicação e acompanhamento durante a realização das etapas deste trabalho;

- ao *Dr. Vinícius André Rodrigues Henriques*, pela sua atenção, apoio, incentivo e especial dedicação durante a realização das etapas de hidrogenação e moagem convencional;

- a *Msc. Elizabeth Godoy César Salgado*, pelo apoio na área de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR – EEL/USP), pelo apoio técnico na disponibilização de material.

- ao Laboratório de Síntese de Materiais Refratários (LSMR), da Universidade do Vale do Paraíba – UNIVAP. Agradecimento especial ao *Dr. Alfeu Saraiva Ramos*, pela atenção, apoio, incentivo, dedicação e acompanhamento durante a realização da moagem de alta energia;

- às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela dedicação, presteza e principalmente pela vontade de ajudar;

- aos secretários da pós-graduação pela dedicação e alegria no atendimento;

- ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN/SP, pela realização da análise granulométrica nos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio obtidos do processo de moagem de alta energia.

NOGUEIRA, R. C. **Estudo do efeito do tempo e do meio de moagem de alta energia para obtenção de pós nanométricos de hidretos de titânio e nióbio.** 2009. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

RESUMO

As ligas Ti-Nb são apropriadas para uso em implantes devido a sua alta resistência e biocompatibilidade. Um dos métodos de obter estas ligas é a metalurgia do pó, pois ele permite obter peças próximas ao seu formato final. Teorias indicam que a razão de densificação varia inversamente como uma função do tamanho da partícula. O aumento de interesse na fabricação de materiais nanoestruturados (partículas menores que 100 nm) é devido à possibilidade de obter um material sinterizado em um tempo menor e em temperaturas mais baixas, com uma melhor densificação do que pós convencionais, pois é mais reativo. Neste trabalho, após hidrogenação e moagem de alta energia por até 60 min, obteve-se pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, com estrutura ultrafina/nanométrica, que auxilia o processo de difusão numa posterior etapa de sinterização. Meios de moagem de diferentes materiais (aço inoxidável e nitreto de silício - Si_3N_4) foram usados. Independentemente dos meios de moagem usados, o material obtido apresentou aproximadamente 5% das partículas com valores cumulativos de tamanhos de até 100 nm. Mas, o material obtido do recipiente de Si_3N_4 após 20 min de moagem apresentou uma maior porcentagem de partículas com diâmetros médios equivalentes entre 40 nm e 1000 nm, correspondente a 29%.

PALAVRAS-CHAVE: Metalurgia do pó. Materiais nanoestruturados. Ligas Ti-Nb. Hidreto de titânio. Hidreto de nióbio. Microestrutura.

NOGUEIRA, R. C. Study of the time's effect and milling medium of higher energy ball milling for attainment of nanometrics powders titanium and niobium hydrides. 2009. 106f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

ABSTRACT

The Ti-Nb alloys are suitable for use in implants due to their high tensile strength and biocompatibility. One of the methods to obtain these alloys is the powder metallurgy, because it allowing to get pieces closer to near-net-shape. Theories showing that the densification rate range conversely like a function of the grain size. The great interest in the manufacturing of nanostructured materials – NsM (particles smaller than 100 nm) is due to possibility to obtain a sintered material in a smaller time and in more low temperatures than conventional powders, with the best densification, because it is more reactive. In this work, after hydrogenation and use of higher energy ball milling by until 60 min, were obtained powders of titanium hydride and niobium hydride, with ultra-fine/nanometric structure, what help in the diffusion process during a later stage of sintered. Milling medium of different materials (stainless steel and silicon nitride - Si_3N_4) were used. Independently of the grinding medium used, the material obtained exhibit approximating 5% of the particles with the cumulative values of size until 100 nm. But, is the possible to verify that the material obtained of the Si_3N_4 vessel, after milling by 20 min, exhibited a greater percentage of particles with average equivalent diameters between 40 nm and 1000 nm, than correspond to 29%.

KEYWORDS: Powder metallurgy. Nanostructured materials. Ti-Nb alloys. Titanium hydride. Niobium hydride. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – (a) Microscópio de Força Atômica, (b) Ponta do Microscópio de Força Atômica	22
FIGURA 2 – Logotipo da IBM formado por 35 átomos de xenônio posicionados sobre uma superfície de níquel	22
FIGURA 3 – Experimento de Rutherford sobre o espalhamento de partículas alfa através de uma fina lâmina de ouro	25
FIGURA 4 – Faixas luminosas que correspondem ao espectro visível do átomo de hidrogênio	26
FIGURA 5 – Representação esquemática do átomo de Bohr	26
FIGURA 6 – Representação esquemática dos níveis energéticos para o modelo atômico de Bohr. (a) Absorção de energia, (b) Emissão de energia	27
FIGURA 7 – Comparação entre os modelos atômicos. (a) modelo de Bohr, (b) mecânico-ondulatório em termos de distribuição eletrônica	28
FIGURA 8 – Exemplo de auto-estruturação e auto-organização a partir da modificação de um poliéter cíclico com um derivado de base nucléica, gerando primeiramente uma roseta e depois um nanotubo	32
FIGURA 9 – Em crescimento por epitaxia por feixes moleculares, átomos de germânio auto-organizaram espontaneamente sobre uma base de silício para formar uma nanopirâmide	33
FIGURA 10 – Ilhas de germânio sobre silício	34
FIGURA 11 – Representação das estruturas alotrópicas do titânio, hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc).....	41
FIGURA 12 – Diagramas de fase binários das ligas de titânio: (a) elementos neutros, (b) elementos alfa-gênicos (c) elementos β -isomorfos e (d) elementos β -eutetóides	43
FIGURA 13 – Diagrama de fases do sistema titânio-nióbio.....	49

FIGURA 14 – Diagrama de equilíbrio da fase metaestável e diagrama de fases de equilíbrio	50
FIGURA 15 – Difratoograma de raios X dos pós de TiH_2 , moídos por 36 h	55
FIGURA 16 – Difratoograma de raios X dos pós de NbH_2 , moídos por 36 h.....	56
FIGURA 17 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio, moído por 36 h	57
FIGURA 18 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de nióbio, moído por 36 h	57
FIGURA 19 – Aspecto dos finos de esponja de titânio utilizados para obtenção de pós	68
FIGURA 20 – Forno utilizado para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico, (c) sistema de aquisição de dados e (d) sistema de vácuo (bomba difusora)	69
FIGURA 21 – Moinho de bolas utilizado para a moagem dos materiais após à hidrogenação	70
FIGURA 22 – Vista geral do moinho planetário, marca FRITSCH modelo P5 utilizado para a mistura e moagem dos pós de titânio e nióbio	72
FIGURA 23 – Vista geral da câmara de gás inerte (glove box), utilizada para a manipulação dos materiais.....	73
FIGURA 24 – Difratoograma de raios X dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por 60 min, em vaso de aço inoxidável..	75
FIGURA 25 – Difratoograma de raios X dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por 60 min, em vaso nitreto de silício	76
FIGURA 26 – Imagens (MEV) mostrando a morfologia dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por: (a) 20 min, (b) 40 min e (c) 60 min, em vaso de aço inoxidável	79
FIGURA 27 – Imagens (MEV) mostrando a morfologia dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por: (a) 20 min, (b) 40 min e (c) 60 min, em vaso nitreto de silício.....	81

FIGURA 28 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, em vaso de aço inoxidável	83
FIGURA 29 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 40 min, em vaso de aço inoxidável	84
FIGURA 30 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 60 min, em vaso de aço inoxidável.....	84
FIGURA 31 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e 40 min	86
FIGURA 32 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e 60 min	87
FIGURA 33 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, em vaso de nitreto de silício	88
FIGURA 34 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 40 min, em vaso de nitreto de silício	89
FIGURA 35 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 60 min, em vaso de nitreto de silício	89
FIGURA 36 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e 40 min	91
FIGURA 37 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e 40 min	92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partículas de hidretos de titânio e nióbio, moídos por 36 h	58
TABELA 2 – Diâmetros e distribuição de tamanhos de partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, em vaso de aço inoxidável	85
TABELA 3 – Diâmetros e distribuição de tamanhos de partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, em vaso de nitreto de silício.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR	- Divisão de Materiais (CTA)
CTA	- Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial
IAE	- Instituto de Aeronáutica e Espaço
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
FEG	- Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
UNESP	- Universidade Estadual Paulista
M/P	- Metalurgia do Pó
HDH	- Hidrogenação - Desidrogenação
NsM	- Materiais Nanoestruturados
SPM	- Microscópio de Tunelamento com Sonda de Varredura
AFM	- Microscópio de Força Atômica
MCT	- Ministério da Ciência e Tecnologia

LISTA DE SÍMBOLOS

ccc	Estrutura cúbica de corpo centrado
hc	Estrutura hexagonal compacta
° C	Graus Celsius
Ti	titânio
Nb	nióbio
Al	alumínio
V	vanádio
Mo	molibdênio
Ni	níquel
Ta	tântalo
Fe	ferro
Zr	zircônio
Sn	estanho
Pd	paládio
α	Estrutura alfa
β	Estrutura beta
μm	micrometro
nm	nanometro
TiH ₂	hidreto de titânio
NbH ₂	hidreto de nióbio
min	minuto
h	hora
%	porcentagem
GPa	Giga Pascal
MPa	Mega Pascal
mBar	mili-Bar
g	grama
TiO ₂	dióxido de titânio
TiCl ₄	tetra-cloreto de titânio
Si ₃ N ₄	nitreto de silício

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Nanociência & Nanotecnologia.....	21
2.1.1 Estrutura da Matéria e a importância tecnológica da Física Quântica	23
2.1.2 Teoria Atômica	24
2.1.3 Interações Atômicas	29
2.1.4 Construções Nanométricas	30
2.1.5 Aplicações	32
2.1.5.1 Pontos Quânticos: Quando surgiram as primeiras nanoestruturas?	32
2.1.5.2 Outras Aplicações.....	35
2.2 Biomateriais – sua seleção.....	37
2.2.1 Titânio.....	38
2.2.1.1 Titânio e suas aplicações	40
2.2.1.2 Características do titânio e suas ligas	41
2.2.1.3 Classificação do titânio e suas ligas	42
2.2.2 Nióbio	44
2.2.2.1 Nióbio e suas aplicações.....	45
2.2.3 Ligas de titânio-nióbio para o desenvolvimento de implantes	46
2.3 Metalurgia do pó (M/P).....	51
2.3.1 Obtenção de pós	52
2.3.2 Metalurgia do pó do titânio	53
2.3.3 Moagem da matéria-prima	54
2.3.3.1 Análises de pós da liga Ti-35Nb obtidos após moagem convencional por 36 h.....	55
2.4 Materiais Nanoestruturados.....	59
2.4.1 Materiais Metálicos Amorfos ou Vidros Metálicos	59
2.4.2 Cominuição.....	60
2.4.3 Ligação química por ações mecânicas (Mechanical Alloying - MA)	60
2.4.4 Propriedades e obtenção de materiais/pós nanoestruturados (ou nanofásicos).....	61
2.4.5 Contaminação que resulta do processo de moagem – variáveis que influem na qualidade do produto final	62
3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	67
3.1 Organograma	67
3.2 Obtenção dos materiais.....	68
3.3 Produção dos pós	68
3.4 Estudo sobre o tempo de moagem.....	73
3.5 Caracterização	74
3.5.1 Distribuição Granulométrica	74
3.5.2 Morfologia dos pós.....	74
3.5.3 Análise por difração de raios X	74
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1 Análises por difração de raios X dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio.....	75

4.2 Análise morfológica dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio	78
4.3 Análise granulométrica dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio	83
5 CONCLUSÃO	94
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O elevado índice de acidentes tem, nos últimos anos, aumentado a utilização de implantes e enxertos.

O mercado nacional de implantes ortopédicos está estimado em US\$ 65 milhões anuais (IPEN/CNEN/SP, 2005). No mundo, os investimentos em implantes ortopédicos atingiram o montante de US\$ 40 bilhões em 2005 (SOARES, 2005).

Próteses permanentes deveriam atuar de forma satisfatória durante toda a vida do paciente. Atualmente, a maioria das próteses de quadril apresenta vida útil entre 5 e 10 anos e um elevado grau de incompatibilidade biomecânica, por possuírem módulos de elasticidade (acima de 120 GPa) bastante superiores aos apresentados pelos ossos (17-34 GPa), podendo levar a falhas prematuras do implante (SCHNEIDER et al., 2006).

O desenvolvimento de implantes com uma vida útil maior, assume, então, grande importância para a efetiva reabilitação dos pacientes, e o desenvolvimento de novas ligas deve, por objetivo, proporcionar a melhor reconstituição funcional possível. Isso porque a junção de um implante com uma estrutura óssea pode ocasionar perda de tecido orgânico, se houver uma transferência de carga insuficiente, ou acima da rigidez do osso, do implante para as áreas adjacentes ao osso, podendo resultar em reabsorção óssea e eventual afrouxamento da prótese. Assim, se uma carga, de tração, de compressão ou momento de torção, a qual o osso está exposto, é reduzida, a espessura do osso decresce, ocasionando perda de massa e osteoporose (SANTOS, 2006).

Esse fenômeno está relacionado às variações de flexibilidade ou rigidez do implante, que dependem do módulo de elasticidade.

Materiais de menor módulo de elasticidade melhoram a redistribuição de tensão no tecido adjacente ao osso, prolongando o tempo de vida da prótese.

Sempre que qualquer material estranho é introduzido no corpo humano, ocorrem reações de rejeição. A intensidade da rejeição pode variar desde uma pequena irritação ou inflamação até a morte. Todo material de implante deve ser biocompatível, isto é, não deve produzir reações indesejáveis ao hospedeiro. Os produtos resultantes das reações desses materiais com os fluidos corpóreos devem ser tolerados pelos tecidos

do corpo, vizinhos ao implante, de maneira tal que a função normal do tecido não seja prejudicada (CALLISTER, 2002).

Os ossos e as articulações (do joelho, do quadril, etc.) devem suportar forças que têm sua origem dentro e fora do corpo, tais como aquelas devido à gravidade, as decorrentes da mudança de aceleração do corpo e, além disso, eles devem transmitir as forças que resultam de ações musculares, como aquelas devido à ação de, andar, correr, saltar, entre outras. Essas forças são de natureza complexa e flutuam ao longo do tempo em termos de magnitude, direção e taxa de aplicação. Dessa forma, características mecânicas tais como, módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência à tração, resistência à fadiga, tenacidade à fratura e ductilidade são importantes em relação aos materiais que serão selecionados para compor um implante (TREVIZAN, 2006).

O fluido corpóreo consiste em uma solução aerada e aquecida que contém aproximadamente 1% em peso de NaCl, além de outros sais e compostos orgânicos presentes em concentrações relativamente menores. Desse modo, os fluidos corpóreos são muito corrosivos, o que no caso de ligas metálicas pode levar não somente a uma corrosão uniforme, mas também ao ataque por frestas e à formação de pites, e quando tensões estão presentes, podem acelerar o desgaste de superfícies que atuam sob atrito, e também podem levar ao trincamento devido à corrosão sob tensão e à fadiga sob corrosão (CALLISTER, 2002).

Durante a seleção de materiais, deve-se prever como uma possível consequência dos produtos de corrosão, que eles não podem ser tóxicos ou interferir nas funções normais do corpo. Pois, essas substâncias são transportadas rapidamente ao longo de todo o corpo, sendo que algumas delas podem se segregar em órgãos específicos, causando uma toxicidade sistêmica. Embora outras substâncias possam vir a ser excretadas do corpo, ainda assim elas podem estar presentes em concentrações relativamente elevadas, como resultado de um processo contínuo de corrosão (TREVIZAN, 2006).

Assim, a meta a ser atingida tornou-se a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade (ou seja, mais flexíveis), que tenham elevada resistência à corrosão e superiores características de biocompatibilidade (TADEI et al., 2007).

É altamente desejável que sejam utilizados componentes com baixa massa específica, mais próxima ao do osso, e que as propriedades dos materiais que compõem o implante permaneçam consistentes ao longo do tempo, com custos praticáveis.

Implantes fabricados com titânio puro e suas ligas apresentam menor módulo de elasticidade e aspectos de porosidade mais similares aos do osso, quando produzidos pela técnica de metalurgia do pó (BRAGA et al., 2007).

Ligas de titânio contendo nióbio, tântalo e/ou zircônio, são mais adequadas para a fabricação de implantes, pois estes elementos metálicos são considerados sem potencial tóxico. Sendo que o nióbio e o tântalo, quando adicionados ao titânio, reduzem o módulo de elasticidade a partir da estabilização da fase β do titânio, tornando-o essencial para a obtenção de novas ligas para implantes ortopédicos (SANTOS, 2006).

As ligas Ti- β , nas quais as ligas Ti-Nb se incluem, apresentam as maiores relações resistência/peso, tenacidade à fratura, conformabilidade e usinabilidade dentre todas as ligas de titânio. E, também apresentam menores valores do módulo elástico, o que é desejável no caso de aplicações biomédicas (TADEI et al., 2007).

Entretanto, ligas Ti- β ainda tem uma participação inexpressiva no mercado de ligas de titânio. As razões para isso são diversas, mas provavelmente incluem a insuficiência de dados para projeto (HENRIQUES et al., 1999).

Por isso, é de grande interesse o estudo do comportamento mecânico desses materiais, relacionando-os à microestrutura e ao processamento.

A compreensão da influência da adição de nióbio ao titânio, no desenvolvimento microestrutural e no módulo de elasticidade, assume um caráter primordial para a elaboração de implantes que possam proporcionar maior vida útil e conforto ao paciente.

A liga Ti-35Nb tem sido avaliada para aplicações aeroespaciais e biomédicas pelo Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial, Divisão de Materiais AMR-CTA, (SANTOS et al., 2008).

O estudo de uma liga binária permite uma melhor compreensão sobre a dissolução dos elementos e a evolução microestrutural (ou a difusão ao longo do tempo).

A obtenção de implantes, porosos ou não, próximos ao seu formato final (near-net-shape) e a fabricação de implantes porosos para osseointegração a um custo menor tornam-se viáveis através da metalurgia do pó (M/P), pois é óbvia a atração econômica na produção de peças que, requerem pouca ou nenhuma usinagem, apresentam melhores propriedades mecânicas com tamanhos de grãos menores e, maior homogeneidade estrutural (ANDERSEN et al., 1980; BRAGA, et al., 2007).

Recentemente tem havido um significativo aumento de interesse na fabricação de materiais que se constituem de partículas nanométricas, cujo diâmetro médio varia de 1 a 100 nanômetros, os quais são classificados como materiais nanoestruturados (nanostructured materials – NsM) ou materiais nanofásicos (TRELEWICZ; SCHUH, 2007). E, teorias indicam que a razão de densificação de pós varia inversamente como uma função do tamanho da partícula (NALWA, 2002; ABDOLI et al., 2008).

Não se trata somente da miniaturização de objetos (ou da matéria), mas sim de criar materiais que apresentam novas funcionalidades (propriedades diferenciadas).

Um dos mais importantes desafios, na fabricação de NsM, é como obter uma densificação completa do pó enquanto simultaneamente se retém a microestrutura em nanoescala (NALWA, 2002).

Materiais nanoestruturados podem ser sinterizados em temperaturas mais baixas e em tempos menores que pós convencionais, pois NsM são mais reativos (visto que a área específica é tanto maior quanto menor for o diâmetro da partícula), o que permite uma completa densificação desses materiais a temperaturas relativamente baixas.

A redução da temperatura e do tempo para a sinterização pode inibir um indesejável crescimento de grão, um dos mais importantes parâmetros microestruturais, que está diretamente relacionado às propriedades dos materiais, como o limite de resistência (SHEN et al.: SCATTERGOOD et al., 2008).

Os países mais avançados na pesquisa e desenvolvimento de nanotecnologias são Estados Unidos, Japão, Alemanha, França, Reino Unido, Canadá, Suíça, Suécia e

Espanha. O Brasil é considerado, ao lado de China, Índia, Austrália, Coreia do Sul, Cingapura, Israel e México, nação com potencial significativo (ALVES, 2007).

A expectativa é de que a nanotecnologia irá movimentar, na economia mundial, valores da ordem de US\$ 1 trilhão, até aproximadamente 2015 (RAMOS; PASA, 2008).

Anualmente, Estados Unidos e Japão investem cerca de US\$ 1 bilhão em pesquisas, desenvolvimento e inovação em nanotecnologia (MENDES, 2007).

O Brasil dispõe da melhor infra-estrutura em nanociência e nanotecnologia da América Latina. Em 2001, foram criadas 4 redes de pesquisa, que entre 2002 e 2005, envolveram 300 pesquisadores, 77 instituições de ensino e pesquisa, 13 empresas, publicaram mais de 1000 artigos científicos e depositaram mais de 90 patentes .

Em 2005, o edital MCT/CNPq 29/2005 criou 10 redes (Programa Redes BrasilNano), para dar continuidade, de forma mais focada, ao trabalho das redes originais (MCT, 2006).

Entre 2001 e 2007 o Brasil investiu cerca de R\$ 150 milhões em nanotecnologia através de ações do Programa Nacional de Nanotecnologia (PNN), fundos setoriais, subvenção econômica (aplicação de recursos públicos não-reembolsáveis em empresas), e outros editais (MENDES, 2007).

Os dados do Plano de Aceleração do Crescimento em Nanotecnologia, entre 2007 e 2010, indicam investimentos públicos de R\$ 70 milhões (MCT, 2007).

Dessa realidade, constata-se a importância do desenvolvimento de tecnologias que permitam a obtenção de material adequado para fabricação de implantes ortopédicos a partir do desenvolvimento de ligas de titânio-nióbio por M/P.

Este trabalho tem por objetivo estabelecer parâmetros para a obtenção de pós de titânio-nióbio nanoestruturados pela metalurgia do pó. Estes estudos incluem encontrar o tempo de moagem e a velocidade, adequados, para se estabelecer a eficiência do processo, ao obter uma estrutura com morfologia e distribuição de partículas predominantemente nanométricas (ou com tamanho menor que 100 nm).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanociência & Nanotecnologia

O ano de referência para o nascimento da nanociência e da nanotecnologia é 1959, pois no dia 29 de dezembro, no CalTech, Califórnia, o físico Richard Feynman proferiu, na Reunião Anual da American Physical Society, a palestra "Há mais espaços lá embaixo" (VOGT, 2002; FILHO, 2008).

Nanociência trata do estudo de materiais em escalas de nanometro (10^{-9} metro), ou 1 bilionésimo de metro, um espaço no qual cabem aproximadamente 10 átomos.

Já nanotecnologia é a capacidade de não somente observar, medir e manipular os átomos, mas também de criar novos materiais a partir deles, com novas funcionalidades (MAMALIS, 2007).

Feynman anunciava ser possível condensar, na cabeça de um alfinete, as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica e afirmou que a partir do arranjo de substâncias, átomo por átomo, muitas descobertas se fariam com a fabricação de materiais em escala atômica e molecular.

Mostrou também o caminho do desenvolvimento dessa tecnologia, onde máquinas fariam máquinas menores, que fariam máquinas menores ainda, e assim por diante.

Esse processo de miniaturização é conhecido como "top-down" (de cima para baixo).

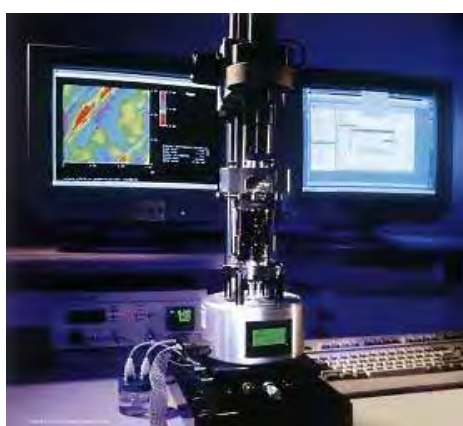
Todo um novo instrumental miniaturizado seria necessário para realizar a "nanomanipulação" própria dessa nova ordem de produção industrial.

Foi a partir de 1982, com a invenção do SPM (microscópio de tunelamento com sonda de varredura), que a nanotecnologia começou a tornar-se realidade (GARCIA, 2008).

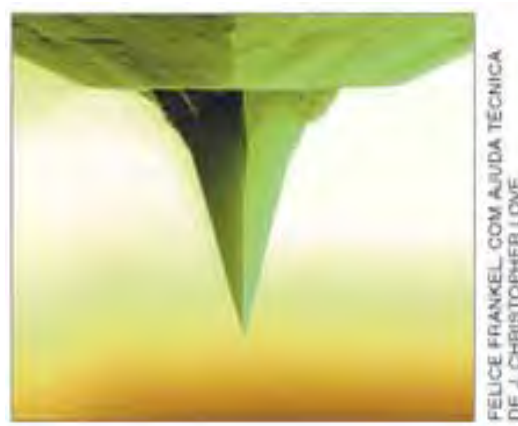
Esse equipamento consiste de uma ponta finíssima (sonda), usada para examinar a superfície de uma amostra, permitindo medir a força entre os átomos da sonda e aqueles da superfície e, a partir desses dados, investigar a 'topologia' e as propriedades

da amostra (rugosidade, dureza, elasticidade, atrito, condutividade etc.), (TEIXEIRA, 2003).

