

DALCY ROBERTO DOS SANTOS

**OBTENÇÃO DA LIGA Ti-35Nb POR METALURGIA DO PÓ PARA
UTILIZAÇÃO EM PRÓTESES ORTOPÉDICAS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
de Guaratinguetá da Universidade Estadual
Paulista, para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Alves Cairo

Guaratinguetá – SP
2006

DADOS CURRICULARES

DALCY ROBERTO DOS SANTOS

NASCIMENTO	10/08/52
FILIAÇÃO	Silvio Mancilha dos Santos Dirce de Andrade Vilela dos Santos
1973/1977	Curso de Graduação em Engenharia Mecânica UNITAU – Universidade de Taubaté
1999/2001	Curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica, nível Mestrado. Universidade Estadual Paulista – UNESP Campus de Guaratinguetá

DEDICATÓRIA

Dedico todo o esforço deste trabalho ao meu pai Sílvio, minha mãe Dirce, meus irmãos e principalmente à minha esposa Regina Mancilha e meus filhos Ricardo, Regiane e a minha filha de criação Marta, pelo apoio, paciência, compreensão e incentivo demonstrados durante o desenvolvimento do mesmo, os quais foram de vital importância para que fosse possível concluí-lo.

E acima de tudo, a Deus que sempre me iluminou em todos os dias da minha vida.

AGRADECIMENTOS

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 do presente trabalho. Agradecimento especial ao Pesquisador e amigo Dr. Pedro Paulo de Campos, chefe da Divisão de Materiais, AMR, pelo apoio e incentivo ao longo das etapas deste trabalho.

- à Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Guaratinguetá, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais.
- ao Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira pela orientação, pelo apoio e incentivo ao longo deste trabalho viabilizando sua realização;
- ao Dr. Carlos Alberto Alves Cairo pela co-orientação, acompanhamento e incentivo em toda esta jornada;
- ao Dr. Vinícius André Rodrigues Henriques, pelo apoio e incentivo e especial dedicação em todas as etapas deste trabalho;
- ao Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (DEMAR – FAENQUIL/USP), pelo apoio técnico na disponibilização de material e serviço em fase importante deste trabalho. Agradecimento especial para o Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barbosa, chefe de departamento e para a Profa. Dra. Rosa Ana Conte;
- ao Dr. Tomaz Manabu Hashimoto pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho;
- a FAUTEC, Ferramentaria, Automação e Usinagem na pessoa do Sr. Genésio Duarte e Victor pela usinagem dos corpos-de-prova;

- a Msc. Elizabeth Godoy César Salgado e o Eng. Rogério Duque Gonçalves, pelo apoio na área de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- aos Drs. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo, Olivério Moreira de Macedo Silva, Francisco Piorino Neto e Mário Lima de Alencastro Graça pela amizade e incentivo para a realização deste trabalho;
- ao Dr. Rodolfo de Queiroz Padilha pelo apoio nos ensaios mecânicos;
- aos técnicos Júlio César dos Santos, Rui de Araújo e Roseli de Fátima Cardoso pela realização de análises químicas do material;
- aos técnicos Claudemir Patuci e João Batista Rodrigues pelo apoio nos exames metalográficos;
- ao fotógrafo Jefferson Rodrigues Tavares pela sua dedicação na elaboração das fotografias, edição de imagens e digitação.

SANTOS, Dalcy Roberto. **Obtenção de liga Ti-35Nb por metalurgia do pó para utilização em próteses ortopédicas**, 2006. 155p. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

RESUMO

A liga Ti-35Nb é uma liga da classe beta que apresenta baixo módulo de elasticidade e uma composição química adequada para a utilização em implantes. Essa liga é composta apenas por elementos considerados biocompatíveis e apresenta módulo de elasticidade mais próximo aos dos tecidos ósseos do que as ligas convencionalmente utilizadas. O nióbio é um importante estabilizador da fase β e quando presente em um teor entre 35 a 50% produz uma composição de baixo módulo quando ligado ao titânio. A liga Ti-35Nb foi obtida por metalurgia do pó utilizando a mistura dos pós elementares na forma de hidretos de titânio e nióbio, obtidos por hidrogenação e moídos por 12 e 36 horas. A mistura elementar da liga Ti-35Nb foi compactada por prensagem uniaxial e isostática a frio, com subsequente densificação por sinterização entre 700 e 1500° C.

A evolução microestrutural na sinterização mostrou que a estabilização da fase ocorre pela difusão do nióbio na estrutura do titânio e a 1500° C a liga é composta de uma estrutura com predominância de fase β e pouca fase α , com 97,5% da densidade teórica. As propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de flexão apresentaram módulo elástico de 78,5 GPa e e tensão de ruptura máxima de 818,8 MPa. Para o ensaio de tração os resultados foram de 80,7 GPa, para o módulo elástico e 600,0 MPa para a tensão de ruptura máxima. A dureza avaliada por indentação Vickers alcançou 394,8 Hv.

PALAVRAS-CHAVE: metalurgia do pó, sinterização, liga Ti-35Nb, microestrutura, propriedades mecânicas.

SANTOS, Dalcy Roberto. **Development of the Ti-35Nb alloy through powder metallurgy for orthopedics prosthesis applications**, 2006. 155p. Tese (Doutorado em Engenharia mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

ABSTRACT

Ti-35Nb is classified as a β titanium alloy and is believed to identify an optimal low modulus and chemical composition for implant applications, with high strength and biocompatibility. Implants of this alloy have a modulus of elasticity closer to that of bone than other typically-used metal alloys and do not include any elements which have been shown or suggest as having short term potential adverse effect. Niobium is an important β -phase stabilizer and when present in preferred quantities of from about 35-50% produces a low modulus composition when alloyed with titanium. The Ti-35Nb alloy was produced by powder metallurgy through a mixture of hydride elementary powders (Titanium and Niobium) milled for 12 and 36 hours. Samples were produced from that mixture followed by uniaxial and cold isostatic pressing with subsequent densification by isochronal sintering between 700 up to 1500° C, in vacuum.

The microstructural evolution on sintering showed that niobium particles play an important role on phase stabilization by its diffusion through Titanium structure, The alloy, produced at 1500° C, presents 97,5 % of the theoretical density and shows a little amount of α -phase with a predominance of β -phase. The mechanical properties were evaluated by flexural and tensile tests. Through flexural test was obtained a elastic modulus of 78,5 GPa and a rupture stress of 818,8 MPa.. The results from tensile test were 80,7 GPa for elastic modulus and 600,0 MPa for rupture stress. The Vickers indentation micro hardness reach 394,8 Hv.

KEYWORDS: powder metallurgy, sintering, Ti-35Nb alloy, microstructure, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- Estrutura cristalina e transformações de fase do titânio puro.....	31
FIGURA 2	- Exemplos de aplicações do titânio em implantes dentários (a) e coxo-femurais (b).....	33
FIGURA 3	- Diagramas de fase binários das ligas de titânio. (a) elementos neutros, (b) elementos alfaagênicos , (c) elementos β -isomorfos, (d) elementos β -eutetóides.....	34
FIGURA 4	- Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio.....	36
FIGURA 5	- Efeito do teor de trabalho a frio (a) e tamanho de grão (b) nas propriedades mecânicas do titânio.....	41
FIGURA 6	- Exemplos da utilização de próteses no corpo humano.....	43
FIGURA 7	- Representação esquemática da operação de compactação uniaxial.....	51
FIGURA 8	- Representação esquemática da prensagem isostática.....	52
FIGURA 9	- Variação da porosidade durante o processo de sinterização no estado sólido (a) partículas de pós soltos, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e (d) estágio final.....	55
FIGURA 10	- Configuração esquemática do ensaio de flexão em três e quatro pontos.....	64
FIGURA 11	- Aspecto dos finos de esponja utilizados para obtenção de pós de titânio.....	66
FIGURA 12	- Forno 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).....	67
FIGURA 13	- Detalhe do moinho de bolas utilizado para moagem dos materiais, após a fragilização.....	68
FIGURA 14	- Vista geral do moinho planetário, marca FRITSCH modelo 05-2001 utilizado para a mistura dos pós de titânio e nióbio.....	70
FIGURA 15	- Matriz de compactação cilíndrica de 15mm de diâmetro.....	71
FIGURA 16	- Matriz de compactação de barras prismáticas.....	71
FIGURA 17	- Detalhe dos corpos-de-prova encapsulados para a etapa de prensagem isostática frio.....	72

FIGURA 18	- Prensa isostática a frio (Paul Weber) utilizada neste trabalho.....	73
FIGURA 19	- Detalhes do cadinho e da forma de carregamento dos corpos de prova para sinterização. (a) detalhe dos corpos-de-prova; (b) conjunto dos cadinhos; (c) montagem dos cadinhos; e (d) montagem final.....	74
FIGURA 20	- Detalhes da máquina de ensaio INSTRON modelo 4301 utilizada para ensaio da liga Ti-35Nb, em flexão de três pontos, à temperatura ambiente.....	78
FIGURA 21	- Detalhe dos corpos-de-prova sinterizados utilizados para o ensaio de flexão em três pontos.....	79
FIGURA 22	- Detalhe dos corpos-de-prova utilizados para ensaio de tração.....	80
FIGURA 23	- Ilustra os corpos-de-prova de flexão e tração preparados para o ensaio com acompanhamento por extensometria.....	81
FIGURA 24	- Distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) moídos de 30 min a 5h.....	82
FIGURA 25	- Distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) moídos de 6 a 36 horas.....	83
FIGURA 26	- Morfologia dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) moídos entre 30 min a 36 h (MEV).....	85
FIGURA 27	- Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio moído por 12 horas.....	87
FIGURA 28	- Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio moído por 36 horas.....	87
FIGURA 29	- Curva de distribuição granulométrica das partículas para o hidreto de nióbio moído por 12 horas.....	88
FIGURA 30	- Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de nióbio moído por 36 horas.....	88
FIGURA 31	- Morfologia das partículas do pó de hidreto de titânio moído por 12 horas.....	90
FIGURA 32	- Morfologia das partículas do pó de hidreto de titânio moído por 36 horas.....	91
FIGURA 33	- Morfologia das partículas do pó de hidreto de nióbio moído por 12 horas.....	92
FIGURA 34	- Morfologia das partículas do pó de hidreto de nióbio moído por 36 horas.....	93

FIGURA 35	- Difratomogramas de raios-X dos pós de TiH_2 e NbH_2 moídos por 36 h.....	94
FIGURA 36	- Variação da massa específica dos corpos-de-prova da liga Ti-35Nb com a temperatura de sinterização (700 a 1500°C).....	95
FIGURA 37	- Gráfico de dureza na escala microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização.....	97
FIGURA 38	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 700 °C (MEV- 12h de moagem). Áreas claras regiões com partículas de Nb e áreas mais escuras contendo partículas de titânio.....	100
FIGURA 39	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 700 °C (MEV- 36h de moagem). Áreas claras regiões com partículas de Nb e áreas mais escuras contendo partículas de titânio.....	101
FIGURA 40	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 800 °C (MEV- 12h de moagem). Áreas claras regiões com partículas de Nb em dissolução. As áreas mais escuras contem titânio.....	102
FIGURA 41	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 800 °C (MEV- 36h de moagem).....	103
FIGURA 42	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C (MEV- 12h de moagem).....	104
FIGURA 43	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C (MEV- 36h de moagem).....	105
FIGURA 44	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1000 °C (MEV- 12h de moagem).....	106
FIGURA 45	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1000 °C (MEV- 36h de moagem).....	107
FIGURA 46	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C (MEV- 12h de moagem).....	108
FIGURA 47	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C (MEV- 36h de moagem).....	109
FIGURA 48	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C (MEV- 12h de moagem).....	110
FIGURA 49	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C (MEV- 36h de moagem).....	111
FIGURA 50	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C (MEV- 12h de moagem).....	112

FIGURA 51	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C (MEV-36h de moagem).....	113
FIGURA 52	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1400 °C (MEV-12h de moagem).....	114
FIGURA 53	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1400 °C (MEV-36h de moagem).....	115
FIGURA 54	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C (MEV-12h de moagem).....	116
FIGURA 55	- Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C (MEV-36h de moagem).....	117
FIGURA 56	- Evolução microestrutural da liga Ti-35Nb sinterizada a partir de pós moídos por 12 h.....	118
FIGURA 57	- Evolução microestrutural da liga Ti-35Nb sinterizada a partir de pós moídos por 36 h.....	119
FIGURA 58	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 700 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	121
FIGURA 59	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	122
FIGURA 60	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	123
FIGURA 61	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	124
FIGURA 62	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	125