Além da visualização nanométrica de uma superfície, é possível manipular átomos e moléculas, que podem ser arrastados de um ponto e depositados em outro ponto previamente selecionado, operando como pinças capazes de manipular átomos e moléculas. Faz parte da família SPM o Microscópio de Força Atômica (AFM), como mostra a figura 1 (CHAVES, 2002):



(a)



(b)

Figura 1 – (a) Microscópio Multimode de Força Atômica; (b) Ponta do microscópio de força atômica, utilizado para manipular moléculas: um símbolo da revolução nanotecnológica (www.google.com.br/imagens).

O AFM permite a manipulação de átomos presentes em uma superfície. Em 1990, Donald Eigler e Erhard Schweizer, do laboratório da IBM em Almaden, Califórnia, escreveram o logotipo IBM posicionando 35 átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel, como pode ser observado na figura 2 (CHAVES, 2002).



Figura 2 – Logotipo da IBM formado por 35 átomos de xenônio posicionados sobre uma superfície de níquel (CHAVES, 2002).

Com essa manipulação, moléculas podem ser fabricadas, ou modificadas, átomo por átomo (GARCIA, 2008).

2.1.1 Estrutura da Matéria e a importância tecnológica da Física Quântica

A estrutura de um material está geralmente relacionada ao arranjo de seus componentes internos.

Um material cristalino é uma composição de unidades básicas, denominadas células cristalinas, cada uma contendo um pequeno número de átomos, justapostas em um arranjo periódico como tijolos empilhados.

Num material amorfo (como vidros e líquidos), átomos ou moléculas estão dispostos de forma desordenada, ou aleatória.

Na natureza, a matéria se auto-organiza em estruturas muito mais complexas que as produzidas pela engenharia. No ápice dessa complexidade estão os seres vivos, onde átomos se combinam em estruturas com uma forma hierárquica de complexidade: aminoácidos se combinam para formar proteínas de enorme diversidade, essas e outras estruturas moleculares formam células e tecidos também muito diversos, culminando em uma unidade capaz de crescer, auto-reproduzir, fazer reparos de danos em si mesmos, e finalmente perder tal capacidade de auto-reparo, com a conseqüente interrupção das funções e a decomposição do organismo (CHAVES, 2002).

A nanociência e a nanotecnologia (N & N), tem por objetivo compreender e dominar o controle da natureza na organização da matéria átomo por átomo, molécula por molécula ou, desde a escala do átomo até cerca de 100 nanômetros (escala típica de um vírus) (MAMALIS, 2007).

Máquinas moleculares auto-replicas (ou capazes de se auto-copiar), muito precisas e muito pequenas, serão possivelmente criadas pela nanotecnologia, uma vez que o objetivo primário desta ciência é a habilidade de fazer produtos o mais barato possível.

O espaço tridimensional do mundo macroscópico vai se restringindo nos nanossistemas. Torna-se bidimensional nos filmes de espessura nanométrica;

unidimensional, nos nanofios e chega até a dimensão ‘zero’ nos chamados pontos quânticos (quantum dots).

Para esse possível nanocontrole da matéria, há dois aspectos a serem considerados: a redução na dimensão da escala, que acaba refletindo diretamente no comportamento dos materiais; e os efeitos quânticos (fenômenos que surgem nas dimensões atômicas e moleculares).

Para isso, faz-se necessária a compreensão do comportamento dos átomos, seus núcleos e partículas elementares da matéria.

2.1.2 Teoria Atômica

A consolidação definitiva da idéia do átomo foi uma das conseqüências das descobertas do final do século XIX.

Ernest Rutherford, físico neozelandês radicado na Inglaterra, obteve a primeira evidência experimental da estrutura do átomo (GASPAR, 2003).

Rutherford trabalhava com substâncias radioativas e um dos problemas que encontrou em suas pesquisas foi a descrição da trajetória das partículas alfa emitidas por essas substâncias ao atravessar a matéria.

Em 1911, Rutherford trabalhava na Universidade de Manchester com espalhamento de partículas alfa (carga +2 e massa 4) por finas lâminas de diversos materiais e, através de uma experiência utilizando uma fina lâmina de ouro, observou que (FONSECA, 1993):

- a maioria das partículas alfa atravessou a placa de ouro sem sofrer desvio considerável em sua trajetória e, então concluiu: no átomo há grandes espaços vazios;
- algumas partículas alfa (poucas), foram rebatidas na direção contrária ao choque e, concluiu: no centro do átomo há um núcleo muito pequeno e denso;
- certas partículas alfa (poucas) sofreram um grande desvio em sua trajetória inicial e, concluiu: o núcleo do átomo tem carga positiva.

Na figura 3, pode-se observar um esquema do experimento de Rutherford.

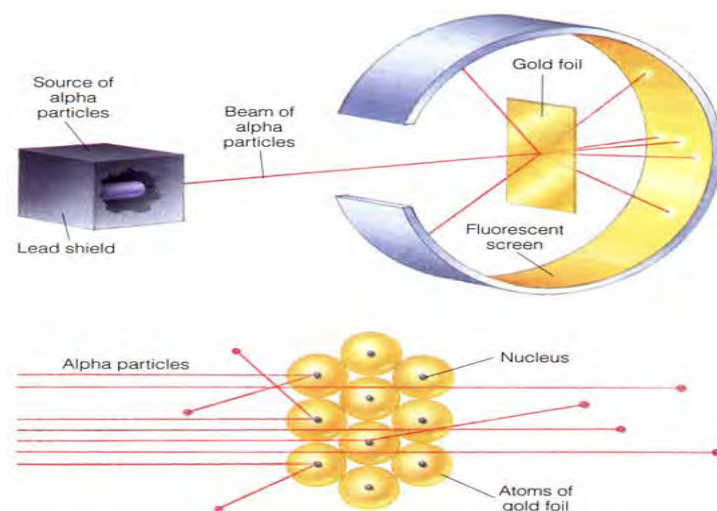


Figura 3 – Experimento de Rutherford sobre o espalhamento de partículas alfa através de uma fina lâmina de ouro (www.google.com.br/imagens).

Rutherford admitiu, ainda, que havia elétrons girando ao redor do núcleo para equilibrar sua carga positiva.

Logo notou-se uma contradição no modelo atômico de Rutherford. Segundo a teoria clássica do eletromagnetismo, de James Clerk Maxwell, físico escocês, uma carga elétrica em movimento acelerado emite energia (perde energia) na forma de ondas eletromagnéticas (FONSECA, 1993; PADILHA, 2007).

O elétron em movimento circular estaria sujeito à aceleração centrípeta e iria emitir energia até cair no núcleo. O sistema atômico entraria em colapso e a matéria estaria comprometida na sua estrutura básica.

- Como explicar a estabilidade da matéria?

Na década de 1910, já se sabia que a luz emitida por uma lâmpada de hidrogênio, vista através de um espectroscópio, mostra apenas algumas faixas luminosas de comprimentos bem determinados que caracterizam o espectro do átomo de hidrogênio. Então, se o hidrogênio emitia sempre as mesmas raias luminosas, com as mesmas frequências, a sua estrutura interna deveria estar de alguma forma relacionada a elas. A figura 4 mostra o espectro visível para o átomo de hidrogênio (GASPAR, 2003).



Figura 4 – Faixas luminosas que correspondem ao espectro visível do átomo de hidrogênio (www.google.com.br/imagens).

Em 1913, o físico dinamarquês Niels Bohr (1885-1962), sob a orientação de Rutherford, na tentativa de explicar os espectros de emissão e/ou absorção da luz, observados experimentalmente, postulou que (PADILHA, 2007):

- os elétrons de um átomo podem mover-se em determinadas órbitas circulares ao redor do núcleo sem absorver nem emitir energia, como ilustra a figura 5;

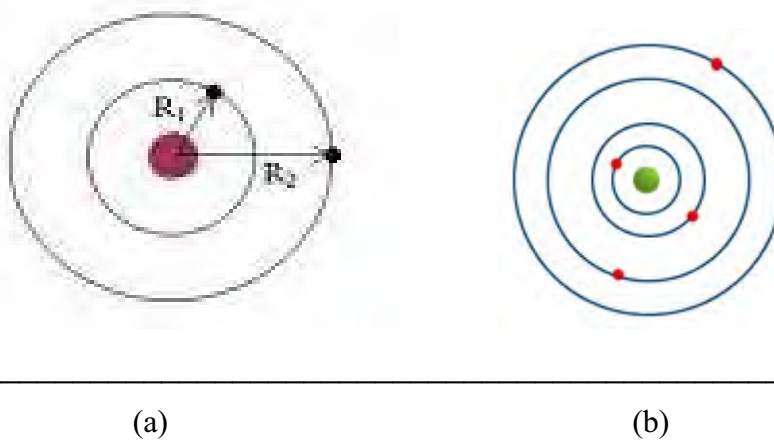


Figura 5 – Representação esquemática do átomo de Bohr (a), (b). (www.google.com.br/imagens).

- estes níveis ou estados energéticos estão associados a energias eletrônicas permitidas. Então, estados adjacentes estão separados por energias finitas. Assim, as energias dos elétrons são quantizadas, isto é, aos elétrons permite-se apenas que possuam valores de energia específicos (CALLISTER, 2002);

- a energia de um elétron pode mudar, mas, ao fazê-lo, ele deve efetuar um salto quântico para uma energia permitida mais elevada (com absorção de energia) ou para uma energia permitida mais baixa (com emissão de energia), como ilustra a figura 6 (FONSECA, 1993):



Figura 6 – Representação esquemática dos níveis energéticos para o modelo atômico de Bohr
 (a) Absorção de energia e (b) Emissão de energia (www.google.com.br/imagens).

Mais tarde, a teoria de Bohr foi generalizada e modificada com base na mecânica quântica. As bases da mecânica quântica tinham sido propostas pelo físico alemão Max Planck (1858-1947) em 1900, e somente em 1926 esta teoria estaria praticamente completa (PADILHA, 2007). E esta teoria afirma que:

- átomos emitem e absorvem energia em pacotes chamados de “quanta” (plural de “quantum”).
- a própria luz (radiação eletromagnética) pode ser interpretada como sendo composta de partículas (fótons, os quanta de luz).

- No mundo quântico, a realidade é determinada através da interação do observador com o observado, sendo impossível observar o mundo sem interagir com ele e afetá-lo de alguma forma;
- No mundo do muito pequeno, onda e partícula se misturam. Assim, o elétron e todas as partículas (prótons, nêutrons, neutrinos) podem se comportar tanto como onda quanto como partícula;
- A realidade física do objeto de estudo, por exemplo, um elétron, irá depender de como a estamos testando; se o experimento for de colisão, ele será partícula, se de difração, ele será onda;
- um modelo mecânico-ondulatório considera que o elétron exibe características tanto de uma onda como de uma partícula. Assim, o elétron não é mais tratado como uma partícula que se move em um orbital (região do espaço) distinto; a posição do elétron é considerada como sendo a probabilidade de um elétron estar em vários locais ao redor do núcleo, ou a posição é descrita por uma distribuição de probabilidades ou nuvem eletrônica (CALLISTER, 2002), como ilustra a figura 7:

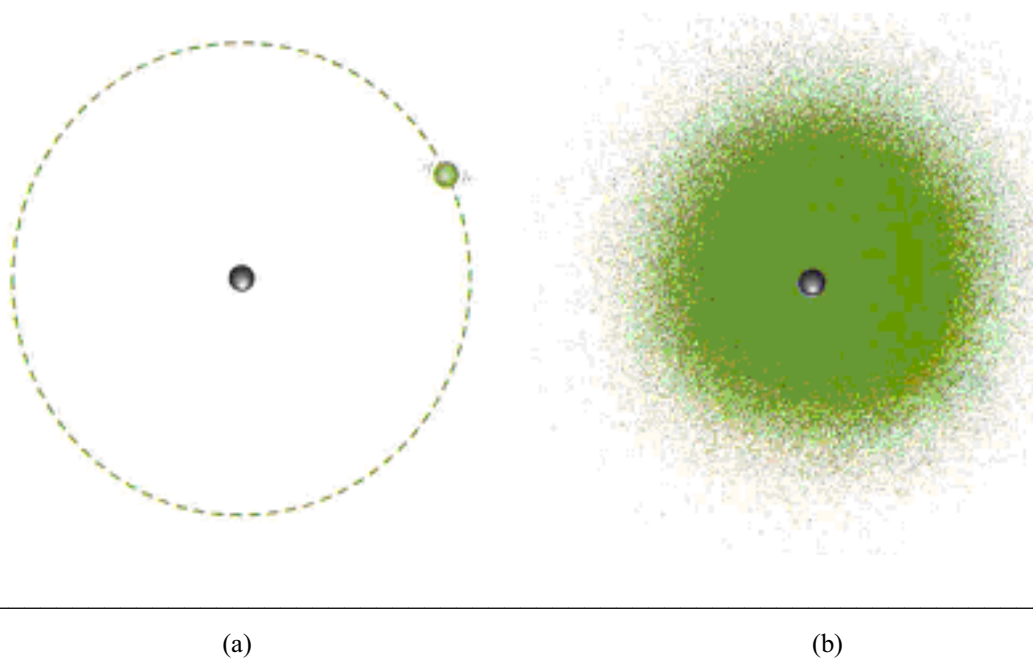


Figura 7 – Comparação entre os modelos atômicos de (a) Bohr e (b) mecânico ondulatório em termos de distribuição eletrônica (www.google.com.br/imagens).

- No modelo quântico, o elétron pode ser visualizado como uma espécie de “névoa de eletricidade” ao invés de uma simples partícula (PADILHA, 2007).
- Há partículas que são capazes de estar em vários pontos ao mesmo tempo e de atravessar ‘barreiras’ sem ter energia suficiente para isso (tunelamento quântico), o que no mundo macroscópico equivaleria a uma pessoa atravessar uma parede e aparecer incólume do outro lado.

2.1.3 Interações Atômicas

Os átomos raramente podem ser encontrados isoladamente. Em sua maioria formam ligações fortes entre si (PADILHA, 2007).

Dois átomos quando estão próximos, mesmo no zero absoluto, podem se movimentar um em relação ao outro vibrando e aproximando-se ou afastando-se um do outro, sendo a distância de equilíbrio uma distância média entre os núcleos.

Quando dois átomos isolados são colocados em proximidade desde uma separação infinita, ou a grandes distâncias, as interações entre eles são desprezíveis. No entanto, à medida que os átomos se aproximam, cada um exerce forças sobre o outro. Essas forças são de dois tipos, atrativa e repulsiva, e a magnitude de cada uma delas é função da separação ou da distância interatômica. A origem de uma força atrativa depende do tipo específico de ligação que existe entre os dois átomos. No final das contas, as camadas eletrônicas mais externas dos dois átomos começam a se superpor, e uma intensa força repulsiva entra em ação (CALLISTER, 2002).

Quando as duas forças (atração e repulsão) se tornam iguais, então existe um estado de equilíbrio. Os centros dos dois átomos irão permanecer separados pela distância de equilíbrio, sendo esta para muitos átomos de 0,3 nm (3 Å). Uma vez nesta posição, pela ação de uma força atrativa os dois átomos irão neutralizar qualquer tentativa de separá-los, e pela ação de uma força repulsiva também neutralizarão as tentativas de aproximar um do outro.

Na distância de equilíbrio, os elétrons são igualmente compartilhados entre os dois átomos, ou seja, ambos os núcleos atraem igualmente os elétrons.

Do ponto de vista da mecânica quântica, quando dois átomos se aproximam um do outro, há um aumento na probabilidade de encontrar os elétrons do primeiro átomo, próximos do núcleo do segundo átomo e vice-versa. Na distância de equilíbrio, os elétrons são igualmente influenciados por ambos os núcleos, e a probabilidade de encontrá-los é a mesma, assim, eles ocupam a mesma região do espaço ou a mesma nuvem eletrônica se seus spins forem antiparalelos.

2.1.4 Construções nanométricas

Há dois mecanismos de construção dos produtos nanométricos:

- de cima para baixo (top-down): é o mais utilizado e se assemelha ao trabalho de um escultor, que vai tirando de um grande bloco o material que não precisa até ficar apenas com o que será sua obra. Esse processo pode ser feito, por exemplo, tratando-se a superfície do material com um produto que torne insolúveis algumas de suas partes, de modo que, quando o material for colocado em um solvente, somente as partes solúveis serão retiradas, permanecendo o que interessa.

- de baixo para cima (bottom-up): ainda em aprimoramento, é como um jogo de blocos: parte-se dos átomos e das moléculas para chegar ao produto desejado. Por exemplo: através da deposição de átomos de um elemento sobre uma superfície de átomos de outro elemento, ou de reações químicas controladas, constrói-se um novo material com propriedades diferentes.

Mas, átomos e moléculas não se comportam como minúsculos tijolos: eles têm ‘personalidade’ (ou reatividade própria), e seus requisitos espaciais (estereoquímica) e energéticos não podem ser ignorados.

Os pequeníssimos blocos construtores formados com aglomerados de átomos e moléculas têm propriedades diferentes daquelas apresentadas por pedaços maiores dos

mesmos materiais, o que permite usá-los para muitas novas aplicações. (TOMA, 2005).

Então, como a natureza conseguiu superar os problemas de montagem molecular para gerar suas nanomáquinas e seus nanossistemas?

A resposta está na estratégia supramolecular, ou seja, a química envolvida extrapola os limites das moléculas ao fazer uso das interações com outras moléculas vizinhas, de forma a gerar mecanismos sinérgicos ou cooperativos, mais seletivos e eficientes. Assim, para avançar nessa direção, será necessário desenvolver técnicas de montagem, capazes de lidar com as interações inter e intramoleculares, que, por sua vez, irão sustentar as superestruturas e tornar espontâneo o processo. Também será importante desvendar a linguagem química que faz a comunicação entre as unidades constituintes, para que estas possam trabalhar em conjunto, na direção dos resultados desejados. Através da química supramolecular, já é possível pensar em mecanismos de auto-organização e automontagem e, em algum dia, até em auto-regulação, reparo e replicação.

Nos sistemas biológicos, a organização também leva à compartimentalização e à concatenação dos processos, permitindo que as transformações ocorram de forma seqüencial, sem interferências e com alta eficiência.

A química supramolecular é vista atualmente como a estratégia mais viável na montagem de nanoestruturas e nanomáquinas em larga escala. Para fazer isso no laboratório, bastaria acoplar, às moléculas de interesse, grupos de reconhecimento ou conectores. Isso levaria a associações espontâneas, de forma a gerar nanoestruturas organizadas, o que representa uma automontagem. Um exemplo está ilustrado a seguir, na figura 8 (TOMA, 2005):

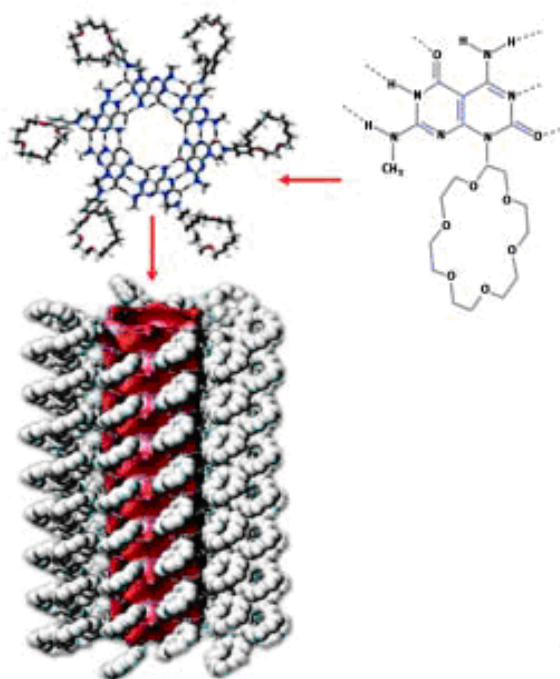


Figura 8 – Exemplo de autoestruturação e auto-organização a partir da modificação de um poliéter cíclico com um derivado de base nucléica, gerando primeiramente uma roseta e depois um nanotubo (TOMA, 2005).

Nesse caso, através da modificação planejada de uma dada molécula com um derivado de base nucléica, foi possível induzir sua associação espontânea por meio de ligações de hidrogênio, gerando rosetas, que acabam se empilhando através de forças de van der Waals (ligação entre as moléculas) e produzindo nanotubos. Temos, assim, uma auto-estruturação seguida de automontagem (TOMA, 2005).

2.1.5 Aplicações

2.1.5.1 Pontos Quânticos: Quando surgiram as primeiras nanoestruturas?

O primeiro desenvolvimento referente à construção de nanoestruturas, decisivo para o advento da N & N, foi a invenção da epitaxia por feixes moleculares (molecular beam epitaxy - MBE) na década de 1970. E, consiste na produção de filmes cristalinos pela exposição de um substrato cristalino, aquecido e sob condições de ultra-alto vácuo, a feixes atômicos ou moleculares (CHAVES, 2002).

Hetero-estruturas de filmes alternados com composições distintas (por exemplo, GaAs e AlGaAs) e espessuras nanométricas podem ser produzidas com controle de suas espessuras na escala atômica; ou seja, a espessura de cada camada pode ser predefinida e controlada com a precisão do tamanho do átomo.

Na direção do crescimento tais hetero-estruturas são sistemas nanométricos, mas no plano ortogonal a essa direção são filmes macroscópicos, na escala de centímetros.

Técnicas de litografia utilizando feixe eletrônico permitem recortar os filmes superpostos e dessa forma fabricar estruturas nanométricas nas três dimensões. O resultado são as chamadas caixas quânticas, ou pontos quânticos.

Pontos quânticos são minúsculas partículas semicondutoras - ou nanopartículas - medindo não mais do que 10 nanômetros cada uma.

Caixas quânticas podem também ser produzidas por processos de segregação de materiais distintos durante o crescimento epitaxial, por outras formas de crescimento ou até mesmo por métodos de síntese de materiais, em decorrência de auto-organização espontânea. As figuras abaixo mostram caixas quânticas de germânio, em forma de pirâmide, produzidas por auto-organização espontânea durante crescimento por MBE. A auto-organização espontânea é uma classe muito ampla de fenômenos que tem exploração crescente em N & N.

As figuras 9 e 10 ilustram alguns exemplos (CHAVES, 2002):

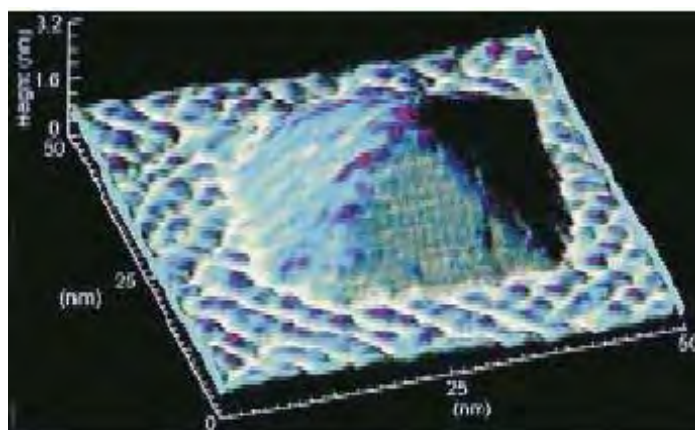


Figura 9 - Em crescimento por epitaxia por feixes moleculares, átomos de germânio auto-organizaram espontaneamente sobre uma base de silício para formar uma nanopirâmide (CHAVES, 2002).

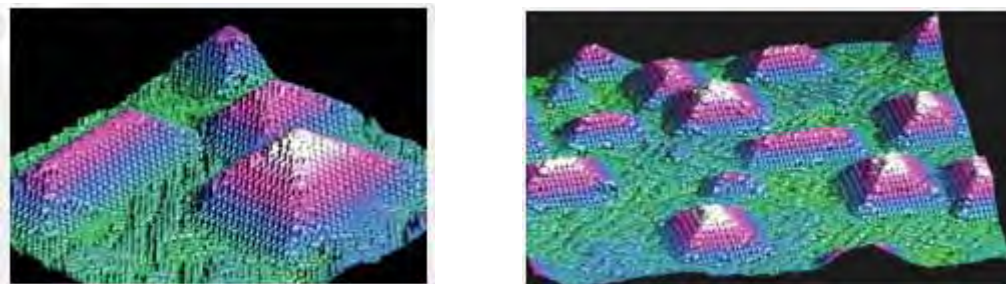


Figura 10 - Ilhas de Germânio sobre Silício (altura típica de uma pirâmide = 1,5 nm)

A síntese de pontos quânticos de alta qualidade se tornou uma realidade na década de 1990, quando pesquisadores do MIT, Estados Unidos, descobriram um método para produzi-los em tamanhos uniformes e com características ópticas bem definidas.

Hoje, o material preferido para sua construção é o seleneto de cádmio (CdSe). Sua principal característica é o fato de serem fluorescentes, podendo ser fabricados para brilhar em diversas cores (INOVAÇÃO_TECNOLÓGICA; www.inovacaotecnologica.com.br).

Pontos quânticos de seleneto de cádmio, por exemplo, absorvem fótons de luz ultravioleta e os reemitem como fótons de luz visível. A cor do seu brilho varia, dependendo do seu tamanho, passando do vermelho para o azul à medida que se tornam menores.

Tais nanopartículas já estão sendo utilizadas como marcadores biológicos fluorescentes em função de sua maior estabilidade em relação aos corantes orgânicos tradicionais, possibilitando o rastreamento das moléculas receptoras por tempos mais longos e, assim, recolher muito mais informações sobre o que acontece nas reações químicas e nas interações biológicas.

Nanocristais semicondutores ou pontos quânticos podem ser usados na construção de futuros equipamentos de raios laser. No interior de todo raio laser se encontra um material que, ao ser estimulado por uma fonte de energia externa, amplifica um feixe de luz. Em teoria, nanocristais semicondutores teriam grande potencial para tal uso, especialmente porque as cores da luz emitida podem ser ajustadas em muitas variações.

Entretanto, na prática trata-se de materiais difíceis de lidar. Mas não impossíveis, como demonstrou um estudo feito por um grupo do Laboratório Nacional de Los Alamos, nos Estados Unidos. O problema desses cristais é conseguir um dos principais requisitos para a produção de lasers, a amplificação óptica. Para poderem ser usados com tal finalidade, os nanocristais precisam conter pelo menos dois éxcitons - par elétron-lacuna, precursor para emissões de luz em semicondutores, mas, devido ao pequeno tamanho desses cristais, um éxciton anula o outro antes que a amplificação óptica possa ocorrer.

Os cientistas conseguiram resolver o problema ao desenhar nanocristais com centros e camadas externas feitas de materiais semicondutores diferentes - sulfeto de cádmio por dentro e seleneto de zinco por fora. Com isso, os elétrons e lacunas ficaram fisicamente isolados e, nas estruturas resultantes, apenas um éxciton por nanocristal foi necessário para conseguir a amplificação óptica.

Segundo os autores, o estudo abre uma porta para a construção de lasers mais eficientes, que podem ter diversas aplicações na optoeletrônica, como em tecnologias de microlaboratórios em processadores (lab-on-a-chip) ou em dispositivos de processamento de informação quântica (KLIMOV, 2007).

2.1.5.2 Outras Aplicações

No exterior, produtos desenvolvidos que contêm nanotecnologia e que se encontram no mercado incluem aplicações em construção civil (vidros e cerâmicas auto-limpantes), na indústria automobilística (pintura externa de automóveis de luxo), na indústria eletrônica (microprocessadores, memórias), na indústria têxtil (tecidos anti-manchas), etc (HSM Management, 2005).

- Pesquisa espacial: materiais super-fortes, equipamentos eletrônicos ultra-pequenos, poderão ser utilizados em espaçonaves. Minúsculos robôs realizarão o trabalho de coleta de dados hoje feito por equipamentos caros e difíceis de transportar nas sondas espaciais, permitindo missões com peso muito menor e exigindo, portanto,

menos potência e combustível. Assim, reduz-se o custo da exploração espacial, trazendo melhores informações (CAFÉ_ORBITAL, 2004).

- Indústria farmacêutica: nanopartículas solúveis em água poderiam ser injetadas em pacientes, sendo orientadas para alvos específicos. A nanotecnologia estaria criando remédios que têm como alvo células específicas (CAFÉ_ORBITAL, 2004; FILHO, 2008).

- Sensores: com base na detecção de mudanças na condutividade de corrente elétrica, polímeros nanoestruturados podem desempenhar o papel de ‘línguas’ e ‘narizes’ eletrônicos. Desenvolvidos na Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), campus de Presidente Prudente, da UNESP, filmes ultrafinos, com espessura ainda menor que 1 nano, são produzidos com base em estruturas moleculares orgânicas com diferentes propriedades ópticas, elétricas, químicas e térmicas, e possuem uma ampla gama de aplicações. Hoje, integram os sensores da chamada “língua eletrônica”, patenteada pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) para testar padrões de paladar de bebidas industrializadas. O equipamento diferencia o quanto um líquido está, salgado, doce, amargo, ou azedo, com uma sensibilidade cerca de mil vezes maior que a do ser humano. O setor cafeeiro já está utilizando-o (JORNAL UNESP, 2006).

- Biotecnologia: processos de osteoplastia (restauração de um osso com auxílio de fragmentos ósseos) podem ser melhorados com a introdução de materiais híbridos nanoestruturados. Essas descobertas poderiam conduzir a implantes ósseos mais efetivos (CAFÉ_ORBITAL, 2004).

2.2 Biomateriais – sua seleção

Biomaterial é definido como todo material utilizado para substituir - no todo ou em parte – sistemas biológicos. Os biomateriais são utilizados para substituição temporária ou permanente de tecidos, órgãos ou membros do corpo humano. Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser: polímeros (naturais ou sintéticos), metais, cerâmicas e compósitos que são manufaturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos (ZIMMER et. al., 2006).

Como característica imprescindível, estes materiais devem ser biocompatíveis e biofuncionais, atendendo aos requisitos para os quais foram projetados, não estimulando ou provocando reações alérgicas ou inflamatórias. É consenso que a funcionalidade está associada à aplicação a que se destina, sendo que um material adequado para uma dada função pode não ser usado em outras aplicações (SOARES, 2002).

Os biomateriais não devem produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Devem apresentar resistência à fadiga, baixos módulos (elasticidade, torção ou flexão), bioestabilidade (ZIMMER et.al., 2006).

Portanto, um material biocompatível não deve afetar de maneira prejudicial o organismo e nem sofrer alterações em suas características.

A biocompatibilidade depende das interações entre o implante e os tecidos adjacentes e vários fatores que podem variar de um indivíduo para o outro e mesmo, de uma região para outra do corpo de um mesmo indivíduo. As características de osseointegração de um material para implante são consideradas positivas quando promovem a formação de tecido normal na sua superfície (ZIMMER et. al., 2006).

Fatores que garantem o sucesso de um implante envolvem: a microestrutura, composição química do material, processamento termomecânico, projeto, fabricação, técnica cirúrgica entre outros. Através de uma metodologia de ensaios e análises adquire-se conhecimento para aumentar a vida útil das próteses e evitar possíveis sofrimentos dos pacientes.

A seleção de um material biocompatível deve iniciar com a identificação das propriedades requeridas para a aplicação em questão. Como essas propriedades são extremamente sensíveis às variações da estrutura do material em escala micro ou nanométrica, é fundamental que se tenha um entendimento de como se correlaciona a microestrutura com as propriedades desejadas. A partir desse conhecimento que é a base da Ciência dos Materiais, pode-se pensar em escolher ou projetar um material para atender ao comportamento esperado. Também pesam na seleção de um material, fatores como tecnologia envolvida na produção da matéria-prima e do componente, disponibilidade e custo dos insumos, entre outros, que influem no preço final da peça.

Entretanto, na área biomédica, a exemplo do que ocorre em áreas que exigem elevada segurança, como a aeronáutica e a aeroespacial, o custo individual de uma peça não deveria ser o fator primordial na escolha da mesma (SOARES, 2002).

Propriedades mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à tração, limite de escoamento, resistência à fadiga, tenacidade à fratura e ductilidade são importantes na etapa de seleção e especificação de um material a ser utilizado na confecção de uma prótese. Uma prótese ortopédica deve apresentar, no mínimo, limite de escoamento de 500 MPa, resistência à tração de 650 MPa e alongamento de 8% (TREVIZAN, 2006). Além disso, para ocorrer osseointegração, o material deve ter módulo de elasticidade o mais próximo possível ao de um osso (17-34 GPa), pois diferenças significativas entre os módulos de elasticidade podem levar à reabsorção óssea do tecido na região do implante (OKAZAKI et al., 1993).

Portanto, na concepção de uma prótese, aspectos que devem ser principalmente considerados são: propriedades mecânicas requeridas; massa específica dos materiais envolvidos; utilização de materiais que não se modifiquem com o tempo; e custos de produção compatíveis.

2.2.1 Titânio

O titânio (Ti) é o segundo metal de transição e se encontra no 4º grupo da Tabela Periódica, com número atômico igual a 22 e massa molar igual a 47,90 g/mol. Seu ponto de fusão é 1668° C (BRAGA et al., 2007).

É um metal sólido, prateado e muito resistente à corrosão e ao impacto mecânico.

Com baixa densidade, igual a $4,5 \text{ g/cm}^3$, é o único elemento que queima no nitrogênio.

É resistente aos ácidos clorídrico e sulfúrico diluído, à maioria dos ácidos orgânicos, aos gases e soluções contendo cloro. É considerado um metal inerte. Em muitas aplicações, em especial na presença de cloro, a resistência à corrosão é superior à resistência dos aços inoxidáveis.

A resistência mecânica é comparável à do aço, com um peso 45% menor. É 60% mais pesado que o alumínio, mas com o dobro da resistência.

Titânio é um metal bastante estável e a maior parte das reações, a que é submetido, ocorrem sob condições forçadas (metal pulverizado, aquecimento, água em forma de vapor, etc.).

É encontrado em toda a crosta terrestre e ocupa o nono lugar (0,6%) na ordem de abundância de elementos, sendo o quarto metal mais abundante atrás apenas do alumínio, ferro e magnésio. As jazidas de exploração, economicamente viáveis, de titânio não são encontradas com frequência, pois esse metal encontra-se distribuído quase que uniformemente pela crosta terrestre, o que dificulta a sua extração (STANFORD, 1956; OLIVEIRA, 2004).

Este elemento não ocorre livre na natureza. É encontrado em minérios como o rutilo (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3). Está quase sempre presente em rochas ígneas ou em sedimentos delas derivados.

Foi descoberto por William Gregor em 1791, no minério ilmenita (FeTiO_3), após tratamento com ácido clorídrico e ácido sulfúrico concentrado, obtendo-se o TiO_2 em uma forma impura.

M.H. Klaproth, quatro anos depois, redescobriu o elemento, de forma independente, obtendo o que chamamos de rutilo (TiO_2) em 1795.

Em 1910, Matthew A. Hunter obteve o elemento na forma pura, aquecendo TiCl_4 com sódio metálico a $700 - 800^\circ \text{C}$.

Em 1937 Kroll desenvolveu um processo para a obtenção de titânio consistindo na redução do composto tetra-cloreto de titânio com magnésio em uma atmosfera de argônio para evitar a oxidação. Este foi o primeiro processo que permitiu a obtenção

de quantidades apreciáveis de titânio puro, e é um processo bastante utilizado atualmente.

Embora tenha sido descoberto em 1791, o titânio só começou a ser utilizado no início do século XX. Sua primeira aplicação foi em 1906 como ferro-liga na indústria siderúrgica; depois, em 1918, como óxido na forma de pigmentos; e em 1930 foi utilizado como óxido para cobrir eletrodos para solda elétrica. Porém, somente começou a ser utilizado como metal a partir de 1948, quando foi produzido em escala industrial pelo processo Kroll (ROVER et al., 1971; NAGESH et al., 2004).

2.2.1.1 Titânio e suas aplicações:

É aplicado na fabricação de ligas leves e de alta resistência. Suas características de resistência à corrosão, resistência mecânica e densidade são determinantes na escolha de suas ligas, que chegam a atingir valores de limite de resistência à tração de 1400 MPa em temperatura ambiente, além de possuírem boa ductilidade, usinabilidade e forjabilidade (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA; www.inovacaotecnologica.com.br).

Suas ligas possuem uma série de aplicações em tecnologia de ponta dentre elas: reatores; motores de foguetes; componentes de turbinas a gás; vasos de pressão aeroespaciais; como material estrutural na indústria aeronáutica, automobilística e marinha; em carcaças de submarinos; contêineres de lixo nuclear; estruturas de suporte para sistemas óticos sujeitos a grandes variações de temperatura; implantes e próteses; bens de consumo (pulseiras de relógio, tacos de golfe, etc.).

Seus compostos são também empregados como pigmento branco para tintas, papel, borracha, além de ser utilizado na produção de cosméticos e descontaminação radioativa da pele. O TiO_2 (rutilo) é utilizado como pigmento branco em tintas. Quanto mais cara for a tinta, mais dióxido de titânio ela possui. O TiO_2 produz 90% de brancura, onde o padrão 100% é produzido pelo MgO .

Titânio (IV) é o estado de oxidação mais estável e mais importante do titânio. É encontrado no cloreto de titânio (IV), TiCl_4 , um líquido incolor que se hidrolisa rapidamente quando exposto à umidade da atmosfera, formando uma densa fumaça, processo que foi utilizado para produzir cortinas de fumaça durante a Primeira Guerra

Mundial e é também usado para cenas de efeito. O TiCl_4 é usado também para fabricar vidros iridescentes (as cores mudam de acordo com o ângulo de visão).

Mas cabe também destacar que 90% da produção total de titânio se destina a fabricação de dióxido de titânio, o qual é usado em pintura protetora anti-óxido, e os 10% restantes se destinam a obtenção de titânio na forma metálica. Destes 10%, 50% é utilizado para a fabricação da liga Ti-6Al-4V (INFOMET; www.infomet.com.br).

2.2.1.2 Características do titânio e suas ligas

O titânio é um elemento alotrópico, isto é, ele existe em mais de uma forma cristalográfica. À temperatura ambiente, o titânio tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta (hc), a qual é relacionada à fase “alfa”. Esta estrutura se transforma em uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc), denominada fase “beta”, a 883°C (ou 1621°F) (STEPHEN; FROES, 1988; OLIVEIRA et al., 2008). Na figura 11, pode-se observar a transformação alotrópica que o titânio sofre a 883°C :

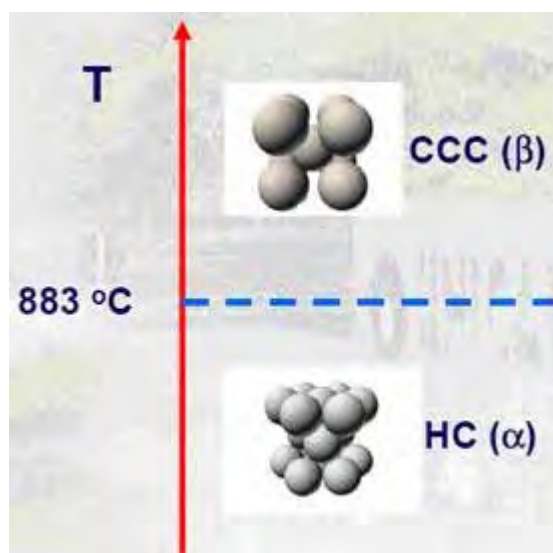


Figura 11 – Representação das estruturas alotrópicas do titânio: hexagonal compacta (hc) e cúbica de corpo centrado (ccc) (www.google.com.br/imagens).

Em equilíbrio, a estrutura β é instável a temperaturas menores que 883° C, decompondo-se de novo na fase α ao se esfriar o titânio abaixo da temperatura de transição.

Esta transformação oferece a possibilidade de obter ligas com microestruturas de tipo α , β ou $\alpha + \beta$, dependendo dos elementos ligantes que estabilizam uma ou outra fase.

Segundo a capacidade dos ligantes de estabilizar a fase α ou β , se definem cinco tipos de ligas de titânio: as ligas tipo α , as ligas tipo $\alpha + \beta$, as ligas quase- α , as ligas quase- β e ligas tipo β .

A manipulação destas variações cristalográficas é feita mediante a adição de ligantes e processos termomecânicos, o que dá lugar a uma ampla classe de ligas e propriedades.

2.2.1.3 Classificação do titânio e suas ligas

As propriedades mecânicas do titânio puro se limitam a aplicações onde os esforços mecânicos não são elevados, como no caso dos implantes dentários (ESPOSITO et al., 2005; LEMMERMAN, KJ; LEMMERMAN, NE, 2005). Já implantes, utilizados, para recuperação de fraturas ósseas estão sujeitos a esforços mecânicos consideráveis, sendo necessária, a utilização de ligas que apresentem propriedades mecânicas significativamente superiores às do titânio puro (SANTOS, 2006).

Elementos ligantes geralmente podem ser classificados como estabilizadores α (também denominados alfa-gênicos) ou estabilizadores β (também chamados de beta-gênicos).

Denominam-se ligas α aquelas que apresentam uma microestrutura completa α a temperatura ambiente. O efeito dos elementos ligantes usados nestas ligas é geralmente o de produzir um aumento na temperatura de transição β , ou seja, um aumento na temperatura a qual a fase α é estável. Os elementos mais importantes que estabilizam a fase α são: alumínio, oxigênio, carbono, nitrogênio, gálio e germânio.

Ligas β são aquelas em que a estrutura à temperatura ambiente é fase β . O efeito dos elementos ligantes é reduzir a temperatura de transformação α - β à temperatura ambiente (DONACHIE, 1988). Dois grupos de elementos estabilizam a fase β :

- (a) o grupo de estabilizadores β isomorfos (Mo, V, Ta e Nb) que possuem relações de fase similares;
- (b) e o grupo de estabilizadores β eutetóides (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu e Si) que formam sistemas eutetóides com o titânio.

Esses elementos possuem baixa solubilidade no titânio α e abaixam a temperatura de transformação α - β (BUNK, 1992; EYLON et al, 1985).

Elementos de liga β isomorfos são preferidos porque não formam compostos intermetálicos. Outros elementos como níquel, molibdênio e paládio melhoram a resistência a corrosão do titânio (MEI; SILVA, 1998; EYLON et al., 1994; BOYER, 1994; SIMBI; SCULLY, 1996).

A figura 12 apresenta os diagramas binários para as ligas de titânio de acordo com os elementos de liga utilizados.

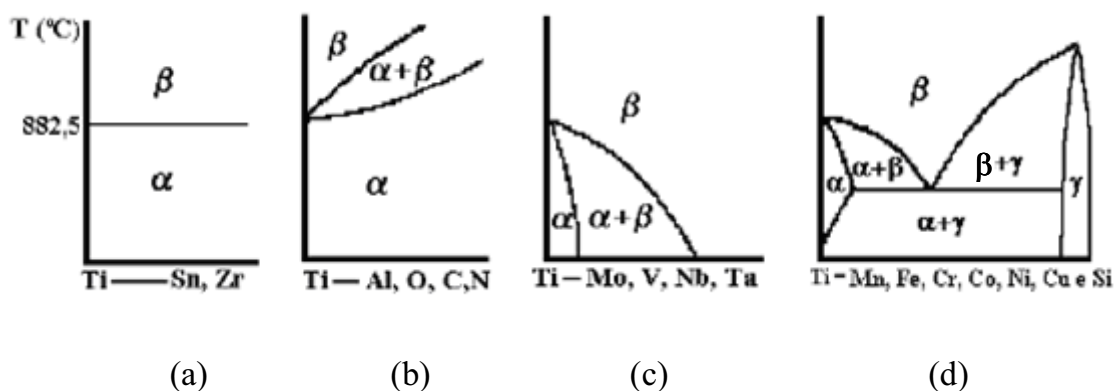


Figura 12 – Diagramas de fase binários das ligas de titânio: (a) elementos neutros, (b) elementos alfa-gênicos, (c) elementos β -isomorfos, (d) elementos β -eutetóides (SANTOS, 2006).

Dois outros elementos que frequentemente são adicionados ao titânio são estanho e zircônio. Estes elementos têm uma extensa solubilidade sólida nas fases α e β .

Denominam-se ligas $\alpha + \beta$ aquelas ligas de titânio em que a estrutura do material consiste de uma mistura destas fases à temperatura ambiente. A liga Ti-6Al-4V se classifica dentro deste grupo.

A temperatura de transformação de $\alpha + \beta$ ou α para totalmente β é conhecida como temperatura de transição β ou β transus. A transição β é definida como a menor temperatura de equilíbrio em que o material é 100 % β .

Abaixo da temperatura de transição β , o titânio será uma mistura de $\alpha + \beta$ se o material contiver alguns estabilizadores β , ou será totalmente α se não contiver estabilizadores β e/ou se for submetida a um resfriamento rápido. A transição β é importante porque o processamento e o tratamento térmico são frequentemente realizados com algumas variações de temperatura acima e abaixo da transição β .

2.2.2 Nióbio

O nióbio (Nb) é um elemento químico com número atômico 41 e massa atômica 92,9 uma. É um elemento de transição pertencente ao grupo 5B da classificação periódica dos elementos. Seu ponto de fusão é 2477° C. Sua estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (ccc). Nas condições normais de temperatura e pressão é sólido (WIKIPEDIA; <http://pt.wikipedia.org/wiki/Nióbio>).

Em 1801, foi descoberto pelo químico inglês Charles Hatchett, que o denominou colúmbio.

Em 1846, o alemão Heinrich Rose distinguiu no colúmbio dois elementos, e chamou-os tântalo e nióbio. O nome colúmbio, no entanto, continua a ser usado pela indústria metalúrgica americana para designar o nióbio.

A distinção entre o tântalo e o nióbio foi inequivocamente efetuada por Sainte-Claire Deville e por Troost, que determinaram as fórmulas de alguns dos seus compostos.

Em 1864, Christian Blomstrand foi o primeiro a preparar o nióbio pela redução do cloreto de nióbio, por aquecimento, numa atmosfera de hidrogênio.

Em estado puro, o nióbio é maleável e dúctil, parece-se com o aço e, quando polido com a platina. Embora tenha ótima resistência à corrosão, é suscetível à oxidação acima de 400° C.

É um metal cinza brilhante que passa a adquirir uma coloração azulada quando oxidado.

Suas propriedades químicas são muito semelhantes às do tântalo, que está situado no mesmo grupo da Tabela Periódica. Até 1950, o nióbio era quase que exclusivamente extraído do mineral niobite, que ocorre em rochas pegmatíticas. Posteriormente, foram descobertos outros minérios ricos em nióbio como o carbonatito. Unido ao tântalo, ocorre em minerais como a columbita e a tantalita. A separação dos dois metais é difícil, pois apresentam propriedades muito semelhantes.

É muito abundante no Brasil, especialmente em Minas Gerais, onde se localiza a maior reserva mundial. As principais minas de nióbio encontram-se no Brasil, Nigéria, Canadá e EUA.

2.2.2.1 Nióbio e suas aplicações

É usado em aços ARBL e em outras ligas de metais não ferrosos. Estas ligas são usadas, devido à resistência, para fabricação de tubos transportadores de água e petróleo a longas distâncias. Outras aplicações são em:

- ligas, ímãs supercondutores e, em pequenas quantidades, em aços inoxidáveis para evitar corrosão intergranular;
- indústrias nucleares devido a sua baixa captura de nêutrons termiais;
- produção de jóias como, por exemplo, os piercings;
- superligas para fabricação de componentes de motores de jatos, subconjuntos de foguetes, ou seja, equipamentos que necessitem altas resistências à combustão.

O nióbio apresenta propriedades supercondutoras quando em temperaturas criogênicas. À pressão atmosférica, tem a mais alta temperatura crítica entre os elementos supercondutores, 9,3 K. Além disso, é um dos três elementos supercondutores que são do tipo II (os outros são o vanádio e o tecnécio), significando

que continuam sendo supercondutores quando submetidos a elevados campos magnéticos (WIKIPEDIA; <http://pt.wikipedia.org/wiki/Nióbio>).

O nióbio forma boretos, silicetos e numerosos compostos intermetálicos, alguns dos quais com notáveis propriedades supercondutoras como é o caso do Nb₃Sn. Estes compostos têm elevadas resistividade elétrica e refletividade e pequena volatilidade, tornando-os ideais em fornos de aquecimento por indução ou escudos para radiações. O metal é utilizado, sobretudo, no fabrico de ligas ferro-nióbio, e de outras ligas mais complexas que têm sido aplicadas na construção de turbinas de propulsão a jato, em foguetes e em componentes de naves espaciais.

2.2.3 Ligas de titânio-nióbio para o desenvolvimento de implantes

Estudos com implantes foram iniciados em 1829 quando, pela primeira vez, analisou-se o efeito de fios metálicos no organismo de animais. Utilizando-se cães, observou-se a resposta do organismo aos metais, ouro, prata, chumbo e platina. Nessa investigação pioneira, constatou-se que a platina apresentava o melhor comportamento em termos de tolerância pelo organismo receptor (ROSA, 1996; OLIVEIRA, 2004).

Na década de 1940, em virtude de conflitos militares, os implantes metálicos tiveram uma expansão bastante considerável, principalmente devido ao desenvolvimento de novos materiais e das técnicas cirúrgicas. Dentro dessa expansão, enquadra-se o emprego de materiais metálicos na fabricação de dispositivos biomédicos articulares.

Dentre os biomateriais metálicos, titânio puro e suas ligas são os que apresentam menor módulo de elasticidade (BRAGA et al., 2007). O início do desenvolvimento comercial do titânio foi brevemente seguido por sua evolução como material para implante. O emprego do titânio experimentou um grande crescimento durante a década de 1970. A tendência nesta época era a utilização de materiais já existentes na fabricação de próteses ortopédicas, exemplificado pelo uso da liga Ti-6Al-4V ELI (CZYRSKA-FILEMONOWICZ et al., 2006), originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais (SEAH et al, 1998; COHEM, 1983).

O desenvolvimento de ligas específicas para aplicações em implantes deveu-se às preocupações concernentes à elevada citotoxicidade potencial dos elementos alumínio e vanádio contidos na liga Ti-6Al-4V, que podem se acumular no organismo pela corrosão da liga em decorrência de desgaste da prótese, principalmente quando submetida a grandes esforços e ao atrito (joelho e cabeça do fêmur) (SCALES, 1991; SEMLITSH et al., 1992). A presença de compostos de vanádio no organismo resulta em carcinogenicidade e irritação do sistema respiratório.

A primeira geração de ligas específicas para aplicações cirúrgicas foi desenvolvida a partir de 1987, em resposta às preocupações relativas à citotoxicidade potencial do vanádio e às reações adversas com tecidos do corpo e incluem as ligas de titânio $\alpha+\beta$, Ti-6Al-7Nb (SPRIANO et al., 2005) e Ti-5Al-2,5Fe (SIQUEIRA et al., 2005), cujos módulos de elasticidade são 114 e 112 GPa, respectivamente (HENRIQUES et al., 2001).