FIGURA 63	- Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.....	126
FIGURA 64	- Evolução microestrutural (por mapeamento de raios-X) da liga Ti-35Nb sinterizada a partir de pós moídos por 36 h. Titânio (verde) e nióbio (vermelho).....	127
FIGURA 65	- Regiões contendo fase estabilizada em corpos-de-prova sinterizada a 1200 e 1500 °C.....	128
FIGURA 66	- Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C, com pós moídos por 12 h.....	129
FIGURA 67	- Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C, com pós moídos por 36 h.....	130
FIGURA 68	- Difração de raios em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C, com pós moídos por 12 h.....	130
FIGURA 69	- Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C, com pós moídos por 36h.....	131

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	- Reservas mundiais de minério de titânio.....	28
TABELA 2	- Principais propriedades físicas e mecânicas do titânio.....	30
TABELA 3	- Principais aplicações de titânio na indústria.....	32
TABELA 4	- Análise química dos materiais utilizados para a obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó.....	65
TABELA 5	- Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula de hidreto titânio e nióbio moído por 12 e 36 horas.....	89
TABELA 6	- Análises químicas da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500° C/2h.....	96
TABELA 7	- Análise por EDS nas regiões 1 e 2 dos corpos-de-prova sinterizados a 1200 e 1500° C.....	128
TABELA 8	- Ensaios de flexão de corpos-de-prova sinterizados a 1400° C /2h.	132
TABELA 9	- Ensaios de flexão de corpos-de-prova sinterizados a 1500° C /2h.	132
TABELA 10	- Ensaios de tração de corpos-de-prova sinterizados a 1400 °C /2h.	133
TABELA 11	- Ensaios de tração de corpos-de-prova sinterizados a 1500 °C /2h.	133
TABELA 12	- Valor médio do módulo de elasticidade em tração e flexão da liga Ti-35Nb sinterizada a 1400 °C e a 1500 °C.....	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMR – Divisão de Materiais (CTA)

ASTM – American Standard Testing Materials

CTA – Centro Técnico Aeroespacial

IAE – Instituto de Aeronáutica e Espaço

MEV – microscópio eletrônico de varredura

FEG – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

UNESP – Universidade Estadual Paulista

ASM – Aerospace Materials Specification

M/P – Metalurgia do pó

EDS – Energia Dispersiva de Raios-X

HDH – Hidrogenação – desidrogenação

LISTA DE SÍMBOLOS

ccc – cúbica de corpo centrado

% - porcentagem

C - carbono

Hv – microdureza Vickers

HRc – dureza Rockwell C

°C – graus Celsius

No – nióbio

Ti – titânio

Al - alumínio

V – vanádio

α – alfa

β – beta

Cr – cromo

Fé – ferro

Cu – cobre

H – hidrogênio

O – oxigênio

N – nitrogênio

Mo – molibdênio

Mg – magnésio

Co - cobalto

Si – silício

Ni – níquel

MPa – Mega Pascal

GPa – Giga Pascal

g – grama

Kg – kilograma

TiO₂ – óxido de titânio

TiCl₄ – tetra cloreto de titânio

TiH_2 – hidreto de titânio

T – temperatura

t – tempo

mm – milímetro

min – minuto

h - hora

LISTA DE EQUAÇÕES

$$V_{AC} = 42,3/(D)^{1/2} \quad (1)$$

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad (2)$$

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_{xx} \quad (3)$$

$$\rho = [(\rho_{H_2O} \times P_s) - (\rho_{Ar} \times P_i)] / (P_s - P_i) \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{3 Pl}{2 bh^2} \quad (5)$$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	27
2.1	METALURGIA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	27
2.1.1	PROPRIEDADES.....	28
2.1.2	APLICAÇÕES.....	31
2.1.3	EFEITOS DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	33
2.2	ELEMENTOS INTERSTICIAIS.....	35
2.3	CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	36
2.3.1	LIGAS α	36
2.3.2	LIGAS $\alpha+\beta$	37
2.3.3	LIGAS β	38
2.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS...	39
2.4.1	LIMITE DE RESISTÊNCIA.....	39
2.4.2	DUCTILIDADE.....	39
2.4.3	TENACIDADE À FRATURA.....	40
2.5	IMPLANTES E BIOCOMPATIBILIDADE.....	41
2.5.1	INTRODUÇÃO.....	41
2.5.2	SELEÇÃO DE BIOMATERIAIS.....	43
2.5.3	IMPLANTES DE TITÂNIO.....	44
2.6	METALURGIA DO PÓ (M/P).....	48
2.6.1	OBTENÇÃO DE PÓS	49
2.6.2	COMPACTAÇÃO.....	49
2.6.2.1	PRENSAGEM UNIAXIAL A FRIO	50
2.6.2.2	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A FRIO.....	52
2.6.2.3	PRENSAGEM UNIAXIAL A QUENTE.....	53
2.6.2.4	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE (HIP).....	53
2.6.3.	SINTERIZAÇÃO.....	54

2.6.3.1	SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO.....	54
2.6.3.2	SINTERIZAÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	56
2.6.3.3	SINTERIZAÇÃO ATIVADA.....	56
2.6.4	APLICAÇÃO DA M/P.....	57
2.6.5	METALURGIA DO PÓ EM TITÂNIO.....	57
2.6.5.1	MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DE PÓ DE TITÂNIO.....	58
2.6.5.1.1	PENEIRAMENTO DA ESPONJA.....	58
2.6.5.1.2	PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO-DESIDROGENAÇÃO (HDH).....	59
2.6.5.1.3	ATOMIZAÇÃO.....	60
2.6.6	MOAGEM DA MATÉRIA PRIMA.....	60
2.6.7	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MOAGEM.....	61
2.6.8	TÉCNICA DE OBTENÇÃO DE LIGAS DE TITÂNIO.....	62
2.6.8.1	TÉCNICA DE PÓS PRÉ-LIGADOS.....	62
2.6.8.2	TÉCNICA DE MISTURA DOS PÓS ELEMENTARES	62
2.7	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	63
2.7.1	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO POR EXTENSOMETRIA.....	64
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1	MATÉRIAS - PRIMAS.....	65
3.1.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO.....	65
3.1.2	OBTENÇÃO DOS PÓS.....	66
3.1.2.1	TITÂNIO.....	66
3.1.2.2	NIÓBIO.....	67
3.1.2.3	MOAGEM DA MTÉRIA PRIMA UTILIZADA.....	68
3.1.2.4	ESTUDO SOBRE O TEMPO DE MOAGEM.....	68
3.2	PROCESSAMENTO DA LIGA Ti-35Nb.....	69
3.2.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.....	70
3.2.1.1	PRENSAGEM UNIAXIAL A FRIO.....	70
3.2.1.2	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A FRIO.....	72
3.2.2	SINTERIZAÇÃO.....	73

3.2.2.1	SINTERIZAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA DE 15 MM DE DIÂMETRO.....	73
3.2.2.2	SINTERIZAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA PARA ENSAIOS MECÂNICOS.....	74
3.3	CARACTERIZAÇÃO.....	75
3.3.1	PÓS HIDROGENADOS.....	75
3.3.1.1	DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA.....	75
3.3.1.2	MORFOLOGIA DOS PÓS.....	75
3.3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS.....	75
3.3.2.1	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA.....	75
3.3.2.2	ANÁLISE QUÍMICA EM CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS.....	76
3.3.2.3	ENSAIOS DE DUREZA NA ESCALA MICRODUREZA VICKERS.....	76
3.3.2.4	ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	77
3.3.2.5	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	77
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS.....	78
3.4.1	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA EM FLEXÃO.....	78
3.4.2	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA EM TRAÇÃO.....	79
3.4.3	ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO.....	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
4.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	82
4.1.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MORFOLÓGICA DOS PÓS DE HIDRETO DE TITÂNIO PARA DIFERENTES TEMPOS DE MOAGEM.....	82
4.1.2	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E MORFOLÓGICA DOS PÓS DE HIDRETO DE TITÂNIO E NIÓBIO PARA TEMPOS DE MOAGEM POR 12 E 36 HORAS.....	86
4.2	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS PÓS ELEMENTARES.....	94

4.3	DENSIFICAÇÃO.....	95
4.3.1	ANÁLISES QUÍMICAS EM CORPOS-DE-PROVA SINTERIZADOS.....	96
4.3.2	ENSAIOS DE DUREZA NA ESCALA MICRODUREZA VICKERS.....	97
4.3.3	DESENVOLVIMENTO MICROSTRUTURAL.....	98
4.3.4	MAPEAMENTO POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)....	120
4.3.5	ANÁLISE ESPECTOMÉTRICA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	128
4.3.6	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM CORPOS-DE- PROVA SINTERIZADOS.....	129
4.4	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	131
4.4.1	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA EM FLEXÃO.....	131
4.4.2	ENSAIOS DE AVALIAÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA EM TRAÇÃO.....	132
4.4.3	DETERMINAÇÃO DO MÓDULO ELÁSTICO (E).....	133
5	CONCLUSÕES.....	136
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de ligas de titânio e a elaboração de técnicas economicamente viáveis de processamento, para a sua obtenção tornaram-se tendências da tecnologia metalúrgica moderna. As ligas de titânio apresentam melhores propriedades mecânicas que o titânio comercialmente puro, tanto em altas como em baixas temperaturas, e características adequadas a aplicações onde são necessários elevados desempenho e confiabilidade. Entre essas características incluem-se a baixa massa específica associada à elevada resistência mecânica, excelente resistência à fadiga, boa resistência à corrosão, boas propriedades criogênicas e elevada biocompatibilidade. Suas aplicações concentram-se principalmente nas indústrias aeroespacial, química, naval e, mais recentemente, nas áreas de equipamentos esportivos e implantes.

O titânio possui alto ponto de fusão (1668 °C) e elevada reatividade. Essas características exigem que seu processamento ocorra em vácuo ou sob atmosfera inerte, tal como acontece, respectivamente, nos processos de fusão por feixe eletrônico e a arco. No caso da fusão por feixe eletrônico, um possível problema é a volatilização preferencial de elementos de liga com alta pressão de vapor. Essas duas técnicas são adequadas à obtenção de lingotes em dimensões comerciais. A obtenção de chapas e barras com microestrutura homogênea depende do processamento termomecânico desses lingotes.

O processo de obtenção de ligas de titânio por metalurgia do pó (M/P), a partir dos pós elementares ou pré-ligados, mostra-se uma alternativa viável, por permitir a obtenção de peças com geometrias complexas e próximas às dimensões finais (“near-net shape”). Outras características inerentes ao processo como a redução das etapas de usinagem, melhor acabamento superficial e maiores facilidades operacionais podem reduzir o custo final de fabricação.

A liga Ti-6Al-4V (% em peso) foi desenvolvida em 1954 para o setor aeroespacial e, desde então, é a liga de titânio mais utilizada na indústria. Essa liga é bifásica, do tipo $\alpha+\beta$, e alia boa conformabilidade mecânica, boa resistência mecânica em qualquer faixa de temperatura e elevada resistência à corrosão. Como a indústria

do titânio está baseada na liga Ti-6Al-4V, buscou-se ampliar o seu campo de aplicação para as mais diversas áreas. Entretanto, sua utilização em alguns setores vem sendo questionada e o desenvolvimento de novas ligas de titânio é uma tendência crescente. Na área biomédica, pesquisas recentes revelaram que o vanádio pode liberar compostos tóxicos ao corpo humano e o acúmulo de alumínio pelo organismo está associado a desordens neurológicas, incluindo mal de Alzheimer.

Outro aspecto importante é que as ligas utilizadas atualmente apresentam um elevado grau de incompatibilidade biomecânica, por possuírem módulos de elasticidade bastante superiores aos apresentados pelo osso, podendo levar à falhas prematuras do implante. A tendência das pesquisas atuais baseia-se no desenvolvimento de ligas de titânio isentas de elementos com potencial tóxico e que possuam baixo módulo de elasticidade. O nióbio, junto com o titânio, o zircônio e o tântalo formam o grupo dos quatro elementos metálicos considerados sem potencial tóxico. Dentre estes metais, o nióbio é o único, que quando adicionado ao titânio possui a propriedade de reduzir o módulo de elasticidade, tornando-o essencial na obtenção de novas ligas de titânio para implantes ortopédicos. Portanto, a compreensão da influência da adição de nióbio ao titânio, no módulo de elasticidade e no desenvolvimento microestrutural, assume um caráter primordial para a elaboração de implantes que possam proporcionar maior vida útil e conforto ao paciente.

A liga bifásica Ti-35Nb (classe β) vem sendo desenvolvida a partir de 2000 com o intuito de substituir a liga Ti-6Al-4V em aplicações onde se exige superior biocompatibilidade (QAZI; RACK, 2005). A substituição do vanádio pelo nióbio como estabilizador da fase β se justifica pelo seu menor custo e característica de material biologicamente inerte.

A sofisticação dos implantes nos últimos anos impõe uma crescente demanda de materiais que reúnam, ao mesmo tempo, as exigências de compatibilidade entre o material e o meio; propriedades físicas e químicas necessárias para desempenhar a função; fabricação e substituição relativamente fácil do componente. É nesse contexto que se insere o presente projeto, na medida em que opta por uma rota alternativa de fabricação (M/P), utilizando novos elementos de liga (Nb) e estudando sua influência

no desenvolvimento de ligas mais resistentes, flexíveis e que não tragam danos ao organismo.

Dentro desse quadro, observa-se a importância de se desenvolver tecnologia que permita a obtenção de material adequado à fabricação de implantes ortopédicos a partir da obtenção de ligas de titânio à base de nióbio por M/P.

Este trabalho tem por objetivo estabelecer parâmetros para a obtenção da liga Ti-35Nb pela metalurgia do pó. Estes estudos incluem a caracterização microestrutural, determinar qual a influência de alguns parâmetros de processo (temperatura, pressão de compactação, taxa de aquecimento e composição química dos pós elementares) na microestrutura final da liga, e estudar o comportamento dos elementos constituintes durante as etapas de prensagem, sinterização e propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 METALURGIA DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

O titânio 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). Seus principais minérios são o rutilo (TiO_2) e a ilmenita (FeTiO_3), dos quais se extrai o titânio metálico por complexas operações baseadas no processo Kroll, desenvolvido em 1946 pelo alemão Wilhelm Kroll. Esse processo envolve a redução do tetracloreto de titânio (TiCl_4) pelo magnésio e é utilizado até hoje (ROVER et al., 1966; YUAN et al., 2006; FUWA ; TARAYA, 2005).

A descoberta do titânio em 1789 é creditada a William Gregor, padre e mineralogista inglês, ao identificar um novo óxido (FeTiO_3) contido em amostras da areia da praia de seu condado em Cornwall, sul da Inglaterra. Em 1795, o austríaco Martin Heinrich Klaproth descobriu um novo metal contido no rutilo (TiO_2) e o denominou titânio em referência aos titãs, personagens da mitologia grega, como tivera feito anteriormente quando da descoberta do elemento urânio. Mais tarde, concluiu-se que o metal descoberto por Klaproth era o mesmo contido no óxido descoberto por Gregor. Como o nome titânio já havia sido adotado internacionalmente, o mesmo foi conservado (BARKSDALE, 1966).

O desenvolvimento da metalurgia do titânio pode ser considerado recente. Embora tenha sido descoberto em 1789, 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., 1966; NAGESH et al., 2004).

Os principais produtores de minério de titânio são: Austrália, Canadá, Noruega, África do Sul, Índia, China, Estados Unidos e Ucrânia. O Brasil, que nunca foi grande produtor de titânio passou a ser detentor da maior reserva mundial de titânio com a descoberta, no final da década de 60, em Araxá (MG) até Catalão (GO) e no sul do Pará, de jazidas de anatásio, um mineral com um teor de aproximadamente 25% de TiO_2 , associado a fosfatos, magnetita e terras raras (TRINDADE; TEIXEIRA, 1989). A Tabela 1 apresenta as principais reservas mundiais de minério de titânio.

Tabela 1 – Reservas mundiais de minério de titânio (DNPM,AMB2005; www.dnpm.gov.br)

Países	Reservas de Minério (10^3 t)		
	Ilmenita	Rutilo	Anatásio
Brasil	54.700	2.050	428.460
Austrália	250.000	34.000	-x-
Canadá	36.000	-x-	-x-
Noruega	60.000	-x-	-x-
África do Sul	220.000	24.000	-x-
Índia	210.000	20.000	-x-
China	350.000	-x-	-x-
Estados Unidos	59.000	1.800	-x-
Ucrânia	130.000	2.500	-x-

2.1.1 Propriedades

O titânio é um elemento de baixa massa específica que pode ter suas propriedades mecânicas melhoradas pela adição de elementos de liga e pelo processamento termomecânico. O titânio é não-magnético e possui boas propriedades térmicas. Seu coeficiente de expansão térmica é pouco menor que o do aço e é menos da metade que o do alumínio. O titânio e suas ligas possuem ponto de fusão maior que o do aço e temperaturas máximas de utilização em aplicações estruturais na faixa de 420 a 540 °C (COLLINGS, 1983). O titânio puro não é tóxico e sua utilização é

biologicamente compatível com ossos e tecidos humanos. Em razão de sua excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, aliada à boa resistência mecânica, o titânio e suas ligas são muito utilizados em aplicações químicas e petroquímicas, ambientes marinhos e na fabricação de implantes em geral (KLEEFISCH, 1979; YU et al., 2006; TANEICHI et al., 2006).

O titânio é um dos materiais mais resistentes à corrosão (MARTIN et al., 2006; ZHOU et al., 2005), podendo ser utilizado em diversos meios e temperaturas, sem apresentar significativa dissolução. O principal motivo para a resistência do titânio à corrosão está na formação de uma fina camada de óxido de titânio (TiO_2) em sua superfície. Essa camada é estável, sendo formada igualmente por toda a superfície, independente da composição ou de diferenças microestruturais. Quando o titânio não apresenta resistência à corrosão, num determinado ambiente, é porque o filme de óxido perdeu sua capacidade de proteção. Isso pode ocorrer em condições redutoras, ambientes muito oxidantes e na presença de íons fluoreto; porém, com a adição de inibidores a esses ambientes, o filme pode recuperar sua integridade e estabilidade (COVINGTON, 1982). O titânio exhibe resistência aos meios corrosivos, ácidos, alcalinos, aquosos, orgânicos e atmosferas oxidantes (SCHUTZ; THOMAS, 1993).

As principais propriedades do titânio que o tornam o material mais utilizado em aplicações onde se exigem elevado desempenho e confiabilidade, são listadas a seguir (DANACHIE, 1988; EXNER; MULLER; SCHMIDT, 2004):

- elevada relação resistência mecânica/peso;
- baixa massa específica;
- elevada resistência à corrosão;
- excelente biocompatibilidade;
- pode ser forjado por meio de técnicas convencionais;
- pode ser fundido utilizando-se a técnica de fundição por precisão;
- pode ser processado por meio de metalurgia do pó; e
- é soldável (soldagem por fusão, TIG, brasagem, etc.).

As principais propriedades físicas e mecânicas do titânio estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais propriedades físicas e mecânicas do titânio (DANACHIE, 1988; SEMLITSCH, 1987).

Número atômico	22
Massa atômica	47,90 (u.m.a.)
Massa específica	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 °C ± 10 °C
Ponto de ebulição	3260 °C
Raio atômico	0,146 nm
Coeficiente de expansão térmica	8,64 x 10 ⁻⁶ / °C
Limite de escoamento	485 MPa
Limite de resistência	550 MPa
Alongamento	15 %
Módulo de elasticidade	100 GPa

Uma das características mais interessantes do titânio está associada às transformações alotrópicas. O titânio puro exibe estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) até 882,5 °C e, em tal faixa de temperatura, essa estrutura é denominada fase α . Em 882,5°C o titânio sofre a transformação alotrópica e passa a apresentar estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), conhecida como fase β , (Figura 1) (STEPHEN; FROES, 1988).

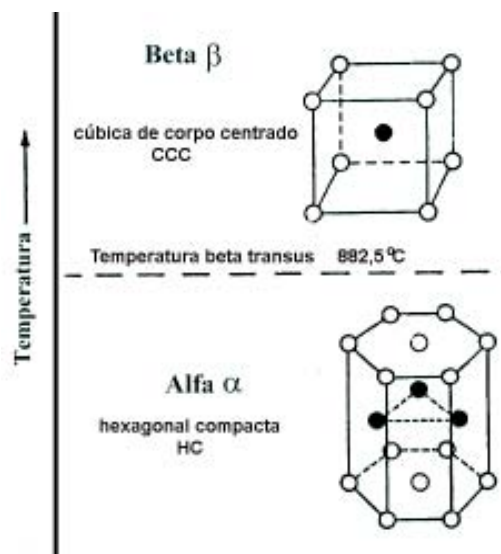


Figura 1 - Estrutura cristalina e transformações de fase do titânio puro (STEPHEN; FROES, 1988).

2.1.2 Aplicações

A aplicação comercial do titânio iniciou-se na década de 50, estimulada pelo desenvolvimento da indústria aeroespacial. Inicialmente o emprego de titânio visava a substituição das ligas de alumínio ou a fabricação de componentes para uso em temperaturas elevadas (ROVER et al., 1971; FREITAS et al., 1989; FARIA, 1990; THELLMAN, 1993; FANNING, 2005).

Considerado um material estratégico, o desenvolvimento da indústria de titânio passou a ser uma das metas dos países desenvolvidos. Entretanto, seu elevado custo de fabricação diminuiu o ímpeto desse entusiasmo e a utilização do titânio ficou restrita ao uso nas indústrias aeroespacial, química e naval (WILLIAMS, 1981; KIM; FROES, 1994). A indústria do titânio, todavia, tem buscado ampliar o seu campo de utilização e as aplicações mais recentes estão na área de equipamentos esportivos e próteses ortopédicas (Tabela 3).

Tabela 3 - Principais aplicações de titânio na indústria (HERMAN et al, 1990).

Áreas	Aplicações
Aeronáutica	fuselagem e palhetas de turbinas
Indústria naval	tubulação e válvulas submarinas
Refinaria petroquímica	tubulação
Equipamentos esportivos	tacos de golfe, bicicletas e raquetes
Medicina	próteses odontológicas e ortopédicas
Indústria nuclear	material para armazenagem de lixo atômico
Eletroquímica	eletrodos recobertos
Indústria de celulose	lavadores, bombas e tubos
Trocadores de calor	tubulação de refrigeração
Condensadores	tubulação
Planta de destilação	tubos soldados com parede fina
Extração de metais	reatores para hidrometalurgia
Joalheria	óculos, anéis e relógios
Arquitetura	telhados, janelas e grades

Na indústria automobilística, onde a competição entre os materiais é grande, os japoneses vêm empregando alguns componentes de titânio como válvulas, molas e sistemas de exaustão de gases. Contudo, o futuro da aplicação de titânio nesse setor depende da produção de componentes com um custo abaixo de US\$ 1.35 por quilo (KIM; FROES, 1994).

Uma área de aplicação que vem crescendo de forma considerável nos últimos anos é a de implantes cirúrgicos, onde o titânio, em virtude de sua excelente biocompatibilidade e elevada relação resistência mecânica / peso, é o material mais utilizado (SUNG; KIM, 2006; LU; LENG, 2005). Os implantes podem causar reações que alteram o metabolismo do corpo humano. Em termos metabólicos, implantes originam respostas do organismo de acordo com a natureza dos elementos metálicos que fazem parte de sua composição. Elementos como titânio e o nióbio não produzem

reações adversas e são bem tolerados pelo organismo (OKABE et al., 1998). Devido a suas propriedades mecânicas, o emprego do titânio puro se limita a aplicações onde os esforços mecânicos não são elevados, como no caso dos implantes dentários (ESPOSITO et al., 2005; LEMMERMAN, KJ; LEMMERMAN, NE, 2005). 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. As ligas de titânio são principalmente utilizadas em próteses ortopédicas, principalmente do sistema coxo-femural. A perfeita reconstituição de seções ósseas traumatizadas em virtudes de acidentes ou doenças constitui-se num dos maiores desafios da pesquisa científica e o titânio se apresenta como o material mais adequado. A Figura 2, apresenta exemplos de aplicações do titânio na área biomédica.



Figura 2 - Exemplos de aplicações do titânio em implantes dentários (a) e coxo-femurais (b) (HIRSCHHORN et al., 1971).

2.1.3 Efeito dos elementos de liga

O principal objetivo da adição de elementos de liga ao titânio está associado à estabilização preferencial das fases α e β . Por meio de tratamentos térmicos ou termomecânicos, podem-se obter grandes variações microestruturais, alterando-se significativamente as propriedades das ligas resultantes. A adição de alguns elementos ao titânio puro altera a temperatura e a estabilidade das formas alotrópicas desse elemento. Alguns elementos estabilizam a fase α , aumentando a temperatura de

transformação alotrópica, enquanto outros estabilizam a fase β , diminuindo a temperatura dessa transformação (DONACHIE, 1988).