Pesquisas posteriores mostraram que o acúmulo de alumínio também é prejudicial ao organismo e seus efeitos estão associados a desordens neurológicas (DUVAIZEM et al., 2008), incluindo mal de Alzheimer e deficiência fosfórica no sangue e osso devido à combinação de íons de alumínio e fósforo inorgânico.

Outra meta a ser atendida, seria a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade (mais flexíveis), ou com módulo mais próximo ao do osso, que pudessem simular a ação de distribuição de tensão no tecido adjacente ao osso (LONG; RACK, 1998; TADEI, et al., 2007).

A segunda geração de ligas de titânio para utilização em implantes é isenta de alumínio e vanádio e, em geral, é baseada em ligas do tipo β . Essa classe de liga apresenta elevada resistência mecânica, superior tenacidade à fratura e maior conformabilidade que as ligas $\alpha+\beta$. Contêm elementos de liga como nióbio, zircônio, tântalo e podem apresentar módulos de elasticidade menores que o da liga Ti-6Al-4V, que encontra-se entre 110 e 114 GPa (SCHNEIDER et al., 2006; LONG; RACK, 1998).

O desenvolvimento da segunda geração de ligas para implantes iniciou-se durante a década de 1990 com as ligas β metaestáveis à base de molibdênio, Ti-15Mo (NAG et al., 2005; HENRIQUES; SILVA, 2001b), Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-

15Mo-5Zr-3Al (NOMURA et al., 2005) e Ti-15Mo-3Nb-3O (21SRx) (LONG; RACK, 1998; HENRIQUES et al., 1999b). Observou-se posteriormente, que a elevada porcentagem de molibdênio pode ser potencialmente prejudicial ao organismo, estando associada a reações adversas em estudos com animais. A seguir, foram desenvolvidas as ligas Ti-15Sn-4Nb-2Ta (OKAZAKI; NISHIMURA, 2000), Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd e Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd, isentas de molibdênio, mas ainda contendo elementos não completamente biocompatíveis (paládio e estanho). Em 1996, foi desenvolvida a liga Ti-13Zr-13Nb (HENRIQUES et al., 2005), com elevada biocompatibilidade, mas, ainda apresentando módulo de elasticidade relativamente alto e, mais tarde, a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (QAZI et al., 2005). Estas ligas utilizam a propriedade do nióbio para a estabilização da fase β e redução do módulo de elasticidade (WANG, 1996; KURODA, 1998; SONG et al., 1999; DAVIDSON; KOVACS, 1994). É difícil a obtenção destas ligas a partir dos metais de base por um simples processo de fusão. Neste sentido, o principal método de obtenção de ligas de titânio do tipo β é a metalurgia do pó (SCHNEIDER, 2001).

Como mencionado, a biocompatibilidade de uma liga metálica está principalmente associada à sua resistência à corrosão e à toxicidade de seus produtos. Análises eletroquímicas confirmam o potencial dos elementos titânio, nióbio, tântalo e zircônio para o desenvolvimento de camadas passivas altamente protetoras, resultando em um potencial muito menor de interação eletroquímica que o observado na liga Ti-6Al-4V. Nióbio e zircônio exibem passividade ideal e não estão propensos à destruição da camada passiva, exibindo mínima taxa de dissolução. De fato, esses dois elementos contribuem para a formação espontânea de um filme passivo altamente protetor em ligas de titânio, e não são como alumínio e vanádio, liberados no ambiente como íons metálicos dissolvidos, mas sim preferencialmente incorporados na camada passiva (TADDEI et al., 2004).

Pesquisas recentes indicam que os mais baixos valores de módulo de elasticidade são normalmente alcançados em ligas de titânio não envelhecidas que sofreram tratamento de solubilização (TADDEI et al., 2004).

Pesquisas também demonstram claramente a importância da adição de nióbio no desenvolvimento de ligas modernas de titânio. O nióbio, assim como o titânio, é um

elemento de transição e atua principalmente na estabilização da fase β (ccc) do titânio. Os estabilizadores β isomorfos são preferidos porque não formam compostos intermetálicos e acredita-se que a estabilização preferencial de uma estrutura cúbica de corpo centrado, que proporciona uma maior quantidade de planos de deslizamento, pela adição de nióbio, atue decisivamente na redução do módulo de elasticidade (ALEIXO et al., 2006).

A viabilização de uma liga Ti-Nb é, portanto, o caminho natural dessas pesquisas.

As figuras 13 e 14 apresentam os diagramas binários para as ligas Ti-Nb.

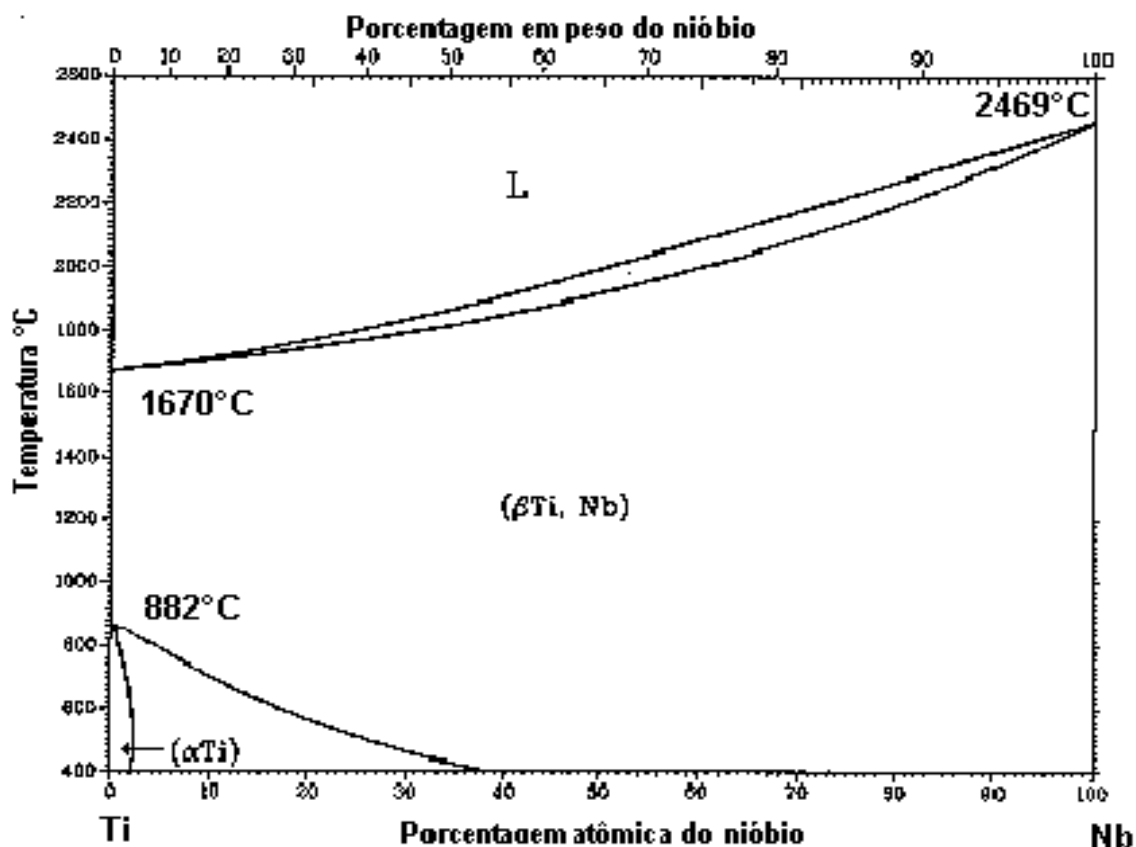


Figura 13 - Diagrama de fases do sistema titânio-nióbio (MURRAY, 1987; ESPEZUA, 2002).

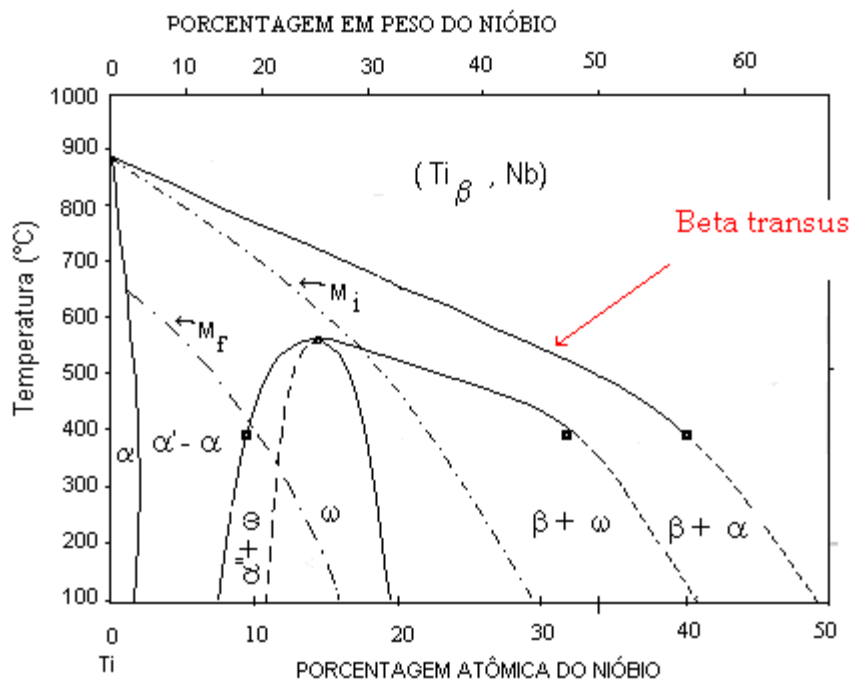


Figura 14 - Diagrama de equilíbrio da fase metastável e diagrama de fases de equilíbrio (MURRAY, 1987; ESPEZUA, 2002).

A liga Ti-35Nb, avaliada pela Divisão de Materiais AMR-CTA, classifica-se como uma liga do tipo β com baixo módulo de elasticidade, alta resistência mecânica e biocompatibilidade. O nióbio é um importante estabilizador da fase β do titânio e quando presente em quantidades de 35 – 50% em peso, produz uma composição com módulo de elasticidade abaixo de 85 GPa, o qual corresponde a aproximadamente metade do das ligas de titânio convencionais (SANTOS et al., 2008).

2.3 Metalurgia do pó (M/P)

A M/P visa produzir e conformar pós metálicos, utilizando pressão e calor por meio de um tratamento térmico de sinterização que substitui a etapa de fusão por um aquecimento em temperatura inferior ao ponto de fusão do constituinte majoritário, obtendo-se a peça ou componente próximo do seu formato final (BRAGA et al., 2007).

A M/P tem experimentado nos últimos anos um grande desenvolvimento e seu futuro, a curto e médio prazo, é muito promissor. Uma das grandes vantagens desse processo é poder obter produtos acabados com uma homogeneidade e precisão dimensional superiores as conseguidas por outras técnicas. Além disso, o fator custo é favorável devido principalmente à economia de matérias-primas, energia e usinagem. Para certos produtos, é a única alternativa viável para a sua fabricação, como no caso de mancais autolubrificantes e filtros de estrutura porosa (até 50 % de porosidade), (FROES; PICKENS, 1984; MANSANO, 2008).

A utilização da metalurgia do pó (M/P) na área biomédica é recente e sua grande vantagem é a obtenção de próteses próximas a seu formato final, sendo a única alternativa viável para a fabricação de implantes com poros superficiais para osseointegração (SANTOS et al., 2008).

Quando é feito um implante de titânio em substituição ao osso, surge uma diferença de tensão devido à diferença entre os módulos de elasticidade destes materiais. Um recurso que tem sido utilizado para minimizar esta diferença de tensão é a utilização da técnica da metalurgia do pó para produzir titânio com alta porosidade como forma de reduzir o módulo de elasticidade do metal e, assim, minimizar o “stress” causado em tais implantes. E, recentemente, tem-se observado a melhor fixação do osso ao metal, quando o metal se encontra poroso, pois o osso cresce e se integra ao componente metálico. O titânio poroso tem sido usado para a fixação de ossos humanos porque a superfície porosa do metal contribui para a ancoragem e formação de uma ligação estrutural e funcional entre o osso e o implante. Outro fator importante é que este metal apresenta boa compatibilidade com os tecidos vizinhos, provendo estabilidade por longo tempo (BRAGA et al., 2007).

2.3.1 Obtenção de pós

Existem três técnicas básicas de obtenção de pós (CHIAVERINI, 1992):

- redução direta de óxidos metálicos em fase sólida por meio de um agente redutor como o carbono, o alumínio ou o hidrogênio;
- atomização de metal líquido (Fe, aços, Cu, Al, Ti, superligas, etc.) por vários fluidos (água ou gases) ou por centrifugação (eletrodo rotativo), ou seja, desintegração do jato de metal em finas partículas metálicas seguido de solidificação por resfriamento rápido; e
- uma combinação de ambos.

Existem outros processos como os eletrolíticos, mecânicos e de redução química.

- processo de eletrólise: os pós produzidos, apresentam elevada pureza, baixa densidade aparente e tem grãos de estrutura nitidamente dendrítica. Após recolhido dos tanques de eletrólise, a massa de pó sob a forma de uma lama é secada e classificada por peneiramento (MORO, 2007);
- processos mecânicos: dentre tais processos destaca-se a moagem, que é indicada para materiais frágeis, ou que foram fragilizados por algum processo anterior, e consiste em fragmentar o material com o auxílio de martelos ou esferas até um determinado tamanho de partícula. Os moinhos mais comuns são de bolas, vibratórios e de atrito;
- processo de redução química: a redução de compostos de metais, com agentes redutores gasosos ou sólidos, representa o grupo de processos mais significativos para obtenção de pós. Os agentes redutores mais utilizados são: o carbono, o alumínio e o hidrogênio. A redução, com carbono, é usada para elementos metálicos que não formam carbonetos muito estáveis a não ser que seja desejável obter pó de carboneto como produto final e não o pó metálico, como no caso o carboneto de tungstênio, que pode ser reduzido e carbonetado num só tratamento. A redução de compostos metálicos com carbono é principalmente utilizada para o ferro, no caso pelo processo Höganäs (MORO, 2007).

2.3.2 Metalurgia do pó do titânio

As técnicas de fabricação de peças de titânio por metalurgia do pó envolvem as etapas de: produção do pó, compactação da mistura e sinterização.

A qualidade do pó influencia decisivamente nas propriedades mecânicas finais (WELLS et al., 1988; FROES et al., 1980). Deve-se aplicar pressão aos pós para aumentar a densificação. A compactação pode ser exercida por uma carga uniaxial ou isostaticamente usando um meio líquido ou gasoso. A pressão pode ser aplicada em diferentes temperaturas, inclusive à temperatura ambiente. Em alguns casos um recozimento em altas temperaturas se faz necessário para aumentar a densificação ou para a completa homogeneização do material (podendo ser seguido por um ciclo adicional de compactação a quente). Tratamentos térmicos algumas vezes são necessários para otimizar as propriedades mecânicas do compactado final (ARUNACHALAN, 1982).

Uma característica dominante entre as técnicas de metalurgia do pó do titânio existentes é que quaisquer dos óxidos de titânio, formados em uma partícula, são extremamente estáveis, e não podem ser removidos durante o processamento. Dessa forma, os processos de conformação dos pós de titânio são limitados àqueles que proporcionam reduzida oxidação das partículas do pó (MALLIK, 1975).

Os principais métodos utilizados comercialmente para a produção de pós de titânio são:

- produção de esponja pelo processo Kroll;
- hidrogenação-desidrogenação (HDH);
- atomização.

O processo HDH é um método de obtenção de pós metálicos baseado no efeito de fragilização dos metais pela ação do hidrogênio (AZEVEDO; RODRIGUES, 2003). Esta técnica é preferencialmente aplicável ao zircônio, titânio e nióbio, em razão desses metais serem capazes de absorver grandes quantidades de hidrogênio em elevadas temperaturas (BOBROVA, 1994; SANDIM; NUNES, 2003). Uma vez que a solubilidade do hidrogênio a 25° C nesses metais é muito baixa, o excesso de

hidrogênio precipita-se na forma de um hidreto frágil. Desta forma, os cavacos são fragmentados e pós de hidretos são então produzidos. Aquecendo-se os pós de hidreto sob vácuo ocorrem a decomposição do hidreto e desgaseificação dando origem ao pó metálico (MALLIK, 1974; MITIKOV; BOZIC, 1996).

Em razão do tempo necessário para o hidrogênio difundir dentro do titânio, materiais particulados ou com maior área superficial, como cavacos de usinagem, são considerados ideais.

A produção de pós via rota HDH produz pós com morfologia angular e pode introduzir contaminantes. Entretanto, o baixo custo dos pós hidrogenados (cerca de US\$ 11.00/Kg) torna atrativa a sua utilização (CHIAVERINI, 1992; FRIEDMAN, 1975).

2.3.3 Moagem da matéria-prima

Para a moagem dos materiais, após a etapa de hidrogenação, utiliza-se um moinho de bolas. Os parâmetros de moagem são definidos pela aplicação da teoria de processamento de pós que considera a relação entre velocidade angular crítica de moagem, carga a ser moída e sua relação com a quantidade e forma dos meios de moagem (bolas e/ou cilindros), (ALMANAQUE CERÂMICO, 2001).

A quantidade de meios de moagem (bolas), para uma moagem em condições ótimas é da ordem de 50 a 55 % da capacidade líquida do moinho. No entanto essa ocupação de volume não é efetiva, dado os espaços vazios entre as bolas, pelo que o volume real ocupado deve ser de aproximadamente 60 % deste volume (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1981). Esta quantidade pode ser calculada segundo a equação 1:

$$P = V \cdot d_b \cdot p \cdot 0,60 \quad (1)$$

Onde: P = Quantidade de bolas (Kg);

d_b = Massa específica das bolas (Kg/L);

V = Volume útil do moinho;

p = taxa de ocupação aparente das bolas (0,50 a 0,55).

2.3.3.1 Análises de pós da liga Ti-35Nb obtidos após moagem convencional por 36 h.

Para melhor compreensão das vantagens do processo de moagem de alta energia em relação ao processo de moagem utilizando equipamentos convencionais, é necessária a comparação das fases presentes e das distribuições de tamanhos das partículas, em ambos os pós, obtidos após a realização destes processos.

Em um trabalho precedente (Santos, 2006), foi abordado o processo de moagem da liga Ti-35Nb, por até 36 h, em um moinho horizontal convencional. O tempo de 36 h foi escolhido como ideal, pois foi obtida uma estrutura mais próxima a da esperada, com partículas apresentando tamanhos menores do que as partículas obtidas para outros intervalos de tempo escolhidos, ou seja, partículas com uma melhor distribuição de tamanhos pequenos, médios e grandes, o que permite um melhor empacotamento e facilita a densificação, conduzindo a uma estrutura mais homogênea.

Para constatação das fases presentes e melhor compreensão da distribuição de tamanhos das partículas dos pós obtidos após este processo de moagem, foram realizadas análises por difração de raios X e análises granulométricas.

Os resultados da análise por difração de raios X podem ser observados pelas figuras 15 e 16, que apresentam os difratogramas para os pós de hidretos de titânio e nióbio, obtidos após hidrogenação e moagem por 36h (SANTOS, 2006).

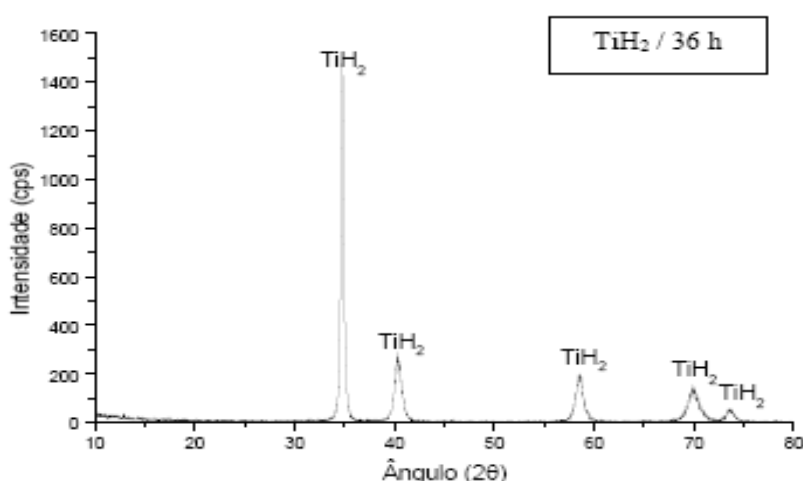


Figura 15 – Difratograma de raios X dos pós de TiH_2 , moídos por 36h (SANTOS, 2006).

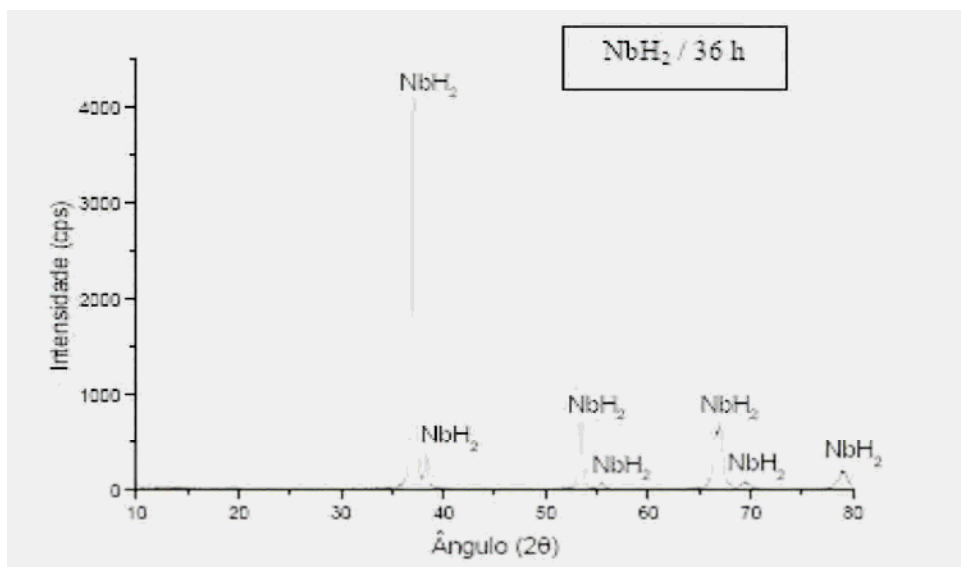


Figura 16 – Difratoograma de raios X dos pós de NbH₂, moídos por 36h (SANTOS, 2006).

Os difratogramas resultantes indicaram apenas picos de hidretos destes metais, demonstrando a completa hidrogenação dos elementos e a eficiência do processo e equipamentos utilizados (SANTOS, 2006).

As figuras 17 e 18 mostram as curvas de distribuição granulométrica e os histogramas resultantes da análise das partículas, obtidas com a utilização do equipamento CILAS (sedigrafia a laser), para os dois pós de hidretos de titânio e nióbio, na condição de moagem pré-estabelecida de 36 h (SANTOS, 2006).

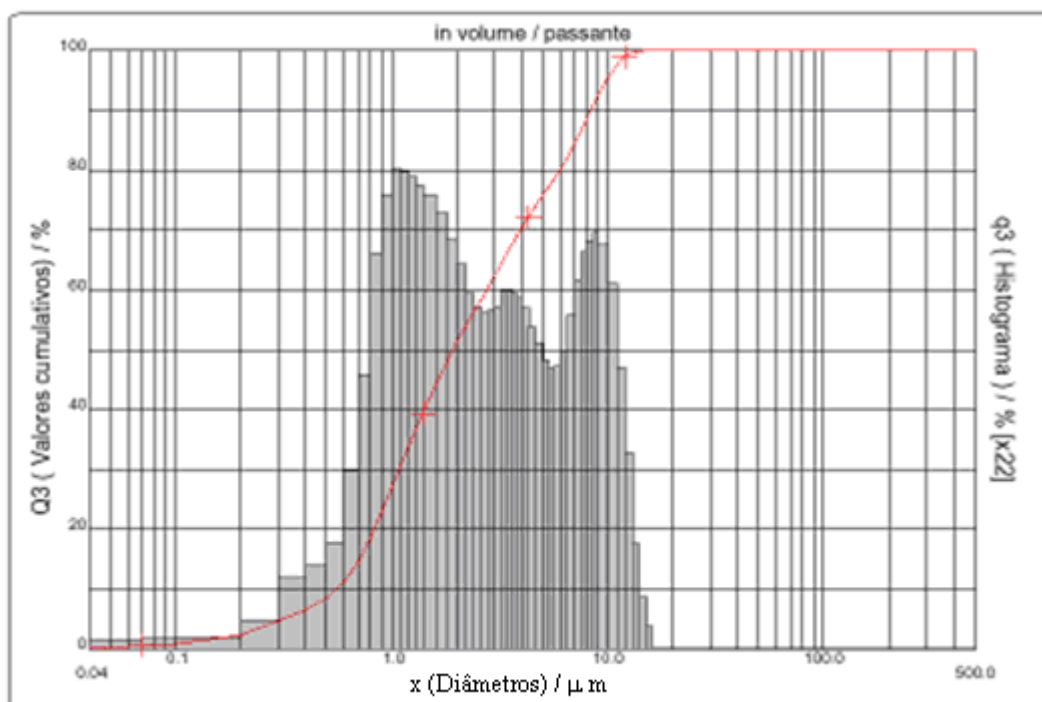


Figura 17 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio, moído por 36 h (SANTOS, 2006).

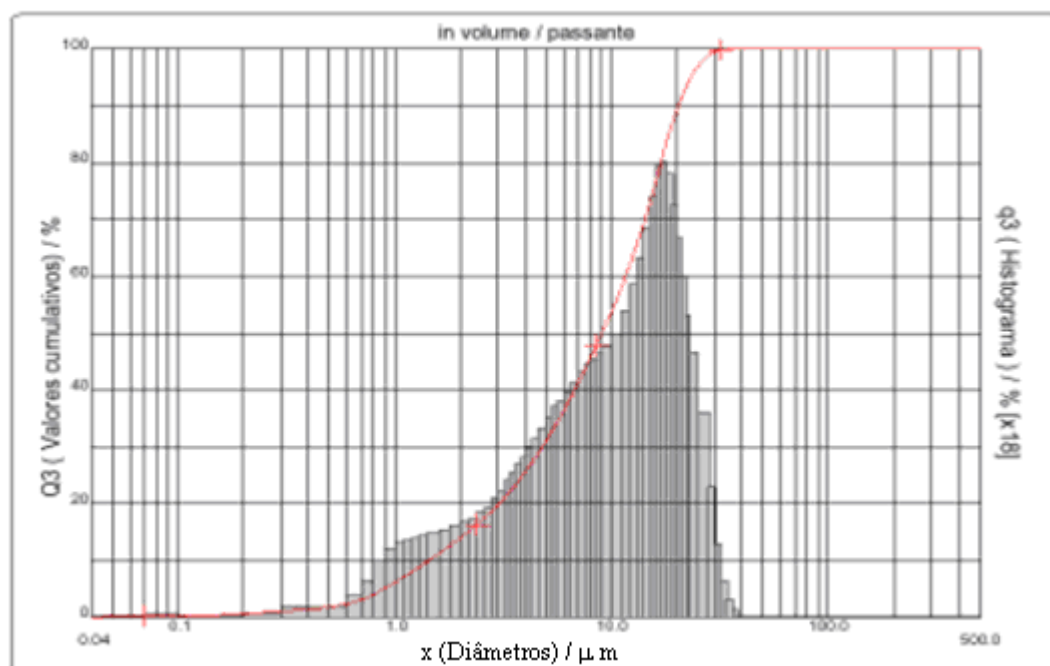


Figura 18 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de nióbio, moído por 36 h (SANTOS, 2006).

Na tabela 1 são mostrados os valores do diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partículas de hidretos de titânio e nióbio, moídos por 36 h, resultantes desta análise.

Tabela 1 – Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula de hidretos de titânio e nióbio, moídos por 36h (SANTOS, 2006).

Amostra	Distribuição (μm)			Diâmetro médio (μm)
	d (10%)	d (50%)	d (90%)	
TiH ₂ – 36 h	0,56	1,93	8,37	3,28
NbH ₂ – 36 h	1,45	9,06	20,41	10,22

Embora ambos os materiais tenham sido hidrogenados previamente, para torná-los frágeis e facilitar a moagem e obtenção dos pós, ao observar a tabela, percebe-se que após 36 h de moagem as partículas de nióbio apresentaram maior tamanho médio, quando comparadas com as partículas de titânio (SANTOS, 2006).

2.4 Materiais Nanoestruturados

2.4.1 Materiais Metálicos Amorfo ou Vidros Metálicos

Os metais puros têm grande propensão à cristalização e cristalizam-se com estruturas relativamente simples. Por esta razão, a grande maioria dos metais não pode ser obtida, sob condições de equilíbrio termodinâmico, como sólidos amorfos (PADILHA, 2007).

Por outro lado, a solidificação ultra-rápida de numerosos sistemas metálicos produz sólidos amorfos, também denominados vidros metálicos. Vidros metálicos podem conter átomos não metálicos como boro ou carbono. Estes átomos, menores que os metálicos, estabilizam os buracos atômicos da estrutura amorfa ou vítrea. Exemplos típicos de vidros metálicos deste tipo são: Fe-B; Fe-B-C; Fe-Ni-P-B; Ni-B-Si. Também é possível obter vidros metálicos em sistemas contendo apenas átomos metálicos. Exemplos típicos de vidros metálicos deste tipo são: Zr-Cu; Zr-Ni; Nb-Ni e Ta-Ni.

Os vidros metálicos (ou materiais metálicos amorfos) apresentam isotropia de propriedades, devida à ausência de estrutura cristalina. A ausência de simetria cristalina também faz dos vidros metálicos excelentes materiais magnéticos moles, dependendo da composição. Eles apresentam alta resistividade elétrica e baixas perdas acústicas. A densidade de um vidro metálico é cerca de 2% menor que a da liga correspondente no estado cristalino. Os módulos de elasticidade e de cisalhamento também são menores no estado amorfo. Por outro lado, sua resistência mecânica e tenacidade são em geral excelentes. Sua homogeneidade química confere a eles melhor resistência à corrosão que as ligas cristalinas tradicionais. Apesar de apresentarem propriedades e características tão interessantes, os vidros metálicos ainda não encontraram muitas aplicações. A principal limitação é a forma em que eles são obtidos: pós, filmes finos e fitas finas. Além disto, eles apresentam uma enorme tendência à cristalização, o que pode ocorrer durante o aquecimento (PADILHA, 2007).

Existem processos especiais de deformação que podem destruir a cristalinidade de numerosos materiais. Por exemplo, a moagem realizada em moinhos de alta energia (moinho de atrito) pode destruir o arranjo cristalino de um material.

2.4.2 Cominuição

À medida que as partículas diminuem de granulometria, elas se tornam inerentemente mais resistentes, tendem a se deformar menos plasticamente, apresentam uma maior tendência à reaglomeração. Dependendo dos parâmetros adotados, esses vários fatores resultam no elevado consumo energético e na cinética muito lenta da moagem ultrafina usando equipamentos convencionais de cominuição. Alguns tipos de moinhos que têm sido desenvolvidos permitem a aceleração do processo de moagem. Esses equipamentos – chamados de moinhos de alta energia – são capazes de produzir intensa fragmentação de materiais através da aplicação de energia a partir do impacto e cisalhamento. Exemplos de moinhos de alta energia são o de atrito, o vibratório e o planetário (CABRAL et al., 2001).

No moinho planetário a energia é transferida pela combinação dos movimentos de rotação e translação dos jarros que contêm a carga, propiciando a redução das forças centrífugas e a aceleração de Coriolis. Esse equipamento, disponível comercialmente, tem sido utilizado com sucesso na moagem de materiais de alta tenacidade e no processo de "mechanical alloying".

2.4.3 Ligação química por ações mecânicas (Mechanical Alloying – MA)

Mechanical alloying (MA) tem-se mostrado uma técnica versátil e de baixo custo a fim de produzir microestruturas metaestáveis: amorfas, nanocristalinas, quasicristalinas, soluções sólidas estendidas e intermetálicos metaestáveis (BLÁSQUEZ et. al., 2007).

O uso de mechanical alloying (MA) para sintetizar ligas à base de titânio é um campo de interesse em crescimento. Esta técnica é um processo de metalurgia do pó

em estado sólido em que pós elementares são ligados por repetidos mecanismos de deformação/fratura/soldagem à frio sob freqüentes impactos mecânicos e cisalhamento. Esta técnica envolve difusão a nível atômico e pode permitir a produção de várias fases fora do equilíbrio termodinâmico compreendendo desde soluções sólidas supersaturadas até fases amorfas e/ou nanocristalinas com características únicas. MA é capaz de processar ligas de titânio com microestruturas específicas e propriedades mecânicas melhoradas quando comparada à metalurgia do pó convencional ou técnicas de fundição (moldagem). A variável de processo mais importante de MA é o tempo de moagem, que é responsável pela constituição final do pó, microestrutura e propriedades mecânicas de uma liga particular (SURYANARAYANA, 2001; NOURI et. al., 2007).

2.4.4 Propriedades e obtenção de materiais/pós nanoestruturados (ou nanofásicos):

As propriedades de NsM dependem das seguintes características:

- tamanho fino de partículas e distribuição estreita de tamanhos (< 100 nm);
- composição química das fases constituintes;
- presença de interfaces, mais especificamente, contornos de grãos, interfaces heterogêneas, ou superfície livre;
- e, interações entre os domínios constituintes.

A síntese de NsMs a partir de átomos ou moléculas depende do controle de uma variedade de atributos em nanoescala desejáveis no produto final.

Pela introdução de defeitos, novas classes de materiais nanoestruturados podem ser sintetizados (BIONDO, 2005). Deformações semelhantes podem ser ocasionadas em materiais submetidos a moagem de alta energia, ou extrusão, ou forjamento, ou corte, ou irradiação de alta energia (NALWA, 2002).

Pelo método físico que envolve a geração de NsMs via deformação mecânica severa, NsMs são produzidos por degradação estrutural, de estruturas com grãos grosseiros, induzida pela aplicação de alta energia mecânica. Grãos com tamanho nanométrico nucleiam nos materiais deformados, convertendo uma estrutura com

grãos grosseiros para um pó ultrafino. A deformação severa de materiais grosseiros é efetuada por meio de um moinho de bola de alta energia ou um processo de corte de alta energia. Embora este método seja muito útil para a geração de quantidades comerciais de material, ele pode permitir a desvantagem dos problemas de contaminação, que resultam de fontes do meio de moagem e da atmosfera de moagem (NALWA, 2002).

2.4.5 Contaminação que resulta do processo de moagem – variáveis que influem na qualidade do produto final

Mechanical alloying (MA) é um processo complexo e, portanto, envolve a otimização de um número de variáveis para obter a fase desejada e/ou microestrutura. Alguns dos parâmetros importantes que têm um efeito na constituição final do pó são (SURYANARAYANA, 2001):

- tipo de moinho: o moinho adequado pode ser escolhido dependendo, do tipo de pó, da quantidade de pó, e da constituição final requerida. Há diferentes tipos de moinho e eles diferem em sua capacidade, velocidade de operação, e sua capacidade para controlar a temperatura de moagem e a extensão de redução da contaminação dos pós. Moinhos são especialmente projetados para aplicações específicas;
- recipiente de moagem: o material usado é importante devido ao impacto do meio de moagem nas paredes internas do recipiente. Alguns materiais podem ser atritados e desgastados, e incorporados ao pó. Estes podem contaminar o pó e alterar a química dele. Se os materiais do vaso de moagem e do pó são os mesmos, então a química é mantida. Aço endurecido, aço ferramenta, aço-cromo endurecido, aço temperado, aço inoxidável, aços para mancais são tipos comuns de materiais usados para vasos (recipientes) de moagem;
- velocidade de moagem: quanto mais rápido girar o moinho maior será a energia transferida ao pó. Dependendo do tipo de moinho, há certas limitações para a

velocidade máxima que poderá ser empregada. Acima de uma velocidade crítica, as bolas ficarão aderidas às paredes internas do recipiente e não exercerão qualquer força de impacto. Entretanto, a máxima velocidade pode ser exatamente abaixo deste valor crítico, em que as bolas caem de uma altura máxima para produzir a máxima energia de colisão. Outra limitação da velocidade máxima é que a alta velocidade (ou intensidade de moagem) eleva a temperatura do recipiente. Isto pode ser vantajoso em alguns casos para ativar mecanismos de difusão atômica e promover a homogeneização química. Mas, em alguns casos, este aumento na temperatura pode ser uma desvantagem, porque o aumento na temperatura acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem (BIONDO, 2005);

- tempo de moagem: é o parâmetro mais importante. Normalmente o tempo é assim escolhido para se obter um estado constante entre a fratura e a soldagem das partículas de pó. Os tempos requeridos variam dependendo do tipo de moinho usado, a intensidade de moagem, a razão bola-pó, e a temperatura de moagem. Estes tempos têm sido decididos para cada combinação dos parâmetros acima e para um sistema de pó particular. Mas, pode ser compreendido que o nível de contaminação aumenta se o pó é moído por tempos mais longos do que o requerido. Portanto, é desejável que o pó seja moído apenas pela duração desejada e não por um longo tempo;

- tipo, tamanho e distribuição de tamanho do meio de moagem: aço endurecido, aço ferramenta, aço-cromo endurecido, aço temperado, aço inoxidável, e aços para manuais são os materiais mais comuns usados para os meios de moagem. O tamanho do meio de moagem também influencia na eficiência de moagem. Geralmente, um meio de moagem com tamanho grande e alta densidade é útil, visto que bolas maiores e mais densas transferem energias de impacto superiores para as partículas do pó. Tem sido relatado que a constituição final do pó é dependente do tamanho do meio de moagem usado. E, tem sido sugerido que bolas pequenas produzem uma ação friccional intensa, a qual promove a formação de uma fase amorfa. De fato, condições de moagem mais suaves (tamanho de bola pequeno, energias baixas, e baixa razão

bola-pó) parecem favorecer a formação de fase amorfa ou metaestável. Tem sido predito que uma alta energia de colisão pode ser obtida se bolas com diferentes diâmetros são usadas (SURYANARAYANA, 2001);

- razão de peso da bola-pó (BPR – ball-to-powder-ratio): algumas vezes referida como razão de carga (CR – charge ratio) varia desde um valor baixo de 1:1 até um alto valor como 220:1. Em geral, a razão de 10:1 é usada para a moagem em um moinho de pequena capacidade. A BPR tem um efeito significativo no tempo requerido para obter uma fase particular do pó que será moído. Uma grande BPR diminui o tempo requerido, uma vez que, por causa do aumento da quantidade das bolas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e conseqüentemente mais energia é transferida para as partículas do pó e assim o processo de MA ocorre mais rapidamente. Devido à alta energia, mais calor é gerado e isto pode também mudar a constituição do pó. Sob condições suaves (baixos valores de BPR, baixas velocidades de rotação, etc.) de MA, fases metaestáveis (amorfos) são produzidas enquanto sob condições severas fases em equilíbrio (mistura de fases cristalinas) são produzidas (SURYANARAYANA, 2001);

- extensão do enchimento do frasco (recipiente): é necessário que haja espaço suficiente para as bolas e as partículas de pó se moverem livremente ao redor do recipiente de moagem. Em conseqüência, a extensão do enchimento do frasco com o pó e as bolas é importante. Se a quantidade de bolas e de pó é muito pequena, então a razão de produção é muito pequena. Mas, se a quantidade é grande então não há espaço suficiente para as bolas se moverem ao redor do recipiente e assim a energia de impacto é menor. Então, cuidado deve ser tomado para não encher o recipiente e, em geral, cerca de 50% do espaço do recipiente é esvaziado;

- atmosfera de moagem: o maior efeito da atmosfera de moagem é a contaminação do pó. Entretanto, pós são moídos em recipientes que tenham sido evacuados ou preenchidos com um gás inerte (como argônio ou hélio) para prevenir a oxidação e/ou contaminação do pó. Normalmente a carga/descarga de pós do recipiente é realizada

dentro de um compartimento com atmosfera inerte controlada (SURYANARAYANA, 2001);

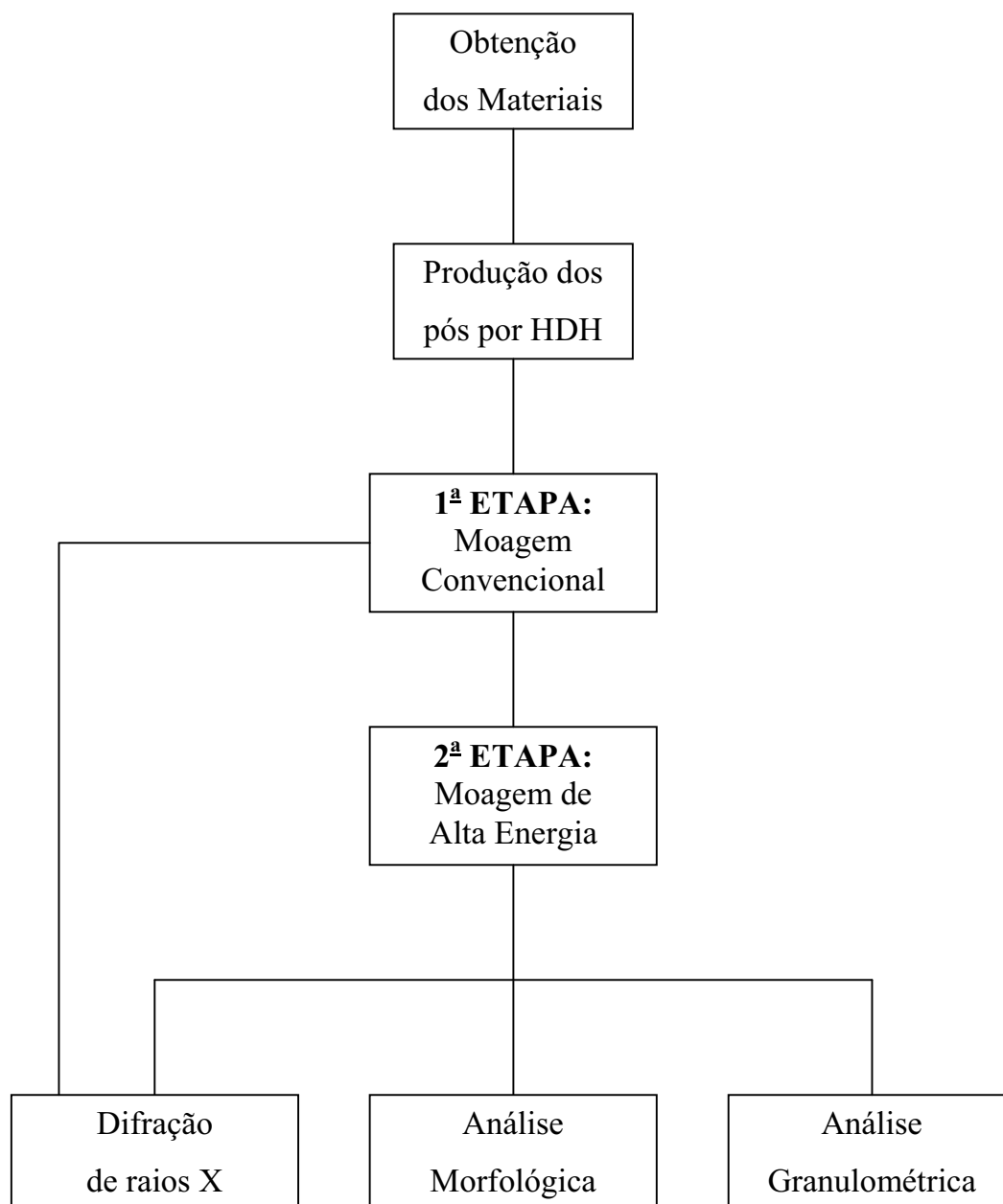
- agente de controle de processo (PCA – process control agent): partículas de pó soldadas a frio são obtidas, especialmente se elas são dúcteis, devido à deformação plástica severa experimentada durante a soldagem. Um agente de controle de processo (ácido bórico, ácido esteárico, hexano, metanol, etanol, etc.) também referido como lubrificante ou surfactante, é adicionado à mistura de pós durante a moagem para reduzir o efeito de soldagem a frio. Os PCAs podem ser sólidos, líquidos ou gases. Na maioria das vezes são componentes orgânicos que agem como agentes de superfície ativa. O PCA adsorve na superfície das partículas de pó e reduz a soldagem a frio entre as partículas de pó e desse modo inibe aglomeração, uma vez que diminui a tensão superficial do material sólido. Tem sido relatado que PCAs afetam a formação da fase final, mudando o nível de solubilidade sólida, modificando a extensão de formação vítrea, e alterando os níveis de contaminação. A natureza e a quantidade de PCA usado e o tipo de pó moído podem determinar o tamanho, configuração, e a pureza das partículas de pó no produto final. O uso de uma grande quantidade de PCA normalmente reduz o tamanho da partícula por 2-3 ordens de magnitude. Nota-se que uma distribuição homogênea de tamanho de partícula pode ser facilmente atingida quando o PCA está no estado líquido do que quando está no estado sólido. Entretanto, maiores reduções nos tamanhos de partículas ocorrem com PCAs sólidos (NIU, 1991);

- temperatura de moagem: desde que o processo de difusão esteja envolvido na formação de fases de ligas independente se a fase produto final é uma solução sólida, um intermetálico, uma nanoestrutura, ou uma fase amorfa, é esperado que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em qualquer sistema de liga. Investigações são empreendidas para se estudar o efeito da temperatura de moagem na variação dos níveis de solubilidade sólida, ou para determinar se uma estrutura com fase amorfa ou nanocristalina se forma em diferentes temperaturas (SURYANARAYANA, 2001).

Todas essas variáveis de processo não são completamente independentes. Por exemplo, o tempo de moagem ótimo depende do tipo de moinho, tamanho do meio de moagem, temperatura de moagem, razão bola-pó, etc.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Organograma



3.2 Obtenção dos materiais

Finos de esponja de titânio foram usados para produzir pós de titânio na Divisão de Materiais, do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial (AMR/IAE/CTA). A figura 19 mostra o aspecto dos finos de esponja de titânio.



Figura 19 - Aspecto dos finos de esponja de titânio utilizados para obtenção de pós.

O nióbio foi produzido e fornecido, em forma de cavacos, pelo Departamento de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR-EEL/USP).

3.3 Produção dos pós

Finos de esponja de titânio e cavacos de nióbio foram utilizados para a obtenção dos pós da liga Ti-35Nb. Esses finos foram previamente lavados com solvente orgânico (acetona) e, secos ao ar livre. Então, passaram por um processo de hidrogenação, que os tornou frágeis para facilitar a moagem e obtenção dos pós.

A hidrogenação do titânio foi realizada à temperatura de 383° C (onde ocorreu a máxima absorção de hidrogênio), durante 3 h, com pressão de 0,1 MPa.

A hidrogenação do nióbio realizou-se à temperatura de 800° C (onde ocorreu a máxima absorção de hidrogênio), também durante 3h.

Para essa etapa de hidrogenação, foi utilizado um forno com sistema de alto vácuo ($1,33 \times 10^{-5}$ Pa), marca Thermal Technolog Inc, modelo 1000-3060-FP 20, pertencente ao AMR/IAE/CTA, como é mostrado na figura 20.

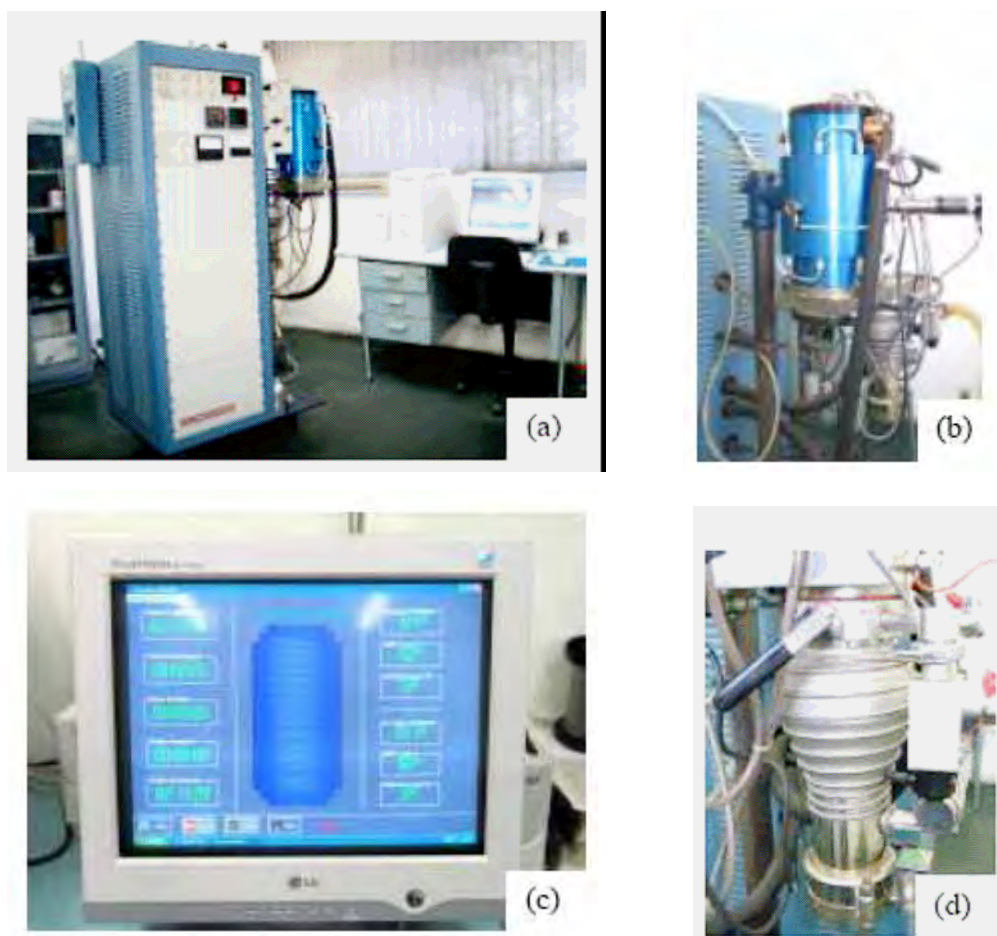


Figura 20 (a-d) - Fotografias. Forno utilizado para hidrogenação e sinterização: (a) vista geral, (b) forno e pirômetro óptico, (c) sistema de aquisição de dados e (d) sistema de vácuo (bomba difusora).

Com o objetivo de conseguir, como produto final, pós com estrutura nanométrica, o processo de moagem realizou-se em duas etapas:

- 1ª Etapa:

Na Divisão de Materiais do AMR/IAE/CTA, pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio foram produzidos pelo processo de moagem, utilizando-se o moinho de bolas horizontal mostrado na figura 21.