Os elementos que estabilizam a fase α , chamados de alfa-gênicos, são os mais simples do grupo IIIA e IVA (Al, Ga, Sn) e os elementos intersticiais C, N, H e O. Os elementos estabilizadores da fase β , chamados de beta-gênicos, são os metais de transição V, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr, Fé, Ta ; H (intersticial) e os metais nobres (HIRSCHHORN et al, 1971: ASM, 1993).

A Figura 3 apresenta os diagramas binários para as ligas de titânio de acordo com os elementos de liga utilizados.

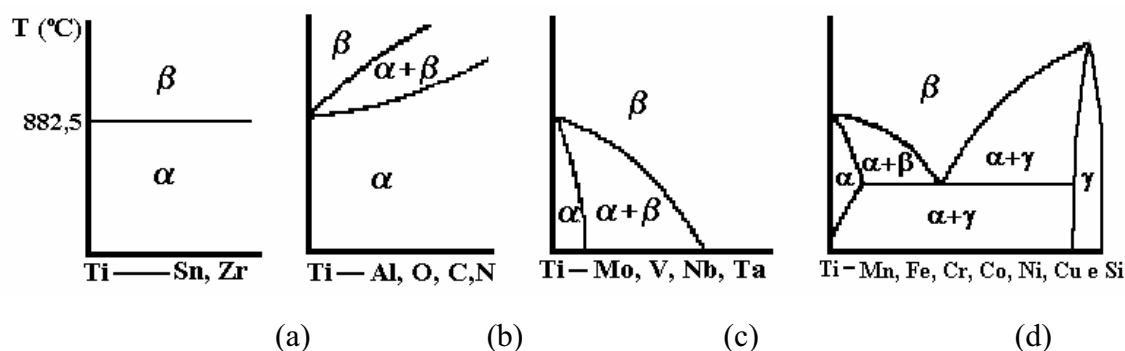


Figura 3 - Diagramas de fase binários das ligas de titânio. (a) elementos neutros, (b) elementos alfa-gênicos , (c) elementos β -isomorfos, (d) elementos β -eutetóides.

A temperatura de transformação de α para β é conhecida como temperatura “ β transus”. A β transus é definida como a mais baixa temperatura de equilíbrio na qual todo material é 100 % β e é de fundamental importância nos processos de deformação e de tratamento térmico. Abaixo da temperatura β transus, o titânio constitui-se em uma mistura de $\alpha+\beta$ se o material contiver elementos estabilizador de β . Por outro lado, ele será todo α se não possuir estabilizador de β . A importância da temperatura β transus reside no fato de que o processamento e o tratamento térmico das ligas de titânio são freqüentemente realizados a temperaturas acima ou abaixo da β transus (DONACHIE, 1988).

Zircônio e háfnio são os únicos elementos que são isomorfos com as fases α e β . Alumínio, estanho e zircônio possuem grande solubilidade nas fases α e β e são normalmente utilizados juntos em ligas α . Em ligas $\alpha+\beta$, esses elementos são distribuídos em proporções aproximadamente iguais entre as fases α e β . Quase todas as ligas de titânio comerciais contêm um ou mais desses três elementos porque, além de serem solúveis em ambas as fases, melhoram a resistência à fluência. Existem mais elementos solúveis na fase β que na fase α do titânio.

Dois grupos de elementos estabilizam a fase β . O grupo de estabilizadores β isomorfos (Mo, V, Ta e Nb), que possuem relações de fase similares, 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 (BUNK, 1992: EYLON et al, 1985). Elementos de liga β isomorfos são preferidos porque não formam compostos intermetálicos. Níquel, molibdênio e paládio melhoram a resistência à corrosão do titânio (MEI; SILVA, 1998: EYLON et al., 1994: BOYER, 1994: SIMBI; SCULLY, 1996).

2.2 ELEMENTOS INTERSTICIAIS

O titânio possui grande afinidade pelos elementos hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio, que são formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença desses elementos tende a aumentar a dureza, a resistência mecânica e diminuir a ductilidade do titânio (Figura 4). Considerando que o oxigênio é o elemento intersticial mais importante em termos de alteração das características mecânicas do titânio, o controle de seu teor é de suma importância para o desempenho da liga (DONACHE, 1998).

Como esses elementos intersticiais reduzem a tenacidade do titânio e suas ligas, aplicações onde existem elevados níveis de solicitação mecânica irão exigir o emprego de ligas do tipo ELI (“extra low interstitial”), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos.

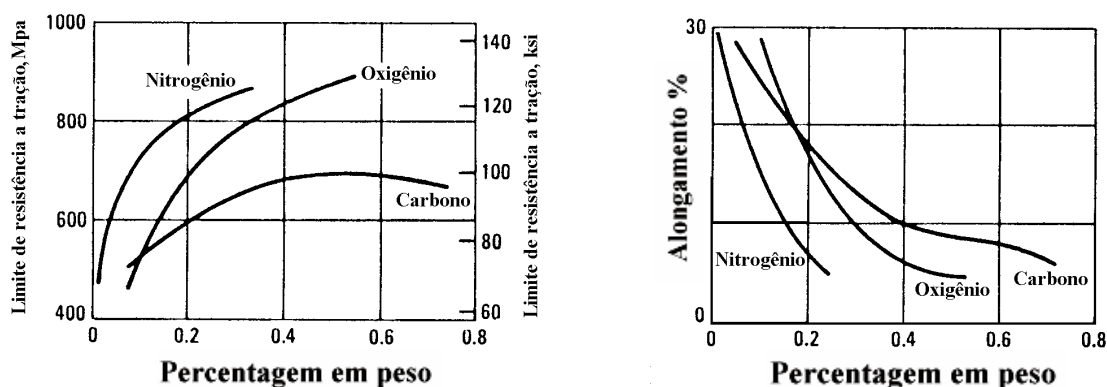


Figura 4 - Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e ductilidade do titânio (ASM, 1993).

2.3 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

A classificação mais utilizada para as ligas de titânio baseia-se nas fases predominantes e constitui-se de três tipos principais (DONACHIE, 1988; PATTO et al., 1973):

- Ligas α ;
- Ligas $\alpha+\beta$; e
- Ligas β .

2.3.1 Ligas α

O titânio comercialmente puro e as ligas contendo elementos estabilizadores da fase α apresentam, à temperatura ambiente, uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hc) e são classificados como ligas α . Essas ligas, em virtude de sua composição, não exibem retenção da fase β à temperatura ambiente, mesmo na forma metaestável. As ligas α não são tratáveis termicamente. Assim, só é possível alterar suas propriedades mecânicas pela mudança na quantidade de estabilizadores α , que, deste modo, podem promover o endurecimento por solução sólida (SHACKELFORD, 1990). As ligas α caracterizam-se por níveis satisfatórios de resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e soldabilidade. A ausência de uma temperatura de

transição dúctil-frágil definida, como um fenômeno tipicamente observado em estruturas cristalinas “ccc”, torna as ligas α apropriadas para aplicações criogênicas (DONACHIE, 1993; YURI; ONO; OGATA, 2003).

A liga Ti-5%Al-2,5%Sn corresponde a 25 % do mercado total das ligas de titânio e é um exemplo típico de liga de fase α , onde se sobressaem as características de boa resistência mecânica desde a temperatura ambiente até a temperatura de 400 °C, e excelente soldabilidade, pelo fato de ser uma liga monofásica (BROOKS, 1982). Estas boas propriedades estão relacionadas com a microestrutura e com as taxas de deformação sofridas pela liga (WU et al., 2001). Além, disso as ligas Ti-5%Al-2,5%Sn apresentam resistência a fadiga superiores as ligas Ti-6Al-4V (YURI; ONO; OGATO, 2006).

2.3.2 Ligas $\alpha+\beta$

As ligas $\alpha+\beta$ são as mais versáteis dentre as ligas de titânio por combinarem propriedades distintas das fases α e β . A estabilidade dessas fases em temperatura ambiente, para uma mesma composição química, permite obter uma variedade muito grande de microestruturas, pela utilização de tratamentos térmicos. As ligas $\alpha+\beta$ possuem boa resistência mecânica em qualquer faixa de temperatura acima da ambiente, boas condições de conformabilidade e usinabilidade, razoável soldabilidade, ótima relação resistência mecânica/peso, além de boa resistência à corrosão. A liga Ti-6Al-4V, que é a mais empregada dentre as ligas de titânio (45 % da produção total de titânio), pertence a essa classe (OUCHI et al., 1999). A maioria das ligas de titânio, principalmente as utilizadas em altas temperaturas, foram desenvolvidas de uma maneira evolucionária, a partir da liga Ti-6Al-4V. Na temperatura ambiente, as ligas do tipo $\alpha+\beta$ podem conter entre 10 e 50 % (em volume) de fase β . Quando esse volume ultrapassa 20 %, a sua soldabilidade torna-se comprometida (BRUN et al, 1998).

As propriedades das ligas $\alpha+\beta$ podem ser controladas por tratamentos térmicos. A microestrutura é definida pelo controle da precipitação da fase β no resfriamento, que pode ficar retida, transformar-se em estruturas martensíticas α^m (α' e α'') ou então

transformar-se alotropicamente na fase α . Sob resfriamento rápido, a fase β pode ser transformada completamente em martensita ou ficar retida na forma metaestável (EVANS, 1998; LINDEHANN; WALNER, 1999).

As ligas $\alpha+\beta$ são utilizadas nos mais diversos setores da engenharia, desde estruturas aeronáuticas até implantes. A liga Ti-6Al-4V é empregada onde se fazem necessárias características de elevada resistência mecânica e estabilidade a altas temperaturas (BOIVINEAU et al., 2006), aliadas a boas características de conformabilidade e usinabilidade. As ligas Ti-4,5Al-3Mo-1V (ZONG; SHAN; LU, 2006) Ti-8Al-1Mo-1V e Ti-6Al-6V-2Sn, são outras ligas $\alpha+\beta$ muito utilizadas (PATTO et al., 1973).

2.3.3 Ligas β

A adição de solutos de metais de transição em ligas de titânio estabiliza a fase β que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (ccc). Desse modo, todas as ligas β contêm adições, em grandes quantidades, de um ou mais dos chamados elementos betagênicos: V, Nb, Ta (grupo V - metais de transição) e Mo (grupo VI - metais de transição) (FROES; BOMBERGER, 1985).

Essas ligas, contudo, são impróprias para aplicações em baixas temperaturas devido às maiores propensões à fratura e por apresentarem transição dúctil-frágil. No entanto, são ligas para trabalho a frio, com alta conformabilidade, endurecem por tratamento térmico e são preferidas quando são necessárias resistências elevadas em temperaturas relativamente baixas. São relativamente pouco estáveis a temperaturas acima de 350 °C e frágeis em temperaturas criogênicas (BOYER, 1994).

A liga Ti-3%Al-13%V-11%Cr em seu estado recozido é uma das ligas de fase β mais utilizadas, apresentando excepcional estampabilidade e, se tratada termicamente, atinge elevados índices de resistência mecânica (BANIA, 1994; BOYER, 1996).

2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

2.4.1 Limite de resistência

Dentre os metais, o titânio é o material que possui melhor relação resistência mecânica/peso. As massas específicas das ligas de titânio variam entre 4,43 g/cm³ e 4,85 g/cm³, e o limite de resistência à tração pode variar desde 500 MPa, para o caso do titânio comercialmente puro, até 1500 MPa para ligas β endurecidas. Para as ligas intermediárias $\alpha+\beta$, tem-se um valor em torno de 900 a 1300 MPa (MEI; SILVA, 1988). Essa diferença de quase 3 vezes entre os valores máximos e mínimos pode ser explicada pela influência que os elementos de liga e tratamentos térmicos exercem nas propriedades mecânicas do titânio e suas ligas.

A composição química determina o volume de fases α e β . A fase α é menos dúctil e mais difícil de deformar que a fase β , que possui estrutura cúbica de corpo centrado, devido à limitação dos sistemas de escorregamento de sua estrutura cristalina hexagonal compacta.

A resistência à tração pode ser aumentada de forma considerável por meio de tratamentos térmicos, pois os aspectos microestruturais que mais afetam essa propriedade estão associados a processos de envelhecimento por precipitação da fase β , ou têmpera martensítica (FREITAS et al., 1989). O alumínio na fase α em sistemas ternários, como no caso da liga Ti-6Al-4V, introduz um efeito endurecedor por solução sólida, mas o aumento significativo da resistência é conseguido pela interação das fases α e β . A magnitude desse efeito depende da natureza, da estrutura das duas fases e, principalmente, dos tratamentos térmicos a que elas são submetidas (YE, 1999; YANG; HAO, 1999; SEMIATIN et al., 1997; FLOWER, 1990; NIINOMI, 1998).