O titânio e o nióbio foram moídos separadamente num processo conhecido como moagem mecânica (Mechanical Milling), onde se processa materiais com composição uniforme (metais puros, intermetálicos, ou pós pré-ligados) e, portanto não ocorre a transferência de matéria de uma partícula para outra.

Os materiais foram submetidos a 36 h de moagem. Este tempo foi considerado ideal por Santos (2006) em um trabalho precedente e, por isso, adotado neste trabalho. De acordo com o volume do recipiente de moagem foi definida uma velocidade de moagem de 65 rpm, para um vaso com diâmetro interno de 14 cm e utilizando-se apenas bolas (esferas), com diâmetro médio de 2 cm, como meios de moagem. A moagem dos pós foi feita a seco.



Figura 21 – Moinho de bolas convencional utilizado para moagem dos hidretos de titânio e de nióbio.

A moagem dos materiais hidrogenados (fragilizados) foi feita após o resfriamento ao forno. Esta etapa foi feita em vácuo 0,133 Pa, à temperatura ambiente, para evitar oxidação.

- 2ª Etapa:

No Laboratório de Síntese de Materiais Refratários (LSMR), da UNIVAP, os pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio foram moídos juntos, na proporção 65Ti-35Nb em peso, num processo conhecido como ligação mecânica (Mechanical Alloying), onde ocorre a mistura dos pós (de diferentes metais ou ligas/componentes).

Primeiramente, efetuou-se a pesagem dos pós precursores na estequiometria da liga, em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo PB30021 com precisão de 0,001 g para uma carga total de 100 g. Foram utilizados dois recipientes de moagem com o mesmo tamanho, mas de diferentes materiais (aço inoxidável e nitreto de silício). Quantidades diferentes de esfera/pó foram definidas para cada recipiente. O volume interno dos recipientes (vasos) é de 225 ml. Também foram utilizados meios de moagem de diferentes materiais, em diferentes quantidades e com tamanhos diferentes:

- recipiente de aço inoxidável, com 18 esferas de aço inoxidável, sendo seus diâmetros médios de 19 mm;
- recipiente de nitreto de silício, com 49 esferas de nitreto de silício, sendo seus diâmetros médios de 11 mm.

Um moinho de bolas planetário de alta energia, marca FRITSCH, modelo P5, foi utilizado. A característica principal deste tipo de moinho (planetário) é a de trabalhar com velocidades maiores que as do moinho rotativo convencional, aumentando tanto a eficiência da moagem como à da mistura.

A velocidade de moagem foi de 300 rpm e depende do diâmetro interno dos vasos usados, da razão carga/pó e da composição do material que será moído. Para calcular a quantidade de material a ser moído, utilizou-se a razão BPR de 10:1. Uma vez verificada a quantidade de bolas para cada recipiente, com seu peso, determinou-se uma quantidade de pó dez vezes menor. Assim, para cada recipiente de moagem calculou-se a quantidade de pós de titânio e nióbio para a preparação da liga Ti-35Nb, em porcentagem em peso. Para o recipiente de nitreto de silício, a quantidade de pós

foi de 7,72 g. Já para o recipiente de aço inoxidável, a quantidade de pós foi de 40,05 g.

O tempo de moagem foi limitado até 60 min, com a finalidade de se evitar a decomposição dos hidretos, o que pode ocorrer em períodos de tempo maiores, tornando o produto final ainda mais reativo.

O recipiente do moinho foi hermeticamente fechado com pressão interna entre 2 mBar e 10 mBar, em atmosfera de argônio.

Todo o material foi manipulado dentro de uma câmara (glove box) com pressão interna entre 2 mBar e 10 mBar, em atmosfera inerte de argônio para evitar contaminação e/ou oxidação.

Esta precaução em relação à manipulação do material (pós) se faz necessária, uma vez que o pó de titânio é muito reativo e, em presença de ar (oxigênio), oferece um grau de periculosidade inerentemente associado à escala de dimensão atingida, podendo entrar em combustão.

As figuras 22 e 23 ilustram detalhes do moinho planetário utilizado para mistura e moagem dos pós, e da câmara (glove box).



Figura 22 – Fotografia. Vista geral do moinho planetário, marca FRITSCH modelo P5 utilizado para mistura e moagem dos pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, visando a preparação da liga Ti-35Nb.



Figura 23 – Fotografia. Vista geral da câmara de gás inerte (glove box) utilizada para a manipulação dos materiais.

3.4 Estudo sobre o tempo de moagem

Neste trabalho foi feito um estudo do efeito do tempo de moagem dos hidretos de Ti e Nb para posterior consolidação da liga Ti-35Nb nanoestruturada, buscando obter a distribuição granulométrica ideal, com uma porcentagem maior de partículas com tamanho nanométrico, visando estabelecer o tempo de moagem que determina a eficiência do processo. Amostras foram obtidas após moagem por 20 min, 40 min e 60 min. Foram então determinados o tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanhos utilizando o analisador de partículas CILAS. A morfologia das partículas, de hidreto de titânio e de hidreto de nióbio, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

3.5 Caracterização

3.5.1 Distribuição granulométrica

As análises de distribuição granulométrica dos pós, de hidreto de titânio e de hidreto de nióbio, moídos em diferentes tempos, foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares - IPEN/CNEN/SP, utilizando o equipamento CILAS (a laser), modelo 1064 Líquido (Faixa: 0.04 μm – 500.00 μm /classe 100). Para estas análises os pós foram diluídos em água destilada, utilizando como agente dispersante o pirofosfato de sódio.

3.5.2 Morfologia dos pós

Para definição do melhor tempo de moagem, considerou-se também a morfologia das partículas obtidas neste processo. O estudo da morfologia foi realizado utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca LEO, modelo 435 VPi, pertencente a Divisão de Materiais AMR/IAE/CTA. Para esta análise, os pós foram diluídos em água destilada e deionizada utilizando-se o agente dispersante DREWSPERSE B 180.

3.5.3 Análises por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas, nos hidretos de titânio e de nióbio, para identificação das fases presentes. A difração foi feita com a utilização do equipamento marca PHILIPS, modelo PW 1830, pertencente à AMR/IAE/CTA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises por difração de raios X dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2)

Nas figuras 24 e 25 são apresentados os difratogramas para os pós de hidretos de titânio e nióbio obtidos após hidrogenação, moagem por 36 h em um moinho horizontal convencional, e moagem de alta energia em um moinho planetário por 60 min, respectivamente. Os resultados indicaram apenas picos de hidretos destes metais, demonstrando a completa hidrogenação dos elementos de partida.

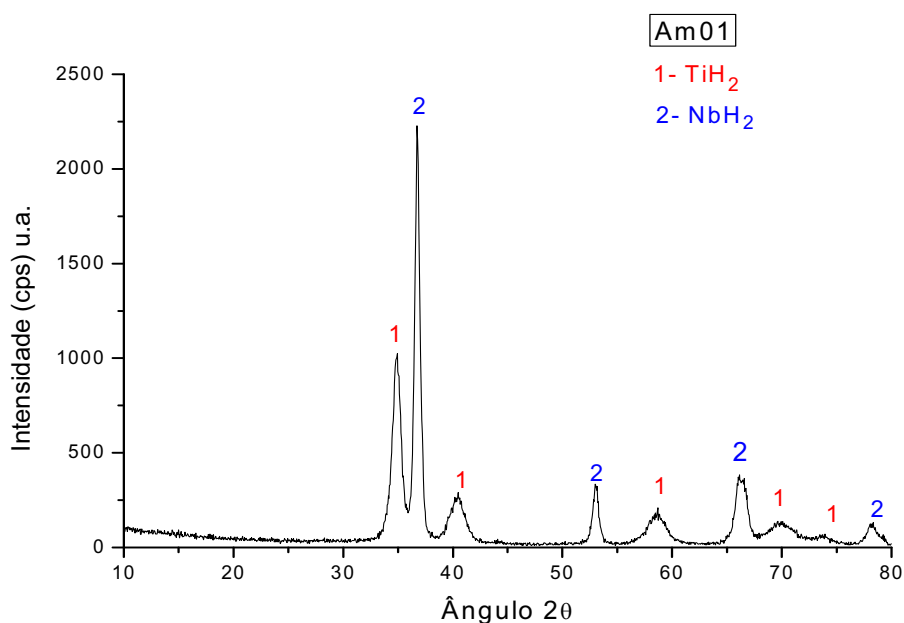


Figura 24 - Difratograma de raios X dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2), moídos por 60 min, em vaso de aço inoxidável.

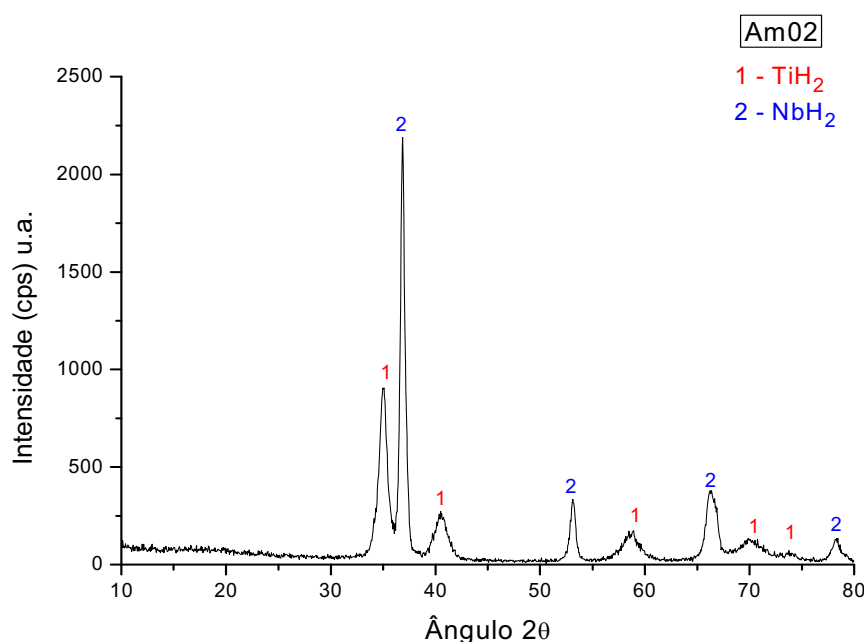


Figura 25 - Difratoograma de raios X dos pós de hidreto de titânio (TiH₂) e hidreto de nióbio (NbH₂), moídos por 60 min, em vaso de nitreto de silício (Si₃N₄).

Para melhor fundamentação e compreensão dos resultados obtidos pelo processo de moagem de alta energia quando comparado ao processo com uso de equipamentos convencionais, faz-se necessário mencionar os resultados conseguidos em um trabalho precedente (SANTOS, 2006), onde se abordou a obtenção da liga Ti-35Nb pelo processo de moagem, por até 36 h, utilizando um moinho horizontal convencional.

Nesse trabalho previamente realizado, foi concluído que o material obtido, após moagem convencional, permaneceu na forma de hidretos de titânio e de nióbio, e que os picos nos difratogramas correspondiam a essas fases, demonstrando a completa hidrogenação dos elementos, um dos objetivos atingidos e, portanto, a eficiência do processo e equipamentos utilizados (SANTOS, 2006).

Então, para realização do presente trabalho, foi seguido o mesmo roteiro de procedimentos feito por Santos (2006), isto é, hidrogenação e moagem convencional por 36 h. Em seguida, os pós foram submetidos ao processo de moagem de alta energia, com a finalidade de refiná-los ainda mais e obter um material com uma quantidade significativa de partículas predominantemente nanométricas.

Na literatura, há exemplos de sistemas para os quais o aumento no tempo de moagem de alta energia é citado como o fator responsável pelo aumento da

deformação mecânica que é gerada pelos meios de moagem. Isso causa um significativo decréscimo no tamanho das partículas dos pós que estão sendo moídos, tornando possível a obtenção de uma estrutura com partículas predominantemente nanométricas. Da análise dos difratogramas para esses sistemas, tal relação de correspondência pode ser interpretada pela redução na intensidade dos picos de difração, e à ampliação destes picos (EL-ESKANDARANY, 2001).

No presente trabalho, após a moagem de alta energia, para os pós de titânio e de nióbio, misturados na proporção 65Ti-35Nb, percebe-se que:

- os materiais obtidos dos dois recipientes (aço inoxidável e nitreto de silício), apresentam um comportamento semelhante, com uma diferente distribuição das posições (ângulos de difração) dos picos correspondentes aos pós de titânio e de nióbio, que nunca coincidem (não há superposição);

- se há separação entre estes picos correspondentes aos pós, de titânio e de nióbio, é possível inferir que não ocorreu ligação entre as partículas destes materiais, e não foi possível a obtenção de uma ligação química. Então, o material deve ter permanecido na forma de hidretos de titânio e de nióbio;

Dos resultados alcançados para o tempo de até 60 min de moagem, entende-se que o material permaneceu na forma de hidretos, podendo existir uma elevada quantidade de material não dissolvido.

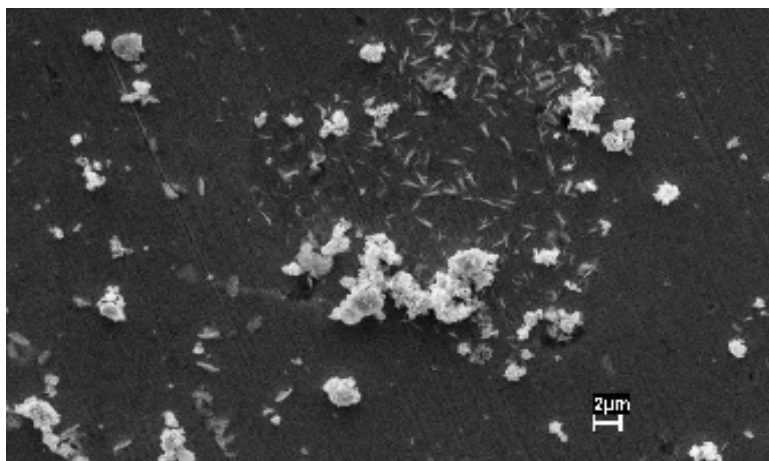
Assim, é possível inferir que o intervalo de tempo escolhido não foi suficiente para atingir a estrutura desejada. Mas, como o objetivo é preferencialmente a obtenção de uma estrutura com partículas predominantemente nanométricas, e uma liga titânio-nióbio mais homogênea, é imprescindível o uso de uma melhor distribuição de intervalos de tempo para moagem.

Entretanto, para obtenção de uma estrutura mais homogênea deve ocorrer redução das fases em forma de hidretos, porém com riscos de tornar os pós extremamente reativos.

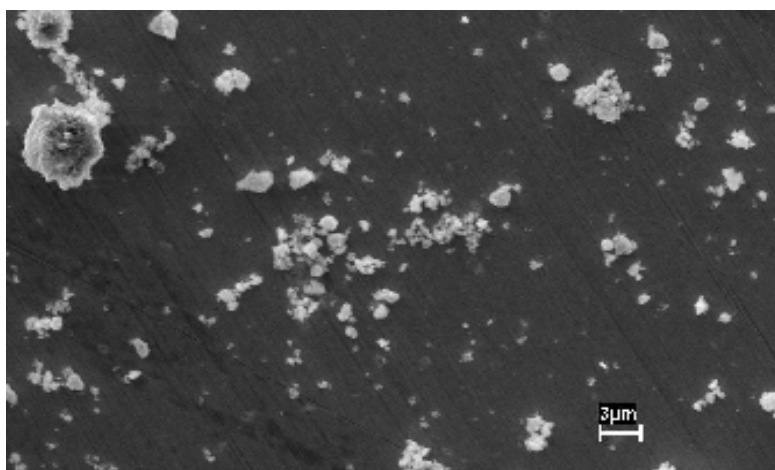
4.2 Análise morfológica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2)

Tempos de 20 min, 40 min e 60 min foram escolhidos para efeito comparativo da morfologia e dos tamanhos de partículas e distribuição dos tamanhos, com a finalidade de determinar a influência do tempo de moagem e a eficiência do processo.

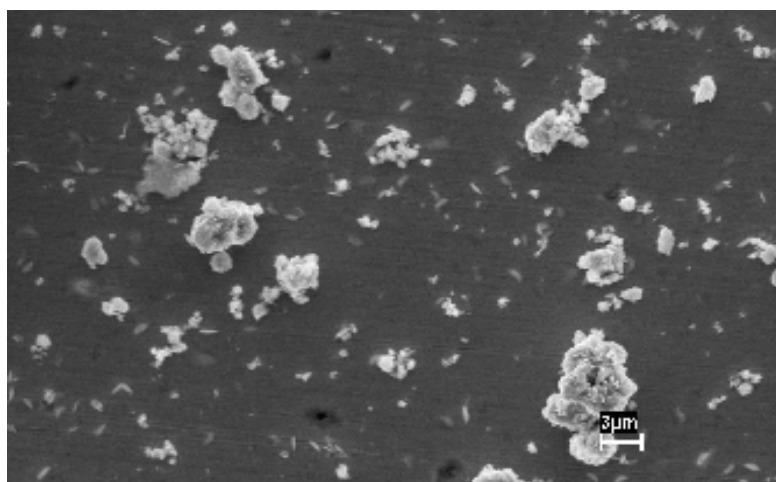
As figuras 26 e 27 mostram a morfologia das partículas dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2), obtidas após moagens para os diferentes tempos escolhidos, em vasos de aço inoxidável e nitreto de silício (Si_3N_4), respectivamente.



(a) 20 min. Ampliação 2000 x.



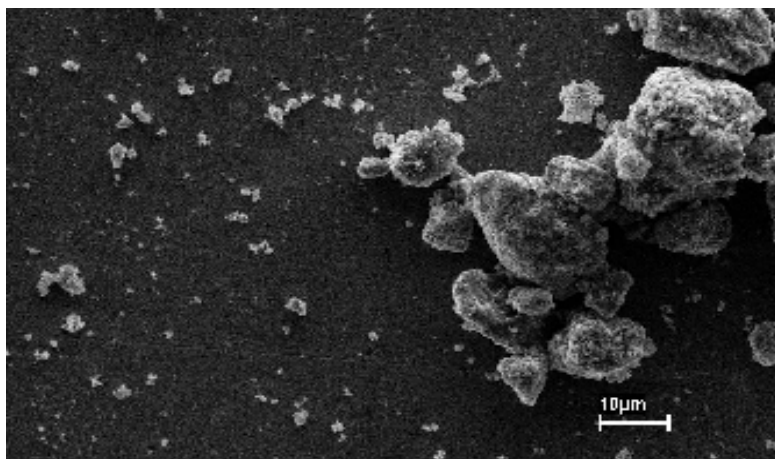
(b) 40 min. Ampliação 2000 x.



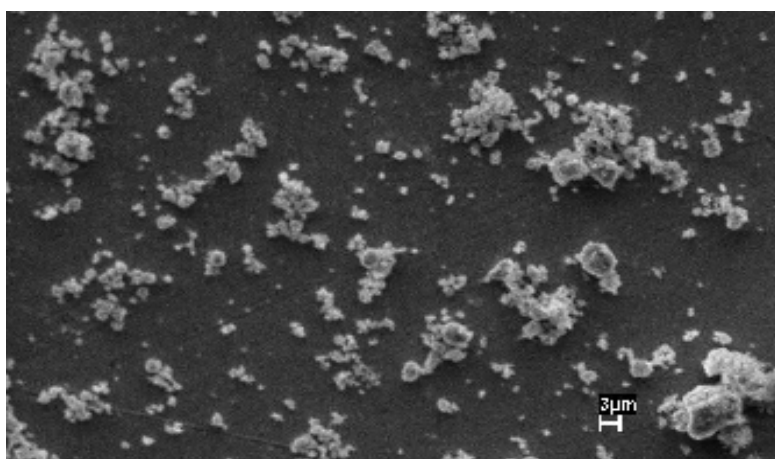
(c) 60 min. Ampliação 2000 x.

Figura 26 – Imagens (MEV) mostrando a morfologia dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de níbio (NbH_2), moídos por: (a) 20 min, (b) 40 min e (c) 60 min, utilizando-se um moinho de alta energia e recipiente de aço inoxidável.

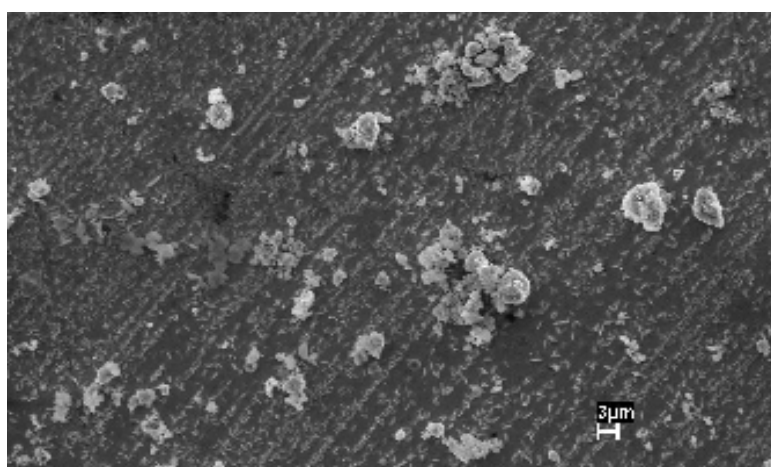
Das imagens obtidas por MEV, pode-se observar que amostras dos pós, moídos em vaso de aço inox, para tempo de 20 min, com ampliação de 2000 x, contêm partículas em forma de agulha (ou aciculares), o que indica que estas partículas foram bem quebradas durante o processo de moagem. Ainda assim, percebe-se também que a amostra, moída para o tempo de 20 min, possui partículas grandes ou aglomeradas. Já para o tempo de 40 min encontra-se uma melhor distribuição de partículas com tamanhos pequenos, médios e grandes. Com o aumento do tempo de moagem para 60 min, é possível perceber a existência de uma quantidade significativa de partículas grandes, o que permite inferir que com um aumento no tempo de moagem as partículas sofreram um processo de aglomeração, agregação, coalescimento ou caldeamento. Assim, é questionável se com um tempo maior de moagem estas partículas não poderiam sofrer um novo processo de deformação que as conduzisse a um novo estágio ou processo de fratura. Sendo difícil concluir que houve eficiência do processo de moagem, para os intervalos de tempo utilizados de 20 min, 40 min e 60 min os resultados sugerem que é possível o uso de intervalos de tempo menores e/ou maiores durante o processo.



(a) 20 min. Ampliação 1000 x



(b) 40 min. Ampliação 1000x.



(c) 60 min. Ampliação 1000 x.

Figura 27 – Imagens (MEV) mostrando a morfologia dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2), moídos por: (a) 20 min, (b) 40 min e (c) 60 min, utilizando-se um moinho de alta energia e recipiente de Si_3N_4 .

Quando o meio de moagem é nitreto de silício (Si_3N_4), ao analisar as imagens geradas por MEV, percebe-se para o tempo de 20 min a existência de partículas maiores ou aglomerados. Para 40 min nota-se uma melhor distribuição de partículas com tamanhos pequenos, médios e grandes. E para 60 min, é possível perceber a existência de uma quantidade significativa de partículas grandes ou aglomeradas. Então, novamente tem-se que avaliar a possibilidade de que, com um intervalo de tempo maior para a moagem, estas partículas sofram um processo de deformação que as conduza novamente a fratura, permitindo obter uma estrutura mais refinada, com uma fração maior de partículas ultrafinas/nanométricas do que estas estruturas devem possuir. Isso conduz, outra vez, à possibilidade de se trabalhar com intervalos de tempo menores e/ou maiores na tentativa de encontrar uma resposta a esse problema.

Sabe-se que meios de moagem de diferentes materiais e com diferentes tamanhos de bolas influem na eficiência do processo de moagem, sendo a constituição final do pó dependente do tamanho de bola e do meio de moagem usado. Condições de moagem com tamanhos de bolas pequenos, energias baixas e baixa razão bola-pó produzem uma ação friccional intensa, o que parece favorecer a formação de fase amorfa. No recipiente de Si_3N_4 as esferas possuem diâmetro médio de 11 mm, e são menores do que as esferas usadas no recipiente de aço inoxidável (diâmetro médio de 19 mm), mas a simples análise feita a partir da observação da morfologia e da distribuição de tamanhos destas partículas pelas imagens do MEV, não é suficiente para uma conclusão quantitativa sobre o tempo de moagem que determina a eficiência do processo. Portanto, isso conduz novamente à possibilidade de se usar uma melhor distribuição de intervalos de tempo, na procura da condição que melhor satisfaça a estas finalidades.

4.3 Análise granulométrica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2)

As Figuras 28 a 30 mostram, respectivamente, as curvas de distribuição granulométrica e os histogramas resultantes da análise das partículas obtidas com a utilização do equipamento CILAS (medidas por laser), para os pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por 20min, 40 min e 60 min, em recipiente de aço inoxidável.