2.4.2 Ductilidade

O aspecto de maior influência na ductilidade está ligado à variação microestrutural resultante ao se processar a liga preferencialmente no campo β do que

no campo $\alpha+\beta$. A redução na área de fratura de ligas $\alpha+\beta$ é reduzida à metade quando processadas no campo β . Isso reflete o substancial aumento do tamanho da unidade microestrutural resultante do rápido crescimento de grão no campo β . O estudo sistemático das ligas $\alpha+\beta$ mostrou que a redução no tamanho de grão proporciona a eliminação de vazios de nucleação e, conseqüentemente, aumento de ductilidade (ESCOBEDO et al., 2006). As adições de terras raras também produzem elevação da ductilidade (LIU et al., 2006). Têmpera para produzir martensita reduz a ductilidade e nem sempre resulta em aumento de resistência mecânica. O tratamento de envelhecimento visando melhorar a resistência mecânica também resulta em perda de ductilidade (SUZUKI et al, 1999).

2.4.3 Tenacidade à fratura

Para uma ampla faixa de ligas de titânio, a tenacidade à fratura pode ser aumentada utilizando-se um tratamento térmico adequado, a partir do campo β , que permita a obtenção de uma microestrutura que contenha a fase α em forma de plaquetas ou precipitados (FU et al., 2005). As interfaces α/β são importantes no curso da fratura. Entretanto, as vantagens que se obtêm do processamento no campo β podem ser perdidas se a velocidade de resfriamento for suficientemente alta para produzir martensita, o que reduz a tenacidade. Resfriamento ao ar ou têmpera em óleo são comumente empregados industrialmente (FLOWER, 1990).

Quando uma trinca cruza colônias de placas de fase α de orientação paralela, as interfaces individuais entre as placas, mesmo contendo finas camadas de β , podem não ser eficientes para deter a propagação da trinca. Dessa forma, a trinca somente sofrerá desvio quando mudar de uma colônia para outra e, nesse ponto, uma substancial deflexão da trinca poderá ocorrer no plano de máxima tensão, contribuindo para o aumento da tenacidade (KUBIAK; SIENIAWSKJ, 1998).

As propriedades mecânicas do titânio e suas ligas também podem ser fortemente influenciadas pelo trabalho a frio e pelo tamanho de grão (WILLIAMS, 1981; BHATTACHARJEE et al., 2006). A Figura 5 apresenta o comportamento das principais propriedades mecânicas com a variação desses fatores.

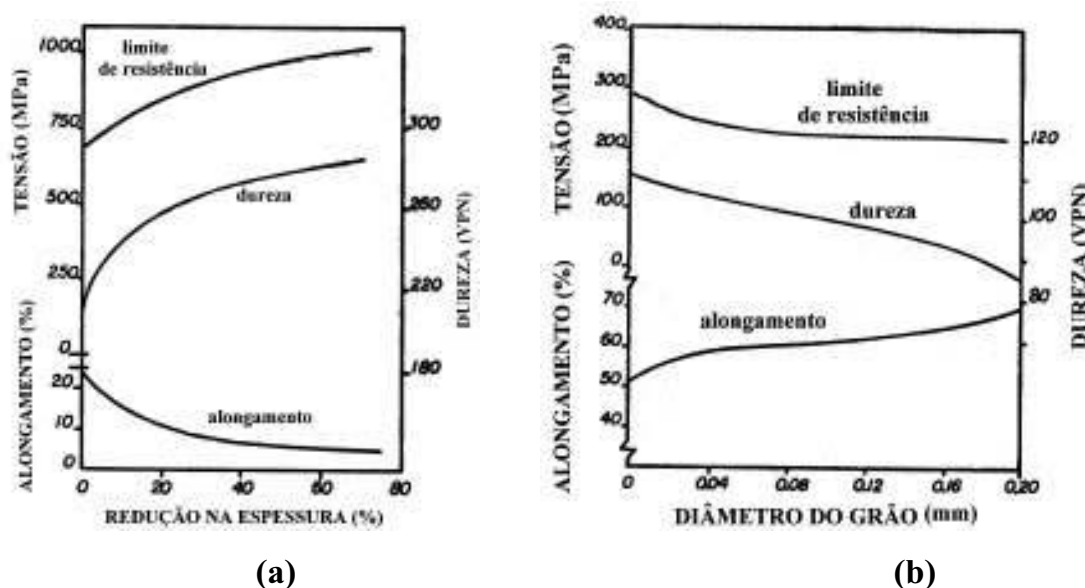


Figura 5 - Efeito do trabalho a frio (a) e tamanho de grão (b) nas propriedades mecânicas do titânio (WILLIANS, 1981).

2.5 IMPLANTES E BIOCOMPATIBILIDADE

2.5.1 Introdução

Os materiais biocompatíveis ou biomateriais desempenham papel essencial na vida de muitas pessoas. Os biomateriais designam uma classe bastante ampla de substâncias naturais ou sintéticas que, quando em contato, de forma permanente ou não, com tecidos e fluidos de seres vivos não provocam danos ao organismo. A utilização dos biomateriais no corpo humano geralmente enfrenta dois tipos de problemas (PEPPAS; LANGER, 1994):

- o efeito do seu comportamento físico e químico, que pode afetar a forma como o corpo humano responde ao contato com os biomateriais; e
- o desempenho de suas funções no corpo humano, que muitas vezes não é o desejado, pois a maioria deles não foi desenvolvida para esse fim, mas com o propósito de ser empregado em outros campos da engenharia. Um exemplo típico é a fabricação de implantes utilizando a liga Ti-6Al-4V, largamente utilizada na indústria aeroespacial.

Dentre as diversas aplicações dos biomateriais, encontra-se a substituição de partes do corpo humano na tentativa de recompor funções de tecidos e órgãos. De maneira genérica, o sucesso de tal substituição está intimamente associado ao conhecimento das características básicas e funções da região a ser recuperada, do comportamento e desempenho do biomaterial empregado, e da reação do corpo humano em relação a esse corpo estranho. Com a evolução do conhecimento nas áreas associadas à medicina e à engenharia, pode-se afirmar que hoje é relativamente comum a substituição de partes do corpo humano por materiais metálicos, cerâmicos ou poliméricos (COHEM, 1983).

Um dos campos mais promissores associados aos biomateriais refere-se a sua aplicação em implantes ortopédicos. Esses implantes, principalmente constituídos de materiais metálicos (ligas de titânio ou aços inoxidáveis), são usados no desenvolvimento de dispositivos que podem reparar, ou substituir, ossos e articulações com problemas. Os implantes ortopédicos podem ser de natureza permanente ou temporária. Os implantes permanentes são empregados em casos onde seções danificadas, devido a acidentes ou doenças, necessitam ser reparadas por dispositivos implantados de maneira permanente, por exemplo, articulações do quadril, joelho, ombro, cotovelo, etc (CALLISTER, 1994).

Implantes temporários têm o objetivo de estabilizar fraturas ósseas e são mantidos no corpo até que o processo natural de reparação do osso esteja finalizado. Dentre os implantes temporários podem-se listar: placas, parafusos e fios, que são utilizados para a fixação de segmentos ósseos fraturados ou recuperados cirurgicamente. A análise da substituição de partes do corpo humano, do ponto de vista puramente mecânico, revela que os implantes são relativamente simples. Entretanto, tal substituição engloba outros aspectos que podem ser sintetizados nas necessidades de biocompatibilidade entre o implante e o corpo receptor. O termo biocompatibilidade, agrega um conjunto de características ligadas à capacidade que um material exibe em ser tolerado pelos tecidos de um organismo bem como o fato de não causar alterações no seu funcionamento. Diversas regiões podem ser reconstituídas com a utilização de implantes, como ilustra a Figura 6.

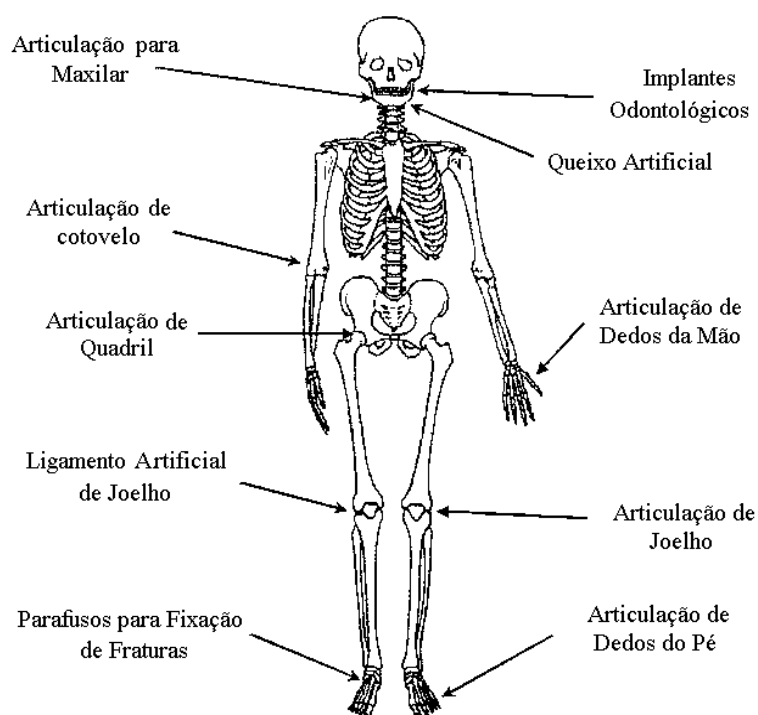


Figura 6 - Exemplos da utilização de próteses no corpo humano (PARK, 1980).

2.5.2 Seleção de biomateriais

Na concepção de uma prótese é necessário analisar profundamente determinados aspectos relativos à sua implantação que permitirão o melhor desempenho de suas funções. Dentre tais aspectos, deve-se considerar o projeto da prótese; suas características e propriedades físicas, químicas e mecânicas; bem como a biocompatibilidade do material a ser empregado na sua fabricação (LOREIN, 1977).

A biocompatibilidade de um material está associada à reação do organismo em relação à presença do implante, como também à reação deste em relação ao organismo. Um material pode ser descrito como biocompatível quando ele não afeta de maneira prejudicial o organismo e nem sofre alterações em suas características. Em termos clínicos, o material que constitui uma prótese a ser implantada deve ser (BLACK, 1992):

1. Biocompatível - sua presença não deve resultar em efeitos negativos ao organismo;
2. Quimicamente estável - o contato da prótese com tecidos do organismo não deve resultar na sua degradação, como por exemplo a corrosão nos metais;
3. Funcional - a prótese deve substituir, de maneira apropriada, as partes do organismo a que planejou substituir; e
4. Esterilizável - as propriedades do implante não devem se alterar durante etapas de esterilização.

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%. Além desses valores, o material deve ter boa resistência à fadiga e módulo de elasticidade o mais próximo possível ao de um osso. Diferenças significativas entre os módulos de elasticidade podem levar à destruição do tecido ósseo na região do implante (OKAZAKI et al., 1993).

Na concepção de uma prótese devem ser considerados principalmente três aspectos: a massa específica dos materiais envolvidos; a utilização de materiais que não se modifiquem com o tempo; e custos de produção compatíveis. Em termos ideais, uma prótese deve funcionar satisfatoriamente durante toda a vida do paciente. Para a maioria das próteses existentes atualmente, a vida útil varia de 5 a 10 anos, o que mostra que o desenvolvimento de materiais e processos que possibilitem uma vida útil maior assume grande importância para a efetiva reabilitação dos pacientes (ROSA et al., 1996).

2.5.3 Implantes de titânio

Pode-se afirmar que o estudo científico dos implantes foi iniciado 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 et al., 1996).

Na década de 40, 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 articulações entre ossos.

Dentre os biomateriais metálicos, o titânio puro e suas ligas são os que apresentam menor módulo de elasticidade e aspectos mais similares aos do osso (JALLOT, 1998). 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 70. A tendência nesta época era a utilização de materiais já existentes na fabricação de próteses ortopédicas, exemplificado pelo uso da liga Ti-6Al-4V (CZYRSKA-FILEMONOWICZ et al.), originalmente desenvolvida para aplicações aeroespaciais (SEAH et al, 1998: COHEM, 1983).