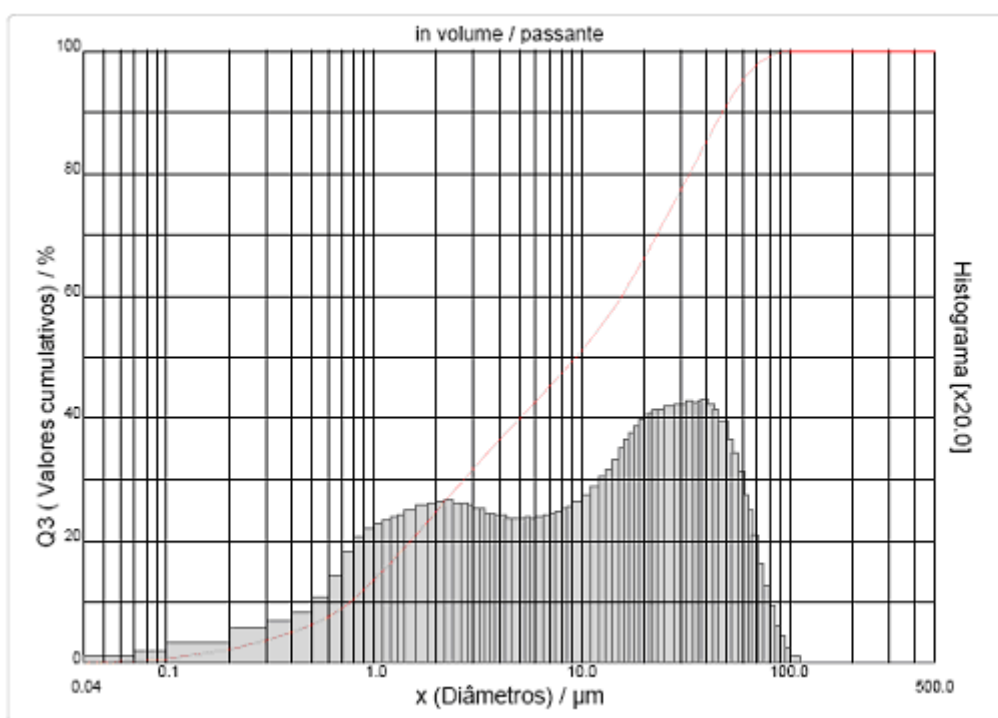


Figura 28 - Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min em vaso de aço inoxidável.

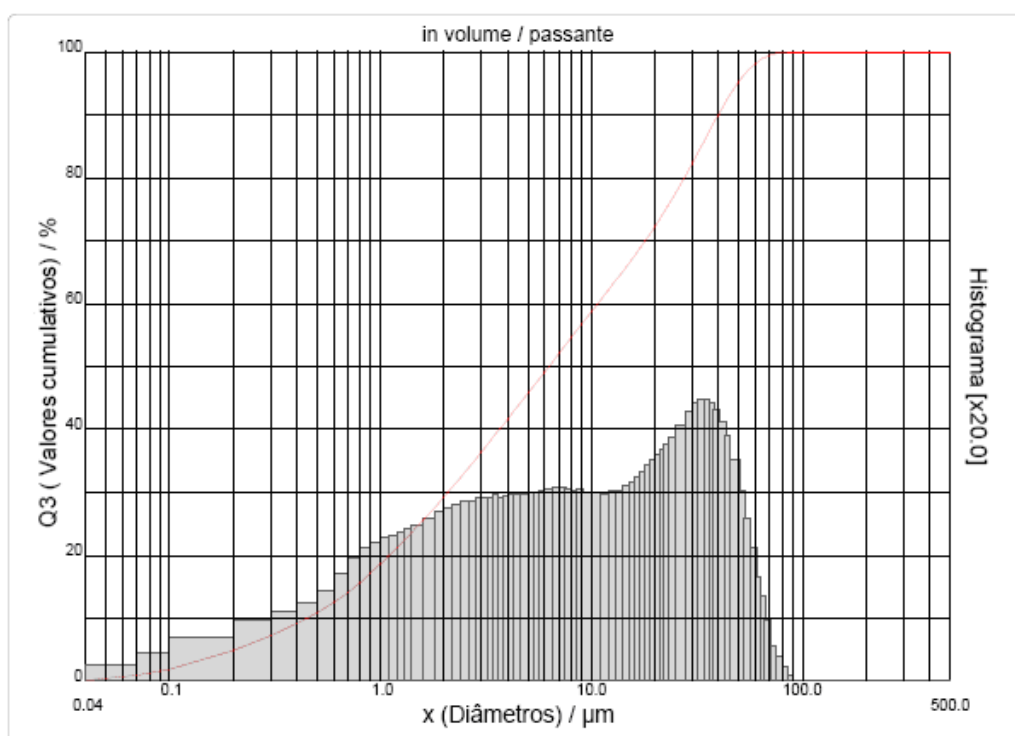


Figura 29 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moidas por 40 min em vaso de aço inoxidável.

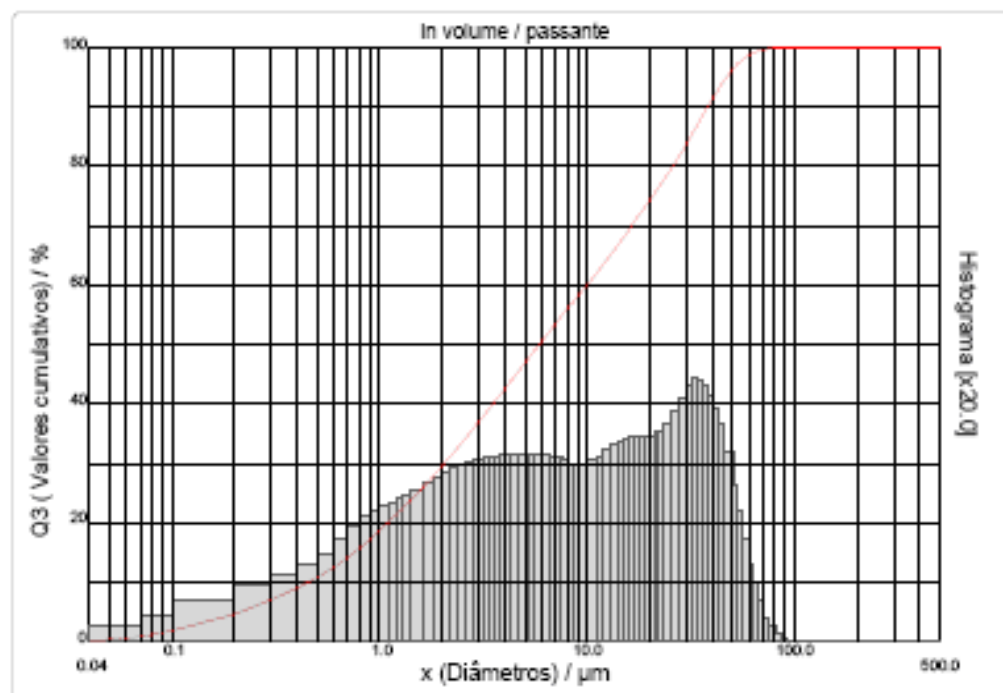


Figura 30 - Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moidas por 60 min em vaso de aço inoxidável.

Na tabela 2 são mostrados os valores dos diâmetros e a distribuição de tamanhos das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, para o recipiente de aço inoxidável, resultantes desta análise.

Tabela 2 – Diâmetros e distribuição de tamanhos de partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, em vaso de aço inoxidável.

Diâmetro (nm)	Amostra/Porcentagem (em nº de partículas)		
	20 min	40 min	60 min
40 – 70	2%	4%	4%
40 – 100	3%	5%	5%
40 – 200	4%	7%	7%
40 – 300	6%	9%	9%
40 – 400	7%	11%	11%
40 – 500	8%	13%	14%
40 – 600	12%	15%	16%
40 – 700	14%	17%	17%
40 – 800	18%	19%	20%
40 – 900	21%	21%	21%
40 – 1000	23%	23%	23%

Para melhor compreensão dos fenômenos (efeitos) envolvidos durante a realização do processo, foram introduzidos dois parâmetros relacionados:

1-) taxa de moagem (V_m), relacionada ao aumento na quantidade de partículas com menores tamanhos;

2-) taxa de coalescimento ou caldeamento (V_c), relacionada ao aumento na quantidade de partículas com maiores tamanhos ou aglomerados.

A análise dos dados da tabela 2 revela que há aproximadamente 2% do total de partículas com tamanhos de diâmetros entre 40 nm e 70 nm, para o tempo de moagem de 20 min. Para os tempos de 40 min e 60 min de moagem, esse valor é de aproximadamente 4%. Da comparação desses resultados, observa-se que a porcentagem de partículas dobrou ou houve um aumento de 100% na quantidade de partículas, com essa distribuição de diâmetros, para os tempos de 40 min e 60 min em relação à amostra para o tempo de 20 min.

Para valores cumulativos de tamanhos de diâmetros entre 40 nm e 100 nm, há 3% de partículas para a amostra de 20 min, e 5% do total de partículas para as amostras correspondentes aos tempos de 40 min e 60 min. Desses dados, verifica-se que, com o aumento do tempo de moagem, houve um aumento de 66% na quantidade de partículas, com esses diâmetros.

Esse efeito perdura, de forma ainda significativa, até partículas com valores cumulativos de tamanhos de diâmetro entre 40 nm e 500 nm, até onde ocorre uma diferença acima de 50% na quantidade de partículas, para amostras dos tempos de 40 min e 60 min em relação ao tempo de 20 min. Na figura 31, para 40 min a estrutura é mais refinada, ou possui uma melhor distribuição de diâmetros.

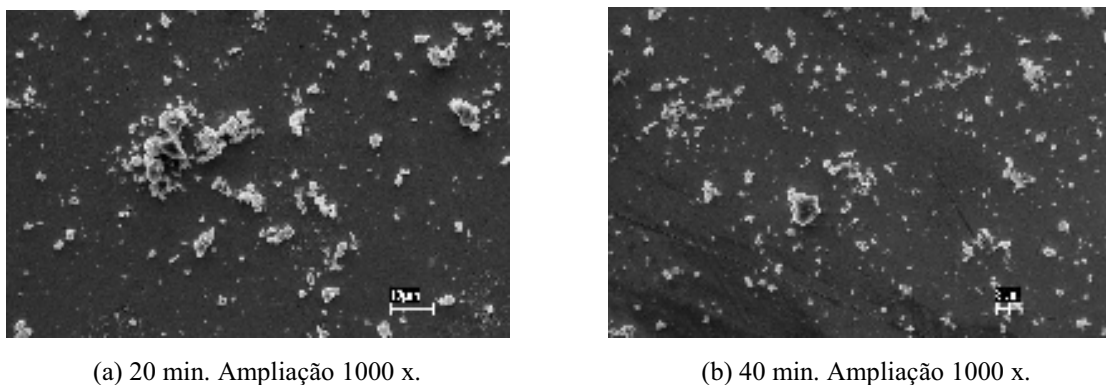


Figura 31 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e por 40 min.

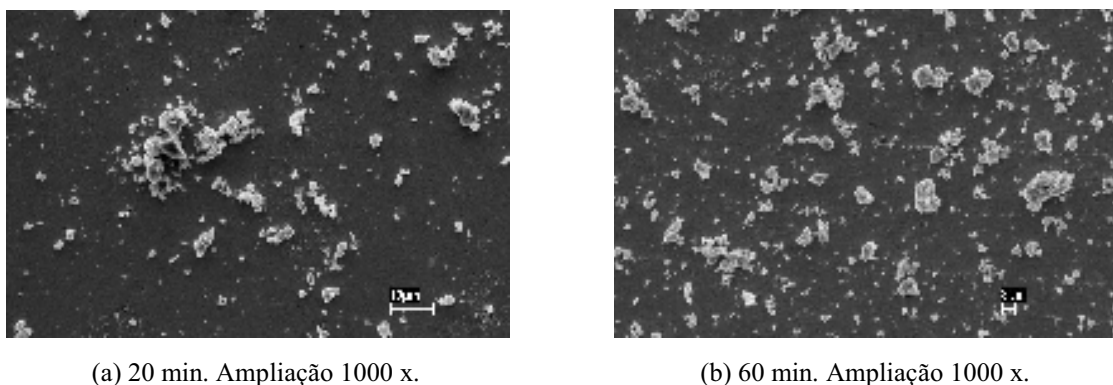
Tal efeito permanece de modo menos intenso, com uma diferença abaixo de 25% na quantidade de partículas, apresentando tendência a diminuir, para distribuições de diâmetros que variam entre 40 nm e 600 nm até 40 nm e 800 nm.

A partir do intervalo de distribuição entre 40 nm e 900 nm, não se observa nenhuma alteração nos valores cumulativos, indicando que os intervalos de tempo utilizados, durante o processo, não estão sendo adequados para a obtenção da estrutura desejada ou que o limite de cominuição de partículas foi atingido.

A distribuição cumulativa de diâmetros entre 40 nm e 1000 nm, apresentou uma estrutura com uma quantidade de 23% do total de partículas, independentemente dos tempos utilizados de 20 min, 40 min e 60 min.

Portanto, partículas menores, com diâmetros de até 500 nm foram mais reduzidas com o aumento do tempo de moagem, visto que houve um aumento da fração destas, entre 40 min e 60 min.

Para partículas maiores, com diâmetros acima de 500 nm, o aumento do tempo de moagem foi pouco relevante, permitindo inferir que estas sofreram um processo de coalescimento ou caldeamento, onde no final, há uma grande quantidade de partículas maiores ou aglomerados. A figura 32 mostra tal aspecto, onde a estrutura para 60 min apresenta uma quantidade maior de partículas grandes.



(a) 20 min. Ampliação 1000 x.

(b) 60 min. Ampliação 1000 x.

Figura 32 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e 60 min.

Então, para faixas de tamanhos de partículas entre 40nm e 700 nm, $V_m > V_c$, para tempo de moagem até 40 min, enquanto que para tempos de moagem entre 40 min e 60 min, há equilíbrio entre V_m e V_c .

Quando são consideradas partículas maiores (800 nm, 900 nm e 1000 nm) há equilíbrio entre V_m e V_c .

Portanto, para os intervalos de tempo utilizados, a quantidade de partículas, com uma estrutura predominantemente nanométrica, está muito abaixo da esperada. Desse modo, o tempo ótimo de moagem, onde o processo é mais eficiente, pode estar ocorrendo para intervalos de tempo menores e/ou maiores do que os utilizados.

As Figuras 33 a 35 mostram, respectivamente, as curvas de distribuição granulométrica e os histogramas resultantes da análise das partículas obtidas com a utilização do equipamento CILAS (medidas por laser), para os pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídos por 20min, 40 min e 60 min, em recipiente de nitreto de silício.

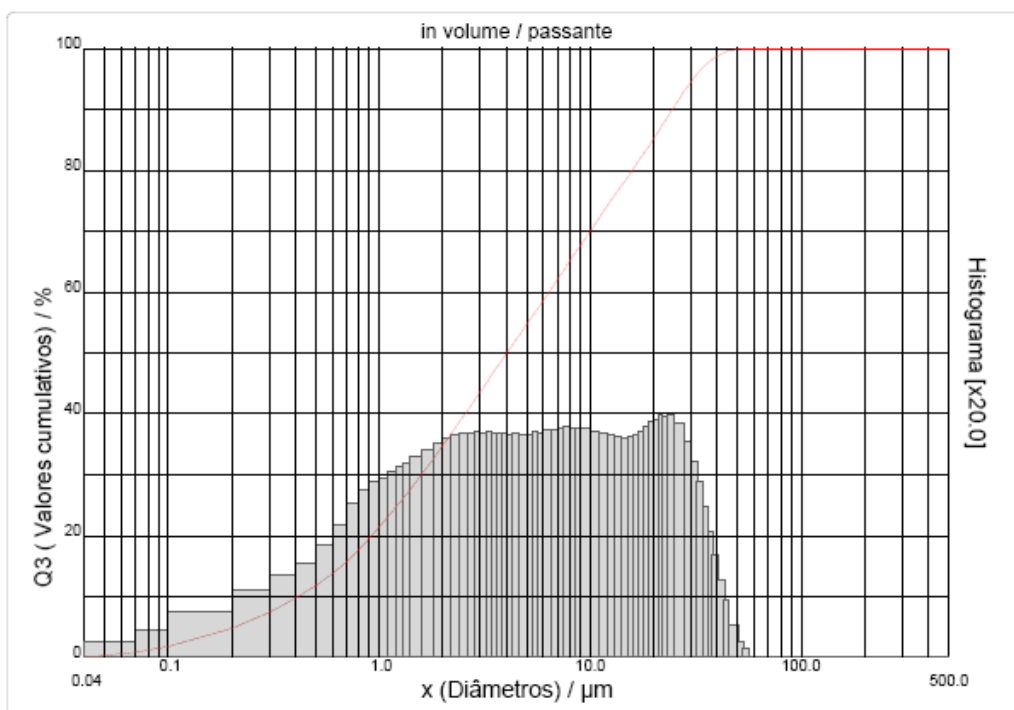


Figura 33 - Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min em vaso de nitreto de silício (Si_3N_4).

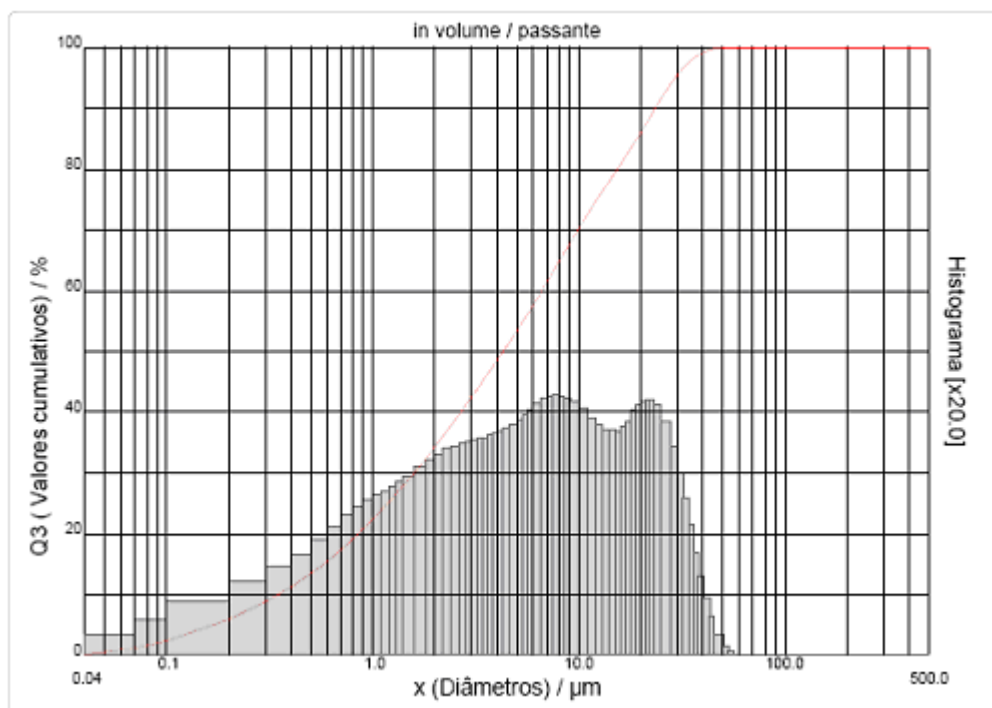


Figura 34 - Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 40 min em vaso de nitreto de silício (Si_3N_4).

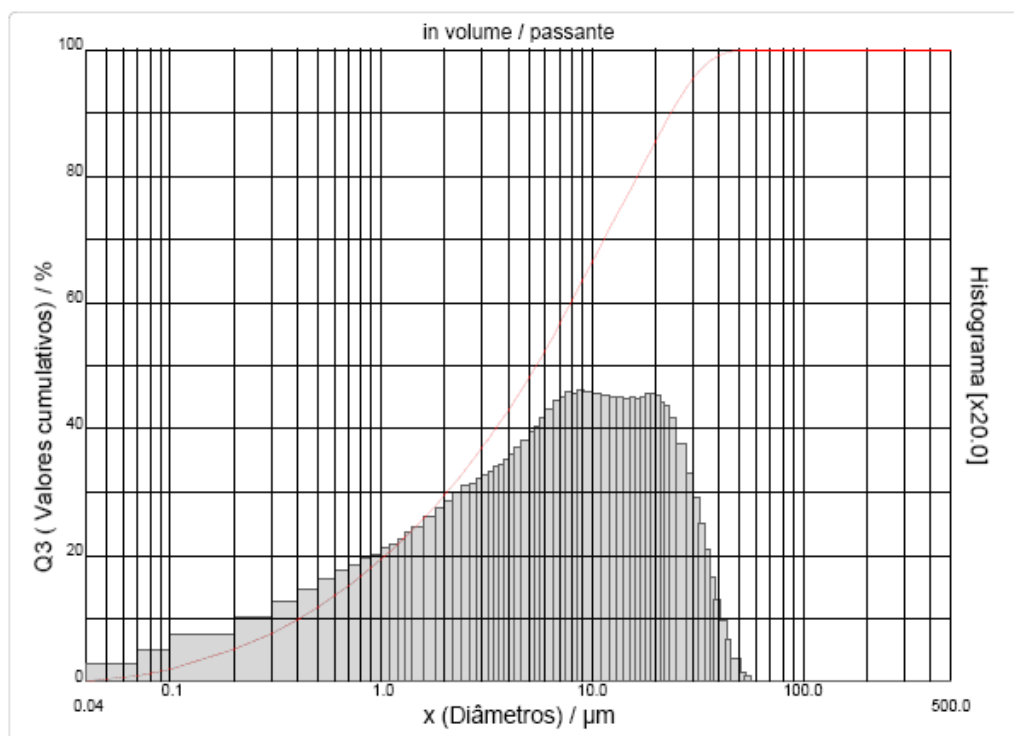


Figura 35 - Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 60 min, em vaso de nitreto de silício (Si_3N_4).

Na tabela 3 são mostrados os valores dos diâmetros e a distribuição de tamanhos das partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, para o recipiente de nitreto de silício, resultantes desta análise.

Tabela 3 – Diâmetros e distribuição de tamanhos de partículas de hidreto de titânio e hidreto de nióbio, moídas por 20 min, 40 min e 60 min, em vaso de nitreto de silício (Si_3N_4).

Diâmetro (nm)	Amostra/Porcentagem (em nº de partículas)		
	20 min	40 min	60 min
40 – 70	3%	4%	3%
40 – 100	5%	6%	5%
40 – 200	7%	8%	7%
40 – 300	11%	13%	11%
40 – 400	14%	15%	13%
40 – 500	16%	17%	15%
40 – 600	18%	19%	16%
40 – 700	22%	21%	17%
40 – 800	25%	24%	18%
40 – 900	27%	25%	19%
40 – 1000	29%	26%	20%

Da análise da tabela 3, percebe-se que há aproximadamente 3% do total de partículas com tamanhos de diâmetros entre 40 nm e 70 nm, para os tempos de moagem de 20 min e 60 min. Para o tempo de 40 min, esse valor é de aproximadamente 4%. Embora, a diferença entre esses valores pareça pequena, sua relevância é que a amostra para o tempo de 40 min apresentou uma estrutura com um aumento de 33% na quantidade de partículas em relação às amostras para os tempos de 20 min e 60 min.

Para valores cumulativos de tamanhos de diâmetros entre 40 nm e 100 nm, há aproximadamente 5% de partículas para as amostras de 20 min e 60 min, e 6% do total de partículas para a amostra correspondente ao tempo de 40 min. Desses dados, verifica-se que, com o aumento do tempo de moagem de 20 min para 40 min, houve um aumento de 20% na quantidade de partículas com esses tamanhos de diâmetros.

Esse efeito permanece, com uma diferença abaixo de 20% na quantidade de partículas, até valores cumulativos de diâmetros entre 40 nm e 600 nm. Então, para

40 min, a estrutura do material está mais refinada, com uma melhor distribuição de tamanhos, o que se pode observar na figura 36.

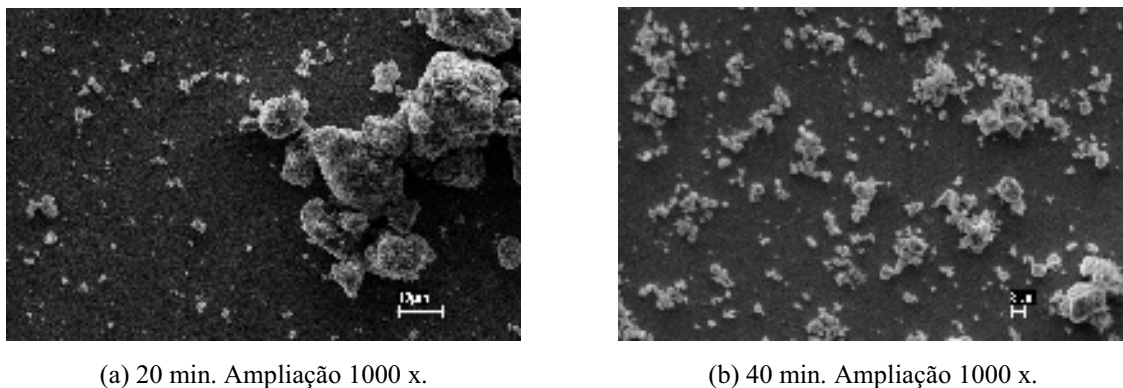


Figura 36 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e por 40 min.

Tal comportamento se modifica para partículas com distribuição de tamanhos entre 40 nm e 700 nm até 40 nm e 1000 nm, sendo que com um tempo menor de moagem, ou para 20 min, a estrutura do material encontra-se com uma quantidade (porcentagem) maior de partículas, para uma mesma distribuição de diâmetros.

Assim, para valores cumulativos de diâmetros entre 40 nm e 1000 nm, a amostra para o tempo de 20 min, apresentou um valor de 29% do total de partículas, uma quantidade superior à apresentada pelas amostras de 40 min e 60 min, cujos valores foram de 26% e 20%.

Então, partículas menores, com diâmetros de até 600 nm foram mais reduzidas durante o intervalo de tempo de 40 min de moagem, já que houve um aumento da fração destas.

Já para partículas maiores, com diâmetros acima de 600 nm, o aumento do tempo de moagem foi pouco relevante, sendo que estas podem ter sofrido um processo de coalescimento ou caldeamento, onde no final, há uma grande quantidade de partículas maiores ou aglomerados. Dessa forma, para 20 min de moagem, a estrutura está mais refinada, com uma melhor distribuição de diâmetros, do que entre 40 min e 60 min, o que pode ser observado na figura 37.

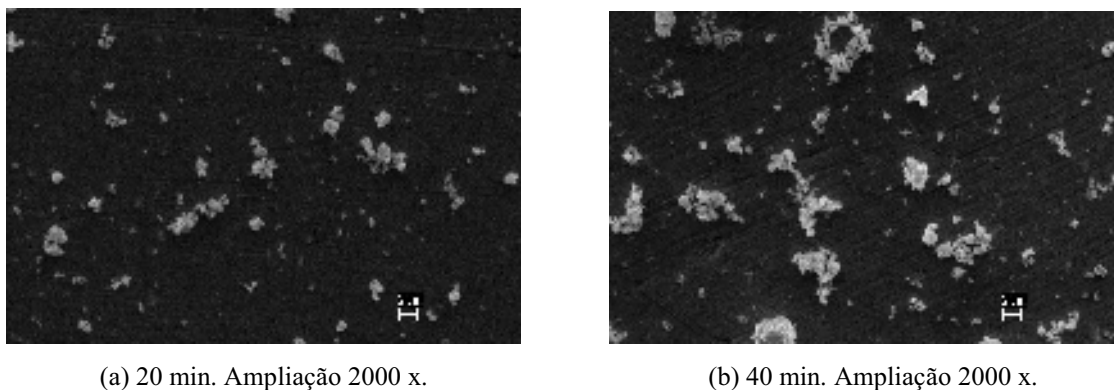


Figura 37 – Comparação da distribuição de tamanhos das partículas de TiH_2 e NbH_2 , moídas por 20 min e por 40 min.

Assim, para partículas com tamanhos entre 40 nm e 600 nm há equilíbrio entre V_m e V_c . Quando são incluídos tamanhos maiores parece que começa a predominar o mecanismo de coalescimento para os tempos de 40 min e 60 min de moagem.

Portanto, para os diferentes intervalos de tempo analisados, o material apresentou uma estrutura com uma porcentagem, de partículas predominantemente nanométricas, muito abaixo da esperada. Mas, observa-se que o material obtido do recipiente de nitreto de silício, após 20 min de moagem, apresentou uma maior quantidade de partículas com estrutura ultrafina/nanométrica, correspondente a 29% do total.

E, apesar dos dados das tabelas 2 e 3 apresentarem valores de tamanhos de partículas bem próximos, observou-se um comportamento diferente entre os materiais obtidos do recipiente de aço inoxidável e do recipiente de nitreto de silício.

Embora, todas as precauções para manipulação do material tenham sido utilizadas, o tempo de moagem de até 60 min foi escolhido porque se avaliou que seria suficiente para atingir uma estrutura, mais próxima da esperada, com uma quantidade significativa de partículas nanométricas, sem que houvesse a decomposição dos hidretos, evitando que o material oferecesse alto grau de periculosidade, como entrar em combustão em contato com o ar, à temperatura ambiente.

Como permanece o objetivo de conseguir uma estrutura com uma quantidade mais significativa, ou predominante de partículas nanométricas, para se obter uma liga de titânio-nióbio mais homogênea, com melhor densificação, é necessária uma melhor distribuição de intervalos de tempo, de moagem, com tempos menores e/ou maiores.

Entretanto, poderá ser obtido um material muito mais reativo, com uma menor presença ou quantidade das fases em forma de hidretos. E, embora, haja preocupação diante do grau de risco na forma de manipular estes pós, há também a possibilidade de se trabalhar em uma temperatura mais baixa e em um tempo menor, durante uma posterior etapa de sinterização.

A redução da temperatura e do tempo para sinterização pode inibir um indesejável crescimento de grão, que é um parâmetro microestrutural que está diretamente relacionado ao limite de resistência.

5 CONCLUSÃO

Pós de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2) foram obtidos após etapas de hidrogenação e moagem de alta energia por até 60 min, com estrutura ultrafina/nanométrica.

Os intervalos de tempo de 20 min, 40 min e 60 min utilizados, não foram suficientes para permitir uma avaliação conclusiva a respeito do efeito do tempo de moagem, que comprovasse a eficiência do processo, tendo em vista que para os diferentes intervalos de tempo escolhidos, o material apresentou uma estrutura com uma porcentagem de partículas nanométricas (menores que 100 nm) muito abaixo da esperada.

Da análise dos dados verifica-se que os valores da distribuição de tamanhos das partículas de pós, de hidreto de titânio (TiH_2) e hidreto de nióbio (NbH_2), obtidas em tempos de 20 min, 40 min e 60 min, para os recipientes de aço inoxidável e nitreto de silício (Si_3N_4), estão bem próximos. Sendo que para partículas com diâmetros que correspondem até 100 nm, os valores são de aproximadamente 5%.

Observou-se que o material obtido do recipiente de nitreto de silício, após 20 min de moagem, apresentou uma maior quantidade de partículas com estrutura ultrafina/nanométrica, aproximadamente 29%, com valores cumulativos de diâmetros entre 40 nm e 1000 nm.

Portanto, independentemente do tempo de moagem, há envolvimento simultâneo dos mecanismos de encruamento, quebra e coalescimento, que se superpõem ciclicamente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção da liga Ti-35Nb a partir da sinterização de pós ultrafinos/nanométricos, utilizando os pós de hidreto de titânio e hidreto de nióbio obtidos através da realização deste trabalho;
- Estudo do efeito do tempo e do meio de moagem de alta energia para obtenção de pós nanométricos de titânio e nióbio, utilizando uma melhor distribuição de intervalos de tempo, com tempos maiores dos que os utilizados no presente trabalho;
- Avaliação do comportamento mecânico da liga Ti-35Nb, utilizando pós com distribuição granulométrica de partículas predominantemente nanométricas.

REFERÊNCIAS

ABDOLI, H.; FARNOUSH, H.; SALAHI, E.; POURAZRANG, K. Study of the densification of a nanostructured composite powder part 1: Effect of compaction pressure and reinforcement addition. *Materials Science and Engineering A*, v.486, p.580-584, 2008.

ALEIXO, G.T.; AFONSO, C.R.M.; ARES, A.E.; CARAM, R. Efeito da taxa de resfriamento na microestrutura e estabilidade de fases de ligas Ti-Nb. In: 17^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu - Brasil.

ALMANAQUE CERÂMICO. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Kéromica, n.227, p. 111-112, jan./fev., 2001.

ALVES, O.L. Pesquisador: Nanotecnologia movimentará US\$ 1 trilhão. Site: notícias_Terra, maio, 2007. Disponível em: <http://noticias.terra.com.br/ciencia/interna>.

ANDERSEN, P.J.; ALBER, N.E.; THELLMANN, E.L. P/M Titanium Reduces Aerospace Components Costs. *Precision Metals*, n. 104, 1980.

ARUNACHALAN, V.S. Powder metallurgy of titanium, in titanium and titanium alloys In William, J.C.; Belov, A.F. *Titanium and titanium alloys*, v. 3, p. 34-38, 1982.

AZEVEDO, CRF; RODRIGUES, D; NETO F.B. Ti-Al-V powder metallurgy (P/M) route the Hydrogenation – Dehydrogenation (HDH) process. *Journal of Alloy and Compounds*, v. 353 (1-2), Apr, p. 217-227, 2003.

BIONDO, V. **Caracterização estrutural e magnética do sistema $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$ submetido à moagem de alta energia.** 2005. 141f. Dissertação (Mestre em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

BLACK, J. *Biological performance of materials-fundamentals of biocompatibility*, Marcell Dekker, Inc., 1992.

BLÁSQUEZ, J.S.; FRANCO, V.; CONDE, C.F.; CONDE, A. Nanocrystalline Fe-Nb-(B,Ge) alloys from ball milling: Microstructure, thermal stability and magnetic properties. *Intermetallics*, v.15, p. 1351-1360, June, 2007.

BOBROVÁ, E. Production and properties of titanium powders using HDH-method, *Powder Metallurgy*, v. 32, p. 57-65, 1994.

BOYER, R. R. Aerospace applications of beta titanium alloys, *Journal of Metals*, v.46, p. 20-23, 1994a.

BOYER, R. R. The international workshop on beta titanium alloys, *Journal of Metals*, v. 46, p. 2-3, 1994b.

BRAGA, N.A.; FERREIRA, N.G.; CAIRO, C.A.A. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. *Química Nova*, v.30, n.2, p.450-457, 2007.

BUNK, W. G. J. *Advanced aerospace materials*. Horst Buhl, p. 59-107, 1992.

CABRAL, A.J.O.; OGASAWARA, T.; TAVARES, L.M. Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE/UFRJ, 2001. Disponível em: www.materia.coppe.ufrj/sarra/artigos/artigo10094/index.html.

CAFÉ_ORBITAL. “A nanociência e a nanotecnologia: uma revolução em pequenos pacotes.” *Revista eletrônica*, 2004. Disponível em: www.on.br/revista_ed_anterior/janeiro_2004/conteudo/futuro/futuro.html

CALLISTER JR., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução*, Capítulo 2, *Estrutura Atômica e Interações*, 5 ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 589p, c 2002.

CHAVES, Alaor. *Nanociência e Nanotecnologia*. *Comciência*, revista, Labjor, SBPC, Nov, 2002. Disponível em: www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia.

CHIAVERINI, V. *Metalurgia do Pó – Técnicas e produtos*. ABM, 1992.

COHEM, J. The living host reactions to embedded foreign implants, *Biomaterials in Reconstructive Surgery*, Ed. Leonard R. Rubim, M.D., F.A.C.S., 1983.

CZYRSKA – FILEMONOWICZ, A; BUFFAT, PA; CZARNOWSKA, E; WIERZCHON, T Microstructure, Properties and Biocompatibility of the Nitrided Ti–6Al - 4 V Alloy for Medical Application. *Advanced Materials and Technologies, Materials Science Forum* v. 513, p. 15-24, 2006.

DAVIDSON, J.A., KOVACS P., Biocompatible Low modulus titanium alloy for medical implants, US Patent. 5.545.227, 1994.

DEER, W,A; HOWIE, R. A; ZUSSMAN, J. *Minerais Constituinte das Rochas*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1981.

DONACHIE, M. J. *Titanium a technical guide*, ASM, 1988.

DUVAIZEM, J.H.; SILVA, S.C.; BRESSIANI, A.H.; FARIA, R.N.; TAKIISHI, H. The effect of high energy milling on the microstructure and mechanical properties of a Ti-13Nb-13Zr alloy produced by powder metallurgy. In: 18^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

EL-ESKANDARANY, M.S. *Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials*. New York: Noyes Publication/William Andrew Publishing, 2001.

ESPEZUA, S.V.P., *Estudo das transformações de fases na liga Nb-Ti (50/50)*. 2002. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciência – area de Física) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

ESPOSITO, M.; COULTHARD, P.; THOMSEN, P.; WORTHINGTON, H.V. *Interventions for Replacing Missing Teeth - Different Types of Dental Implants*. *Cochrane Database of Systematic Reviews* (1). Art. N^o CD 003815, 2005.

EYLON, D. et al. *High temperature titanium alloys – A Review*, Titanium Development Association, 1985.

EYLON, D. et al. Issues in the development of beta titanium alloys. *Journal of Metals*, v. 46, p. 14-15, 1994.

FILHO, M.A. O estranho íntimo – Nanociência – Nanotecnologia – Nanotecnociência. *Jornal da UNICAMP*, edição temática n.402, p.24, 14 de junho a 02 de agosto, 2008.

FONSECA, M.R.M. *Química Integral*. São Paulo: FTD, 1993. 624p.

FRIEDMAN, G. I. The powder metallurgy of high strength Ti alloys. *Aerospace Powder Metallurgy*, v. 3, 1975.

FROES, F.H. et al. Developments in titanium powder metallurgy, *Journal of Metals*, v. 32, p.47-54, 1980.

FROES, F.H.; PICKENS, J.R. Powder metallurgy of light metals alloys for demanding applications, *Journal of Metals*, v. 36, p. 14-27, 1984.

GARCIA, E.S. Nanotecnologia: o importante é ser pequeno. *Jornal da Ciência*, 19 de fevereiro de 2008. Disponível em: www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=54341

GASPAR, A. *Física*. 1ed. São Paulo: Ática, 2003. 496p.

HENRIQUES, V.A.R.; et al. SEM Microstructural Study of the Ti-6%Al-7%Nb, Alloy Obtained by Powder Metallurgy, *Acta Microscopica*, v. 8A, p. 209-210, 1999a.

HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M. BELLINATI, C.E. Processo para a obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó, Patente PI 9906033-7, 1999b.

HENRIQUES, V.A.R.; BELLINATI, C.E.; SILVA, C.R.M. Production of Ti-6Al-7Nb alloy by powder metallurgy (P/M). *Journal of Materials Processing Technology*, v.5267, p.1-4, 2001a.

HENRIQUES, V.A.R; DA, SILVA, CRM. Production of Titanium Alloys for Medical Implants by Powder Metallurgy. *Advanced Powder Technology II - Key Engineering Materials*, v.189(1), p. 443-448, 2001b.

HENRIQUES, V.A.R.; CAIRO, C.A.A.; SILVA, C.R.M.; BRESCIANI, J.C. Microstructural evolution of Ti-13Nb-13Zr alloy during sintering. *Advanced Powder Technology - Material Science Forum*, v. 498-499, p. 40-48, 2005.

HSM Management, *O surpreendente mundo da nanotecnologia*, revista, edição n.51, julho/agosto, 2005.

IPEN/CNEN/SP. O mercado nacional de implantes está estimado em US\$ 65 milhões anuais. Parecer PG n. 2290/2005, processo n. 03P – 27274/2005. Disponível em: www.sg.unicamp.br/pautas/convenios/pauta203cepe_item63.pdf
www.institutoinovacao.com.br/downloads/richard_feynman.pdf

JALLOT, E. Correlation between hydroxyapatite osseointegration and young's modulus, *Medical Engineering & Physics*, v. 20, p. 697-701, 1998.

KHAN, M.A.; WILLIAMS, R.L.; WILLIAMS, D.F. The corrosion behavior of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions. *Biomaterials*, v. 20, n.7, p. 631-637, 1999.

KLIMOV, V.I.; IVANOV, S.A.; NANDA, J.; ACHERMANN, M.; BEZEL, I.; MCGUIRE, J.A.; PIRYATINSKI, A. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals. *Nature*, v.447, n.7143, p.353-506, 2007.

KURODA, D. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A*, v. 243, n. 1-2, p. 244-249, 1998.

LEMMERMAN, K.J.; LEMMERMAN, N.E. Osseo integrated Dental Implants in Private Practice: A Longterm Case Series Study. *Journal of Periodontology*, v. 76(2), p. 310-319, Nov, 2005.

LONG, M.; RACK, H. J. Titanium alloys in total joint replacement a materials science perspective, *Biomaterials*, v. 19, p.1621-1639, 1998.

MALLIK, R.K. Vacuum hot pressing of titanium alloy powders. *International Journal of Powder Metallurgy*, v. 10, n. 2, p. 115-129, 1974.

MALLIK, R.K. Progress in powder metallurgy, Ed. Smith, G.D., Metal Powder Industry Federation, 1975.

MAMALIS, A.G. Recent advances in nanotechnology. Journal of Materials Processing Technology, v.181, p.57-58, 2007.

MANSANO, A. Metalurgia do pó, 2008. Disponível em:
www.ebah.com.br/metalurgia-do-pó-pdf-a3827.html.

MCT - MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, Nanotecnologia: investimentos, resultados e demandas (PPA 2004-2007), dezembro, 2006.

MCT – MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, Plano de Ação 2007-2010: Ciência, Tecnologia e Inovação para o desenvolvimento nacional, 2007. Disponível em: www.mct.gov.br;
www.desenvolvimento.gov.br/pdp/arquivos/destswf1224095287.ppt;
<http://nanotecnologia.incubadora.fapesp.br/portal/Members/belveloso/entrevista>.

MEI, P. R.; SILVA, A. L. C. Aços e ligas especiais, 2a ed, Eletrometal S.A, 1988.

MENDES, A.S. Nanotecnologia: Brasil investiu R\$ 150 milhões em cinco anos. Site: notícias_Terra, maio, 2007. Disponível em:
<http://noticias.terra.com.br/ciencia/interna>.

MITIKOV, M.; BOZIC, D. Hydride-dehydride conversion of Ti6Al4V to powder form, Materials Characterization, v. 37, p. 53-60, 1996.

MORO, N. Processos de fabricação – Metalurgia do pó e o futuro da indústria. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: www.norbertocefetsc.pro.br

MURRAY J. L. Niobium-Titanium System. In: Phase Diagram of Binary Titanium Alloys, ASM, 1987. p. 188-94.

NAG, S.; BANERTEE, R.; STECHSCULTE, J.; FRASER, N.L. Composition of Microstructural Evolution During Sintering in Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15MO Biocompatible Alloy. *Journal of Materials Science Material in Medicine*, v. 16 (7), Jul, p. 679-685, 2005.

NAGESH, C.R.V.S.; RAO, C.S.; BALLAL, N.B.; RAO, P.K. Mechanism of Titanium sponge formation in the Kroll Reduction Reactor. *Metallurgical and Materials Transaction B*, v. 35(1), Feb., p. 65-74, 2004.

NALWA, H.S. *Nanostructured Materials and Nanotechnology*. San Diego: Academic Press, c2002. 834p.

NIU, XP, PhD Thesis, Katholieke University, Leuven, Belgium, 1991.

NOMURA, N.; KOHAMA, T.; OH, I.H.; HANADA, S.; CHIBA, A.; KANENIRA, M.; SASAKI, K. Mechanical Properties of Porous Ti - 15 Mo - 52 r - 3 Al Compacts Prepared by Powder Sintering. *Materials Science and Engineering C – Bio-mimetic and Supra-molecular Systems*, v. 25(3), May, p. 330-335, 2005.

NOURI, A.; CHEN, X.; LI, Y.; YAMADA, Y.; HODGSON, P.D.; WEN, C. Synthesis of Ti-Sn-Nb alloy by powder metallurgy. *Materials Science and Engineering A*, v. xxx, p. xxx-xxx, 2007.

OKAZAKI, Y.; ITO, A.; ITO, Y.; TATEISH, T. Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants, *Transactions of Japan Institute of Metals- Trans-JIM*, v. 34, n. 12, p. 1217-1222, 1993.

OKAZAKI, Y; NISHIMURA, E Effect of Metal Released from Ti - Alloy Wear Powder on Cell Viability. *Materials Transactions Jim*, v.41(9), Sep, p. 1247-1255, 2000.

OLIVEIRA, V.M., *Liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta: microestrutura e propriedades mecânicas e de corrosão*. 2004. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

OLIVEIRA, V.M.; ROLLO, J.M.D.A.; LORENZO, P.L.D.; OLIVEIRA, M.A.A.M.; TENÓRIO, E. Liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr: influência do ciclo térmico sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas. In: 18^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2008, Porto de Galinhas – Brasil.

PADILHA, A.F. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. São Paulo: Hemus, c2007. 349p.

QAZI, J.I.; RACK, H.J. Metastable beta titanium alloy for orthopedic applications. *Advanced Engineering Materials*, v. 7(11), Nov., p. 993-998, 2005.

RAMOS, B.G.Z.; PASA, T.B.C. O desenvolvimento da nanotecnologia: cenário mundial e nacional de investimentos. *Revista Brasileira de Farmácia*, v.89(2), p.95-101, 2008.

ROSA, S.; VIVANCO, M.J.F.; BERTALOZZI, R. Estudo preliminar da formação da camada passiva da liga Ti-6%Al-7%Nb em solução de NaCl, *Anais do XII CBECIMAT*, v.2, p. 668-671, 1996.

ROVER, C.F.S.; GUIMARÃES, P.R.; FERRANTE M. A redução do TiCl₄ pelo Mg na obtenção de esponja de titânio na usina piloto do CTA, *Metalurgia*, v. 27, n. 158, p. 11-18, 1971a.

ROVER, C.F.S.; GUIMARÃES, P.R.; FERRANTE M. Novo equipamento de redução e destilação a vácuo na produção de esponja de titânio, *Metalurgia*, v. 27, n. 169, p. 905-911, 1971b.

SANDIM, N.R.Z.; NUNES, C.A.; ROMOS, A.S. Sintering of P/M Nb-Ti B2 Alloys. *Advanced Powder Technology III; Materials Science Forum*, v. 416, p. 251-256, 2003.

SANTOS, D.R., **Obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**. 2006. 155f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

SANTOS, D.R; PEREIRA, M.S; CAIRO, C.A.A; GRAÇA, M.L.A; HENRIQUES, V.A.R. Isochronal sintering of the blended elemental Ti-35Nb alloy, *Materials Science and Engineering A* v.472, p.193-197, 2008.

SCALES, J. T. Black staining around titanium alloys prostheses - an orthopedic enigma, *The Journal of Bone and Joint Surgery*, v. 73, p. 534, 1991.

SCATTERGOOD, R.O.; KOCH, C.C.; MURTY, K.L.; BRENNER, D. Strengthening mechanisms in nanocrystalline alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.493, p.3-11, 2008.

SCHNEIDER, S. C., Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial, (Tese de Doutorado), IPEN/CNEN/SP, 2001.

SCHNEIDER, S; SCHNEIDER, S.G.; RODRIGUES, S; PIRES, C.Z. Estudo comparativo das propriedades mecânicas de ligas Ti-XNb-13Zr. In: 17^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu - Brasil.

SEAH, K. H. W.; THAMPURAN, R.; TEOH, S. H. The influence of pore morphology on corrosion, *Corrosion Science*, v. 40, p. 547-556, 1998.

SEMLITSH, M.F.; et al. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6%Al-7%Nb Alloy, *Biomaterials*, v. 13, n. 11, p. 781-788, 1992.

SHEN, T.D.; ZHANG, J.; ZHAO, Y. What is the theoretical density of a nanocrystalline material? *Acta Materialia*, v.56, p.3663-3671, 2008.

SIMBI, D. J.; SCULLY, J.C. The effect of residual interstitial elements and iron on mechanical properties of commercially pure titanium, *Material Letters*, v. 26, p. 35-39, 1996.

SIQUEIRA, RP; SANDIM, MRZ; HENRIQUES, VAR; LINS, J FC Microstructural Evolution During Sintering of the P/M Blended Elemental Ti - 5Al - 2,5 Fe Alloy. **Advanced Powder Technology - Materials Science Forum**, v. 498-499, p. 55-60, 2005.

SOARES, G.A., Seleção de Biomateriais, Notas de Aula, 2002. Disponível em: <http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2002/cursos/NotasAula/biomateriais.pdf>.

SOARES, G.A., Biomateriais. FÓRUM DE BIOTECNOLOGIA BIOMATERIAIS. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM/COPPE/UFRJ, 2005, Rio de Janeiro – Brasil.

SONG, Y; et al. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys, *Materials Science & Engineering - A - Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, v. 260, n. 1-2, p.269-274, 1999.

SPRIANO, S; BRONZONI, M; VERNE, E; MAINA, G; BERGO, V; WINDLER, M Characterization of surface Modified Ti – 6Al - 7Nb Alloy. **Journal of Material Science - Material in Medicine**, v.16/45, Apr, p. 301-312, 2005.

STANFORD, T.S. The analysis of titanium and its alloys. Imperial Chemical Industries Limited, 1956.

STEPHEN, S. J.; FROES, F. H. Titanium metallurgy and applications, *Light Metal Age*, v. 46, n. 11, p. 5-12, 1988.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v.46, p.1-184, 2001.

TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. Sinterização a vácuo da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.23, n. 2, p.68-72, 2004.

TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A.; BOTTINO, M.C. Ensaio de citotoxicidade e influência do tratamento de solubilização na microestrutura da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta para potenciais aplicações ortopédicas. *Revista Matéria*, v.12, n.1, p.120-127, 2007.

TEIXEIRA, A.P.G.C. **A técnica de Microscopia de Força Atômica na caracterização topográfica de superfícies**. 2003. Monografia de Qualificação (Mestrado em Física) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2003.

TOMA, H. E. A nanotecnologia das moléculas. Química Nova na Escola, n. 21, maio, 2005. Disponível em: www.educacao.sp.gov.br.

TRELEWICZ, J.R.; SCHUH, C.A. The Hall-Petch breakdown in nanocrystalline metals: A crossover to glass-like deformation. Acta Materialia, v.55, p.5948-5958, 2007.

TREVIZAN, J.D.P., **Análise estereográfica de implantes de quadril recobertos por plasma spray**. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

VOGT, C. Admirável Nano-Mundo-Novo, Comciência, revista, Labjor, SBPC, Nov, 2002. Disponível em: www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano10.html.

WANG, K. The use of titanium for medical applications in the USA. Material Science and Engineering, v. A213, p .134-137, 1996.

WELLS, M.G.H.; DOWDING, R.J.; CHEN, E. U.S. Army interests in powder metallurgy, NASA report, 1988.

ZIMMER, C.G.; STROHAECKER, R.; STROHAECKER, T. Análise de Material de Prótese de Joelho Explantada. In: 17^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu - Brasil.