Um dos problemas observados no emprego da liga Ti-6Al-4V refere-se ao provável acúmulo de vanádio, provocado pela degradação da liga em decorrência de desgaste da prótese, principalmente quando submetida a um grande esforço de impacto e atrito (joelho e cabeça do fêmur) ou pelo ataque dos fluidos orgânicos (SCALES, 1991: SEMLITSH et al., 1992). A presença de compostos de vanádio no organismo resulta, principalmente, na 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, incluindo mal de Alzheimer. Outra meta a ser atendida, seria a obtenção de ligas com baixo módulo de elasticidade (mais flexível) que pudessem simular a ação de distribuição de tensão no tecido adjacente ao osso (LONG; RACK, 1998).

A segunda geração de ligas de titânio, para utilização em implantes é isenta dos elementos alumínio e vanádio e, em geral, utilizam ligas β de titânio. Essa classe de liga apresenta elevada resistência mecânica, melhores propriedades ao entalhe e maior conformabilidade que as ligas $\alpha+\beta$. Normalmente, contêm elementos de liga como, molibdênio, nióbio, zircônio, tântalo ou ferro, e podem apresentar módulos de elasticidade menores que o da liga Ti-6Al-4V (LONG; RACK, 1998).

O desenvolvimento da segunda geração de ligas para implantes iniciou-se durante a década de 90 com as ligas β metaestáveis à base de molibdênio, Ti-15Mo (NAG et al., 2005; HENRIQUES; SILVA, 2001), 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., 1999). 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 (OKASAKI; 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 redução do módulo de elasticidade e estabilização da fase β (WANG, 1996; KURODA et al., 1996; SONG et al., 1999; DAVIDSON; KOVACS, 1994). Sabe-se que é difícil para as ligas acima serem formadas 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).

Estas pesquisas 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.

A viabilização de uma liga binária Ti-Nb é, portanto, o caminho natural dessas pesquisas. Entretanto, existe uma carência muito grande de informações a respeito da influência do nióbio na estabilização da fase β , no desenvolvimento microestrutural e principalmente, na redução do módulo de elasticidade, que são os objetivos imediatos do presente projeto.

O nióbio é, entre os metais considerados inertes, o principal estabilizador da fase β do titânio e quando ligado ao titânio na faixa entre 10 e 20 %, em % peso ou numa faixa alternativa entre 35 e 50%, produz ligas de baixo módulo de elasticidade (abaixo de 85 GPa) (DAVIDSON; KOVACS, 1994; SHNEIDER, 2001; KHAN et al., 1999).

A junção de um implante com uma estrutura óssea natural pode ocasionar perda de tecido orgânico. Experiências recentes indicam que uma transferência de carga insuficiente do implante para as áreas adjacentes do osso, pode resultar em reabsorção óssea e eventual afrouxamento da prótese. De fato, se uma carga de tração, compressão ou momento de torção na qual o osso está exposto é reduzida, decresce a espessura do osso, ocorrendo perda de massa e eventualmente osteoporose. Esse fenômeno, denominado "**escudo de tensão**", está relacionado às variações de flexibilidade ou rigidez do implante e é fortemente dependente do módulo de elasticidade.

Qualquer redução na rigidez do implante, obtida pela substituição por novos materiais de menor módulo de elasticidade, melhora a redistribuição de tensão no tecido ósseo adjacente, minimizando o efeito de escudo e prolongando o tempo de vida da prótese. Essas pesquisas provocaram um grande interesse na produção de biomateriais com baixo módulo de elasticidade e ficou estabelecido que as ligas de titânio, ideais para aplicações em implantes ortopédicos, deveriam ter baixo módulo de elasticidade, elevada resistência à corrosão e nenhum potencial tóxico (LONG; RACK, 1998).

As ligas Ti- β , nas quais as ligas à base de nióbio se incluem, apresentam as maiores relações resistência/peso, tenacidade à fratura, conformabilidade e usinabilidade dentre todas as ligas de titânio. Elas tendem a apresentar menores valores do módulo elástico, o que é desejável no caso de aplicações biomédicas (LONG; RACK, 1998). Entretanto, as 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). Portanto, é de grande interesse o estudo do comportamento mecânico desses materiais, relacionando-o à microestrutura e ao processamento.

A utilização de implantes e enxertos tem aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente devido ao aumento da vida média da população e ao índice elevado de acidentes de automóveis. O mercado nacional de implantes ortopédicos está estimado em US\$ 64 milhões anuais. No mundo, este índice atingiu o montante de US\$ 4,4 bilhões em 1999. No Brasil, são realizados em média 24 mil implantes de prótese total de quadril por ano.

As ligas de titânio são consideradas as mais adequadas para a fabricação de implantes em geral. O desenvolvimento de novas ligas visa proporcionar a melhor reconstituição funcional possível. A metalurgia do pó (M/P) tem experimentado nos últimos anos um grande desenvolvimento, e seu futuro, a curto e médio prazo, é muito promissor. A utilização da M/P na área biomédica é recente e sua grande vantagem é a obtenção de próteses próximas a seu formato final, sendo que é a única alternativa viável para a fabricação de implantes porosos para a análise de osteointegração.

2.6 METALURGIA DO PÓ (M/P)

A M/P visa transformar pós metálicos, utilizando pressão e calor por meio de um tratamento térmico de sinterização que substitui a fusão clássica e que se realiza a temperatura inferior ao ponto de fusão do metal mais importante, obtendo-se a peça ou componente próximo a seu formato final (ZAPATA, 1987).

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 às 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) (FLOES; PICKENS, 1984).

2.6.1 Obtenção de pós

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

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

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

2.6.2 Compactação

É a primeira das operações de consolidação da metalurgia do pó. Seus principais objetivos são (CHIAVERINI, 1992):

- conformar o pó e conferir a geometria final da peça, levando-se em conta as possíveis alterações dimensionais que possam ocorrer durante a sinterização;
- conferir a adequada massa específica a verde ao compactado;
- conferir a resistência mecânica necessária para o posterior manuseio; e
- proporcionar o necessário contato entre as partículas de pó, para que a operação de sinterização seja efetuada de modo mais eficiente.

Considerando os dois processos mais comuns de compactação sem aplicação de temperatura a compactação em matriz rígida e a compactação isostática, pode-se

dividir o comportamento dos pós submetidos à compressão em três estágios (CHIAVERINI, 1992):

- no primeiro estágio, as partículas são rearranjadas eliminando parcialmente a formação de vazios;
- no segundo estágio ocorre a deformação plástica das partículas, que depende principalmente da ductilidade do pó. A compressibilidade das partículas está relacionada com a sua capacidade de deformação plástica; e
- no terceiro estágio, as partículas que ficaram frágeis devido ao encruamento nos estágios anteriores, fraturam e formam fragmentos menores.

Os principais métodos de compactação são:

- Prensagem uniaxial a frio;
- Prensagem isostática a frio;
- Prensagem uniaxial a quente; e
- Prensagem isostática a quente.

2.6.2.1 Prensagem uniaxial a frio

A prensagem uniaxial a frio é a mais comum e econômica das técnicas de prensagem. É um processo versátil, prático e rápido utilizado na conformação de peças com pequenas tolerâncias dimensionais. Consiste na compactação do pó em um molde, normalmente metálico, pela ação de punções e com aplicação vertical de carga. Durante a prensagem são necessários alguns requisitos básicos para se evitar falhas durante a sinterização (PETERS, 1998):

- distribuição homogênea de tensões;
- aplicação controlada da tensão; e
- remoção cuidadosa do compactado após a prensagem.

A Figura 7 apresenta uma matriz cilíndrica simples com punções superior e inferior. A profundidade de enchimento está indicada e corresponde à distância entre a face superior da matriz e a face do punção inferior (CHIAVERINI, 1992).

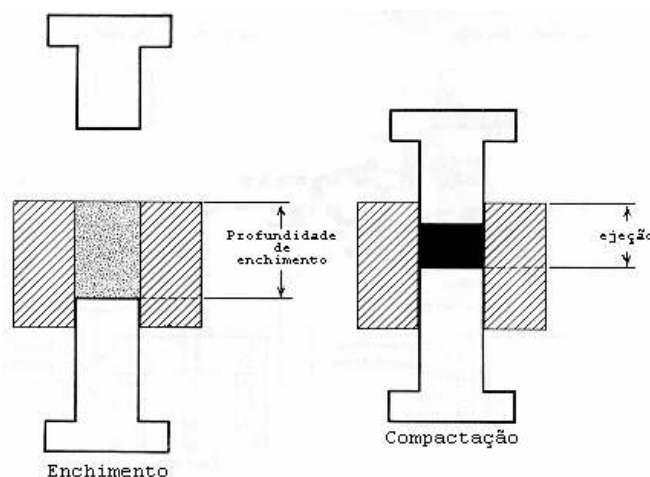


Figura 7 - Representação esquemática da operação de compactação uniaxial (CHIAVERINI, 1992).

O efeito do atrito das partículas com a parede do molde é um aspecto importante da prensagem uniaxial, pois ele acaba por restringir a transmissão uniforme da pressão aplicada, inibindo o escoamento do pó na compactação e causando gradientes de massa específica no compactado (PETERS, 1998). Outros fatores influenciam no comportamento do pó durante a operação de compactação são: natureza do pó; forma e dimensões das partículas; e presença de impurezas, como óxidos e películas de gases.

Considerando-se todos os fatores que influem na massa específica a verde, pode-se dizer que a variação da sua distribuição num compactado tende a ser minimizada ou eliminada pelo emprego das seguintes técnicas (PIORINO, 1990):

- utilização de moldes metálicos retificados, feitos com aços de alta dureza e elevada resistência mecânica;
- utilização de lubrificantes para reduzir o atrito nas paredes da matriz;
- utilização de relações baixas entre o comprimento e diâmetro do compactado; e
- utilização de processos em que se apliquem pressões iguais no extremo superior e inferior da matriz simultaneamente, associados ao sistema de camisa flutuante que permita, pelo seu movimento durante a compactação, a diminuição do gradiente de pressão.

2.6.2.2 Prensagem isostática a frio

A prensagem isostática a frio consiste na aplicação do princípio de Pascal. A transmissão da pressão é feita hidrostáticamente no interior de um vaso de pressão. Sendo que o processo ocorre em temperatura ambiente e a pressão atua igualmente em toda a superfície de um molde flexível que comprime o pó uniformemente, até a obtenção de um compactado com geometria externa menor, porém similar à do molde original (PETERS, 1998). A Figura 8 mostra uma representação desse processo.

O equipamento consiste, basicamente, de um receptáculo de material flexível, normalmente feito de elastômeros (borracha, cloreto de polivinil, etc). Além de garantir uma efetiva separação entre o meio pressurizado e o pó, o receptáculo deve ser suficientemente flexível para acomodar uma grande variação de volume, devido à compactação e ter qualidades que permitam uma fácil e segura selagem.

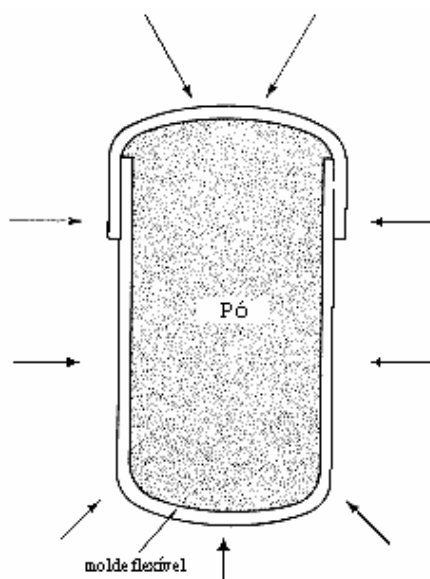


Figura 8 - Representação esquemática da prensagem isostática (KELLY, 1969).

Esse receptáculo atua, portanto, como matriz ou molde. Depois de submetido ao vácuo para remoção do ar retido, ele é vedado e mergulhado num banho líquido (água ou óleo) situado no vaso de pressão, onde o fluido pode ser submetido a pressões relativamente elevadas, de modo a exercer pressão isostática sobre o receptáculo e, conseqüentemente, no pó.

A compactação isostática a frio apresenta as seguintes vantagens:

- obtenção de valores de massa específica, maiores e mais uniformes que os da compactação uniaxial a frio;
- elevada relação comprimento/diâmetro, podendo ser obtidas peças longas e finas; e
- alta resistência a verde.

2.6.2.3 Prensagem uniaxial a quente

A prensagem uniaxial a quente combina compactação uniaxial e aquecimento, obtendo-se produtos com maior massa específica. O processo consiste na conformação do pó em um molde feito de material refratário (normalmente grafite), pela ação de punções e aplicação vertical de carga. A carga é aplicada dentro de um forno que opera em atmosfera inerte ou em vácuo, para proteção do pó e dos componentes da prensa, da oxidação ou nitretação pelo ar. As temperaturas utilizadas são menores do que as necessárias em uma sinterização convencional, devido ao efeito de densificação provocado pela pressão (CHIAVERINI, 1992).

O tempo de sinterização pode ser de alguns minutos até algumas horas, dependendo do tamanho, formato, temperatura e pressão.

As vantagens desse processo são: maior densificação, se comparado ao processo de compactação com posterior sinterização; facilidade operacional; e baixo custo do equipamento (aproximadamente US\$ 70,000.00), se comparado à prensa isostática a quente (KELLY, 1969).

2.6.2.4 Prensagem isostática a quente (HIP)

A prensagem isostática a quente é um processo que emprega, simultaneamente, pressão isostática e temperatura, obtendo-se as maiores taxas de densificação e compactados inteiramente densos. O pó é pré-compactado por prensagem uniaxial ou isostática a frio antes de ser colocado no molde flexível sendo, a seguir, hermeticamente selado em um recipiente flexível que possui a capacidade de se deformar em elevadas temperaturas. Os recipientes são de material metálico, para peças de formas simples, ou de material cerâmico/vidro, para peças de formas

complexas. Durante o processo, o compactado é submetido a uma pressão uniforme transmitida por um gás (geralmente argônio) em todas as direções. As pressões de compactação variam de 20 a 300 MPa (GOETZEL, 1993; PRICE; KOHLER, 1993).

O processo HIP, apesar de proporcionar maior densificação aos compactados, apresenta elevado custo de operação em virtude do preço do equipamento (US\$700,000.00), custo de manutenção, baixa produtividade e dificuldade operacional (PRICE; KOHLER, 1993).

2.6.3 Sinterização

Sinterização é o processo por meio do qual as partículas se ligam, por mecanismos difusionais, em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Uma característica típica da sinterização é sua sensibilidade à temperatura. A força motriz para que a sinterização ocorra é obtida pela redução na energia livre do sistema, manifestada pelo decréscimo na curvatura superficial e redução da energia superficial das partículas pela formação do contorno de grão, crescimento de pescoços entre as partículas e densificação (GERMAN, 1984). Os processos de sinterização podem ser classificados em três tipos:

- sinterização no estado sólido;
- sinterização via fase líquida; e
- sinterização ativada

2.6.3.1 Sinterização no estado sólido

Para facilitar o desenvolvimento de modelos matemáticos para sistemas ideais, o processo de sinterização no estado sólido é definido em três estágios (GERMAN, 1984):

I) Estágio inicial: caracterizado pela formação de contatos interpartículas desde a compactação, seguida pela formação e crescimento de pescoços, até o ponto onde eles começam a interferir entre si. A estrutura do poro é aberta e totalmente interconectada.

II) Estágio intermediário: caracterizado pela densificação do compactado e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados, que apresentam uma estrutura cilíndrica;

III) Estágio final: caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais. A força motriz é estritamente a eliminação da área interfacial poro-sólido. A presença de gás no poro limitará a percentagem de densificação final.

Na Figura 9, é ilustrada a variação da porosidade no processo de sinterização no estado sólido, durante os três estágios, considerando as partículas esféricas (LEE; RAINFORTH, 1990).

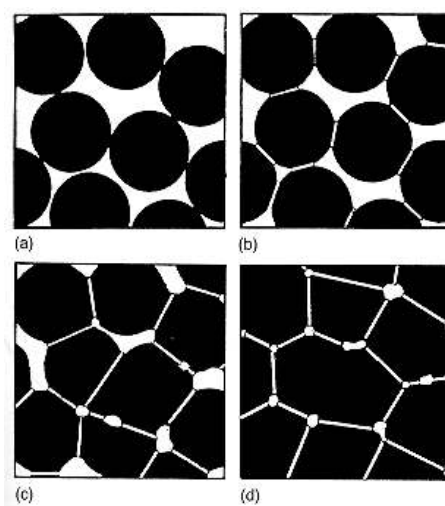


Figura 9 - Variação da porosidade durante o processo de sinterização no estado sólido
(a) partículas de pós soltos, (b) estágio inicial, (c) estágio intermediário e
(d) estágio final (LEE; RAINFORTH, 1990).

Os caminhos de transportes de massa responsáveis pela sinterização podem incluir: difusão volumétrica, difusão através do contorno de grão, difusão superficial, evaporação/condensação ou qualquer combinação deles, mas, em todos os casos, a responsável pela redução da energia superficial é a força termodinâmica.

2.6.3.2 Sinterização Via fase líquida

Em um sistema bifásico envolvendo uma mistura de pós, a formação de um líquido é possível em virtude dos diferentes pontos de fusão desses componentes. A presença de uma fase líquida ocorre num sistema quando a composição da mistura é tal que, durante o aquecimento, um dos componentes se funde; quando a fase sólida apresentar uma solubilidade limitada na fase líquida ou quando se pratica a operação de infiltração (CHIAVERINI, 1992; GERMAN, 1984).

2.6.3.3 Sinterização Ativada

A ativação da sinterização ocorre quando são alteradas as propriedades e/ou características da superfície das partículas constituintes do pó, por meio do uso de um agente ativador. Vários são os métodos de ativação, que contam com aditivos que resultam na formação de uma fase líquida ou de novas fases sólidas (CHIAVERINI, 1992). O termo sinterização ativada refere-se, portanto, a qualquer das técnicas que aumente a energia de ativação de sinterização, visando melhorar a densificação ou as propriedades do produto sinterizado.

O aumento da força motriz do processo (a partir do aumento da tensão superficial e/ou área superficial) e, conseqüente aumento da taxa teórica de sinterização pela criação de mecanismos adicionais de transporte de massa, é a principal função do ativador. Desta forma, o processo de sinterização ativada proporciona uma redução significativa na temperatura e/ou tempo de sinterização, em relação à sinterização no estado sólido. Esta redução fica clara quando se observa a sinterização do tungstênio que ocorre em temperaturas da ordem de 2800 °C . Utilizando níquel ou paládio, como ativador o tungstênio pode ser sinterizado a temperaturas em torno de 1400 °C (GERMAN, 1984).

2.6.4 Aplicações da M/P

Um dos principais consumidores de peças fabricadas por M/P é a indústria automobilística (60-70% do mercado), com uma média aproximada de 4-5 kg de peças sinterizadas por carro na Europa e 9-10 kg/carro nos EUA. Outros setores importantes são os fabricantes de eletrodomésticos, aparelhos elétricos portáteis, relógios, material esportivo, que são grandes consumidores de mancais e buchas autolubrificantes e de pequenas peças mecânicas; equipamentos de escritório como máquinas de calcular, de selar e fotocopiadoras; indústrias de filtros, de metal duro, metais refratários, freios e embreagens, peças magnéticas, contatos elétricos, etc.(VANDERMARK, 1997).

No setor aeronáutico, estão sendo fabricados por M/P discos e pás de turbina de aviões, após aprovação nos testes experimentais. Para as próximas gerações de aviões, pesquisam-se materiais avançados que permitam uma redução de peso e o uso de temperaturas de combustão maiores, pela fabricação de materiais de maior resistência a altas temperaturas, tais como, ligas de titânio (suporte para montagem de motores), de alumínio e superligas, utilizando a tecnologia de solidificação rápida na obtenção dos pós, e compactação isostática a quente ou forja de precisão (FROES, 1998).

2.6.5 Metalurgia do pó em titânio

Em termos gerais, a técnica de fabricação de peças por metalurgia do pó em titânio envolve duas etapas: a produção do pó e a compactação da mistura. Entretanto, associados a esses dois estágios aparentemente simples, diversos outros fatores estão envolvidos na produção de peças via M/P. A qualidade do pó deve influir decisivamente nas propriedades mecânicas finais, sendo necessária, portanto, a caracterização química e microestrutural do pó (WELLS et al, 1988: FLOES et al., 1980). Os pós devem ser manipulados de modo que a forma final especificada seja obtida. Isso envolve tecnologias de moldagem e fabricação de matrizes. Deve-se aplicar pressão ao pó para aumentar-se a densificação. Geralmente a compactação é exercida por uma carga de pressão uniaxial ou isostaticamente usando um meio líquido ou gasoso. A pressão pode ser aplicada em médias e altas temperaturas, ou na

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). O material compactado deve ser inspecionado. Tratamentos térmicos algumas vezes são necessários para otimizar-se as propriedades mecânicas do compactado final (ARUNACHALAN, 1982).

Existem diversas razões para o interesse industrial na M/P do titânio. Existe a óbvia atração econômica na produção de peças, que requerem pouca ou nenhuma usinagem, vantajosas propriedades mecânicas de tamanhos de grãos menores e maior homogeneidade química nas peças feitas a partir do pó (ANDERSEN et al., 1980).

2.6.5.1 Métodos para a produção de pó de titânio

Uma característica dominante entre as técnicas de metalurgia do pó em titânio existentes é que qualquer dos óxidos de titânio, extremamente estáveis, formados em uma partícula, no curso da manufatura, não pode ser removido durante o processamento. Dessa forma, os processos de obtenção dos pós de titânio são limitados àqueles que proporcionam reduzida oxidação das partículas do pó (MALKIK, 1975).

Existem vários métodos para a produção de pó de titânio, gerando um custo bastante disperso entre US\$8.00 e US\$400.00 por quilo, dependendo do método e da qualidade do pó obtido. Os principais métodos utilizados comercialmente para a produção de pó de titânio são:

- peneiramento da esponja;
- hidrogenação - desidrogenação (HDH); e
- atomização.

2.6.5.1.1 Peneiramento da esponja

Durante a etapa de briquetagem da esponja para a confecção dos eletrodos são gerados finos, não aproveitados no processo de fusão. Normalmente, esses finos de

esponja possuem tamanhos menores do que 150 μm e formato irregular. Por meio de um processo de peneiramento, esses finos são separados e posteriormente misturados a elementos de liga para a fabricação de peças por M/P. Esse material apresenta como principal vantagem o custo reduzido: US\$ 8.00/kg para a esponja pura e US\$ 12.00/kg para a mistura com elementos de liga (ELLIOT, 1998).

A principal desvantagem desse material é a possibilidade de uma densificação incompleta do produto final, devido à presença residual de cloretos de magnésio ou de sódio, dependendo do processo de fabricação da esponja. Durante a sinterização, esses cloretos tornam-se gases e, como não são absorvidos pelo titânio, podem formar porosidades (FROES: EYLON, 1993).

2.6.5.1.2 Processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH)

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), e tem sido utilizado há muitos anos para preparar pós de ligas de zircônio de alta qualidade para aplicações nucleares. Essa 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. O hidreto metálico é bastante friável. Aquecendo-se o hidreto em vácuo ocorre a degaseificação do hidrogênio dando origem ao pó metálico (MALLIK, 1974; MITIKON; BOZIC, 1996).

O processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) usa uma variedade de materiais, tais como, lingotes, barras, sucatas e cavacos de usinagem. Entretanto, em razão do período finito de 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. O custo final para o pó de titânio obtido pelo processo HDH fica em torno de US\$80.00 por quilo (ASM, 1993).

Entretanto, o baixo custo dos pós hidrogenados (cerca de US\$ 11.00/kg) torna atrativa a sua utilização (CHIAVERINI, 1992; FRIEDMAN, 1975).

2.6.5.1.3 Atomização

Em razão da extrema reatividade do titânio fundido, os pós não podem ser facilmente produzidos pelos processos de atomização, normalmente empregados em metais menos reativos como o alumínio. Esse fato levou ao desenvolvimento de inúmeros processos nos quais somente ocorre fusão local, onde o metal líquido não entra em contato com outros materiais, podendo ser atomizado logo após a sua fusão. Foram desenvolvidos então os métodos conhecidos como atomização por centrifugação, sendo os principais:

- REP- processo por eletrodo rotativo (“rotating electrode process”); e
- PREP- processo por arco de plasma (“plasma rotating electrode process”), (OH et al., 2003)

Atualmente estão sendo desenvolvidos métodos que possibilitam a obtenção de pós de alta qualidade a um custo mais reduzido. Entre esses destacam-se o método MRH (“metal hydride reduction”) que consiste na obtenção direta do pó pela redução do minério por hidreto de cálcio (FROES, 1998) e o HDH-SSF (“hydride-dehydride – solid-state spray forming”) para obtenção de micropartículas a serem usadas no “Spray Forming”. Entretanto, esses métodos ainda encontram-se em escala laboratorial.

2.6.6 Moagem da matéria-prima

Para a moagem dos materiais, após a etapa de fragilização por hidrogenização, utiliza-se um moinho de bolas. Os parâmetros de moagem são definidos pela aplicação da teoria de processamento de pós que considera as relações 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).

A velocidade angular crítica (v_{AC}), que é a velocidade à qual os componentes das forças centrífugas e o peso do material se igualam (resultando nula a ação de moagem)

e que se encontra relacionada com o diâmetro interno do moinho (D). Desta forma, a velocidade crítica v_{AC} pode ser calculada conforme Equação 1;

$$v_{AC} = 42,3/(D)^{1/2} \quad (1)$$

Onde :

v_{AC} = Velocidade angular crítica.

D = diâmetro interno do moinho.

A velocidade ótima de rotação é da ordem de 75% da velocidade crítica aplicável para moinhos com meios de moagem de baixa densidade e 60% quando se utiliza de meios de moagem de alta densidade (Almanaque Cerâmico: 1998).

A quantidade de meio 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 é de, aproximadamente 60 % deste volume (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1981). Esta quantidade pode ser calculada segundo a Equação 2:

$$P = V \times d_b \times p \times 0,60 \quad (2)$$

Onde:

P = Quantidade de bolas (Kg);

d_b = Peso específico das bolas (Kg/L)

V = Volume útil do moinho

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

2.6.7 Influência do tempo de moagem

A compactação é uma das etapas mais importante na obtenção de materiais pelo processo de sinterização. As características do compacto a verde terão grande influência nas propriedades do material sinterizado. Para uma melhor compactação, ou “densidades a verde” existe uma relação otimizada entre a pressão de compactação e as características do pó a ser compactado. Para uma maior fluidez, partículas esféricas seriam ideais e permitiriam um melhor enchimento da matriz, por outro lado, para um melhor empacotamento é necessário que haja uma distribuição de tamanho de partículas, que possam preencher os vazios que ficam quando partículas de mesmo tamanho entram em contato.

Desta forma, torna-se importante conhecer o efeito do processo de moagem nas características do pó para aperfeiçoar os resultados obtidos com os corpos-de-prova sinterizados.

2.6.8 Técnicas de obtenção de ligas de titânio

As duas técnicas mais utilizadas para a obtenção de ligas de titânio por M/P são a de pós pré-ligados (*Prealloyed - PA*) e a que utiliza a mistura de pós elementares (*Blended elemental - BE*) (GERMAN, 1984; FLOES et al., 1980).

2.6.8.1 Técnica de pós pré-ligados

Na técnica de pós pré-ligados (*Prealloyed*), os pós são obtidos preferencialmente por PREP por meio da liga com a constituição química desejada. Para a produção de peças de alta integridade e com dimensões próximas às finais (“near-net shape”) é geralmente aplicada a técnica “prealloyed” aliada à compactação por prensagem isostática a quente (HIP), utilizando-se pós pré-ligados limpos com partículas esféricas. As peças obtidas apresentam densificação máxima e mínima contaminação o que confere melhores propriedades mecânicas ao compactado. Entretanto, o uso dessas técnicas somente é indicado na produção de peças onde o interesse pelo desempenho do material supera o fator econômico, uma vez que todas as técnicas envolvidas são de elevado custo (SUJATA et al., 1993).

2.6.8.2 Técnica de mistura de pós elementares

Na técnica de mistura de pós elementares (*blended elemental*), o pó de titânio é misturado aos pós dos outros elementos constituintes da liga antes da prensagem (IVASISHIN et al., 2000). Uma vez que os materiais de início sejam partículas de forma irregular e de pequeno tamanho, a mistura é de relativamente fácil compactação. A principal desvantagem no seu uso é que a mistura de pós deve ser preparada cuidadosamente de modo que uma distribuição uniforme dos elementos de liga seja

obtida para evitar, por exemplo, segregação gravimétrica (MOODY et al., 1993; WELSH et al., 1998 HAGIWARA;EMURA., 2003).

As principais características desta técnica são:

- o custo do pó é menor, podendo ser utilizados pós oriundos do processo de hidrogenação-desidrogenação (HDH) ou mesmo finos de esponja de titânio.
- a mistura dos pós elementares pode ser compactada a frio em razão do baixo limite de resistência do pó de titânio puro, e melhor ancoramento das partículas. Pós pré-ligados são muito resistentes e normalmente esféricos, pois em geral são obtidos por PREP. Esses fatores prejudicam a compactação a frio sob pressões convencionais.

Dos vários tipos de pós e ligas de titânio em uso, os mais simples de produzir são aqueles oriundos da moagem ou peneiramento de esponjas de titânio, o material de partida para todos os produtos de titânio.

2.7 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

A resistência mecânica de um material pode ser descrita como o nível de tensão na qual ocorre a fratura. Uma vez que os materiais fraturam em diferentes níveis de tensão, sob carregamentos diferentes (compressão, tração ou flexão), é necessário especificar o teste utilizado na obtenção de um determinado valor para a resistência mecânica de um material. Apesar de existirem diferentes ensaios e muitas geometrias de testes e corpos-de-prova, aplicáveis aos materiais convencionais, sua aplicabilidade não é direta para os materiais frágeis. A necessidade de obtenção de dados confiáveis torna a escolha de uma metodologia de avaliação complexa no sentido de se evitar erros que venham a mascarar os resultados.

A resistência mecânica dos materiais frágeis é normalmente definida pela expressão "Módulo de Ruptura", obtido como resultado de ensaio (teste) de fratura em corpos-de-prova em forma de "barras" (ensaio de flexão em três e quatro pontos), conforme pode ser visto esquematicamente na Figura 10. Embora o volume de material submetido ao carregamento máximo seja pequeno quando do teste de flexão, este tem sido empregado por suas características intrínsecas, como facilidade de preparação de corpos-de-prova e execução do ensaio. Quantificações, independente

do tamanho do corpo-de-prova, em termos de resistência média por unidade de volume ou unidade de área podem ser introduzidas alternativamente, possibilitando a correlação entre resultados obtidos por diferentes testes.

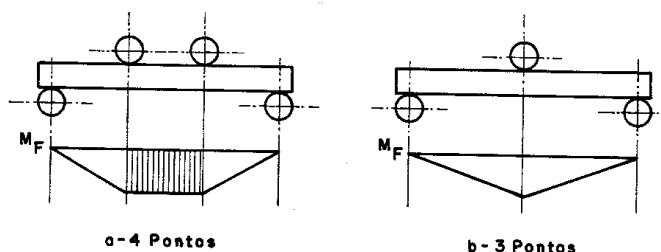


Figura 10 - Configuração esquemática do ensaio de flexão em três e quatro pontos.

2.7.1 Determinação do módulo elástico por extensometria.

A avaliação do módulo elástico, que é um valor particularmente importante para materiais utilizados em implantes cirúrgicos, pode ser obtida com a utilização de extensometria.

Ensaio que utiliza “strain gage” (ou medidores de deformação) permitem a obtenção de valores confiáveis do módulo de elasticidade dos materiais. Normalmente, medidores de deformação são empregados para medir tensões em pontos particulares de uma superfície. Em geral é necessária a medida de três deformações em um ponto para definir os campos de tensão e deformação. A conversão de deformações em tensões requer o conhecimento de constantes elásticas, como E e ν , do corpo de prova. Porém, em casos especiais o estado de tensões pode ser estabelecido com o uso de um único medidor de deformação. Considerando um estado uniaxial de tensões onde $\sigma_{yy} = \tau = 0$ e a direção σ_{xx} conhecida, se posicionarmos o “strain gage” com o eixo coincidente com o eixo x , a tensão será dada pela Equação 3.

$$\sigma_{xx} = E \varepsilon_{xx} \quad (3)$$

onde:

σ = Tensão aplicada ao material pelo carregamento que originou a deformação;

E = Módulo elástico do material; e

ε = Deformação medida com “strain gage”.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIAS – PRIMAS

3.1.1 Caracterização do material recebido

Para a obtenção da liga Ti-35Nb, objetivo deste estudo, foram utilizados finos de esponja de titânio e cavacos de nióbio. Estes materiais passaram por um processo de hidrogenação, para transformá-los em pó, tornando o material friável e frágil, facilitando a moagem.

Foram realizadas análises químicas para caracterizar os materiais como recebidos (esponja e o cavaco) e os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise química dos materiais utilizados para a obtenção da liga Ti-35Nb por metalurgia do pó.

Elementos	Finos de Ti (% peso)	Cavacos de Nb (% peso)
C	0,02	0,02
S	< 0,001	0,002
Fe	0,28	0,01
Al	0,04	0,05
V	0,01	ND
Mg	0,39	0,002
Cu	0,002	ND
Ni	0,003	ND
Cr	ND	ND
O	0,07	0,15
H	NA	NA
N	0,003	0,05
Ta	NA	0,2

ND = não detectado

NA = não analisado

3.1.2 Obtenção dos pós

Os pós dos elementos titânio e nióbio foram obtidos, pelo processo de moagem produzidos na Divisão de Materiais, AMR/IAE/CTA, a partir dos materiais hidrogenados.

3.1.2.1 Titânio

A Figura 11 mostra o aspecto dos finos de titânio produzido pela antiga planta-piloto para obtenção de esponja de titânio da Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (AMR/IAE/CTA).



Figura 11 - Aspecto dos finos de esponja utilizados para obtenção de pó de titânio.

Esses finos foram previamente lavados com solvente orgânico (acetona) e secos ao ar livre. A etapa de hidrogenação foi realizada a temperatura de 500 °C, durante 3 h, com pressão de 0,1 MPa. Utilizou-se para essa etapa um forno com sistema de alto vácuo ($1,33 \times 10^{-5}$ Pa), marca Thermal Technolog Inc, modelo 1000-3060-FP 20, pertencente à AMR/IAE/CTA, que é mostrado na Figura 12.



Figura 12 (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).

3.1.2.2 Nióbio

O nióbio também foi hidrogenado para facilitar a obtenção do pó pelo processo de moagem em moinho de bola. O nióbio foi produzido e fornecido em forma de cavacos, pelo Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (DEMAR-FAENQUIL/USP – Campus Lorena). A temperatura de hidrogenação para o nióbio foi de 800 °C com tempo de permanência de 3 h.

3.1.2.3 Moagem da matéria-prima utilizada

Para a moagem do titânio e do nióbio, após a etapa de fragilização por hidrogenização, foi utilizado um moinho de bolas, que pode ser observado na Figura 13. De acordo com o volume do recipiente de moagem, foi definida a velocidade de moagem de 65 rpm, correspondente a 60% da velocidade crítica. A moagem dos pós foi feita a seco, utilizando apenas bolas como meio de moagem.



Figura 13 – Detalhe do moinho de bolas utilizado para moagem dos materiais após a fragilização.

A moagem do pó hidrogenado (fragilizado) foi feita após o resfriamento ao forno, sendo que para evitar contaminação, tanto as bolas como o recipiente, foram confeccionados em titânio puro. Esta moagem foi feita em vácuo 0,133 Pa, à temperatura ambiente, para evitar oxidação.

3.1.2.4 Estudo sobre o tempo de moagem

Um estudo do efeito do tempo de moagem foi feito para o Ti buscando obter a distribuição granulométrica ideal para a produção de amostras com elevada densificação. Amostras foram obtidas após moagem de 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24 e

36h. Foram então determinados o tamanho médio das partículas e a distribuição de tamanhos utilizando o analisador de partículas CILAS. A morfologia das partículas de titânio foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura.

3.2 PROCESSAMENTO DA LIGA TI-35Nb

Amostras da liga Ti-35Nb foram obtidas pela técnica de mistura de pós elementares (blended elemental -BE). Os pós de Ti e Nb foram utilizados no estado hidrogenado visando ativar a sinterização, pela presença do hidrogênio durante o processo, e a redução dos custos, uma vez que a etapa de desidrogenação é muito demorada. Efetuou-se, primeiramente, a pesagem dos pós precursores na estequiometria da liga, em balança analítica marca Mettler Toledo, modelo PB30021 com precisão de 0,01 g para uma carga total de 100 g. Essa quantidade de 100 g foi definida em função do tamanho do recipiente do misturador. O tempo de mistura utilizado foi de 30 min feita em misturador mecânico tipo planetário marca FRITSCH modelo 05-2001. A característica principal deste tipo de moinho (planetário) é a de trabalhar com velocidades maiores que as do moinho rotativo. Esta velocidade pode chegar a 80 % da velocidade crítica, aumentando a eficiência tanto da moagem como da mistura. Por estar padronizado, utilizou-se a velocidade no nível 5 do equipamento, correspondente a 80 % da velocidade crítica.

A Figura 14 ilustra detalhe do moinho planetário utilizado para mistura dos pós.



Figura 14 – Fotografia. Vista geral do moinho planetário, marca FRITSCH modelo 05-2001 utilizado para a mistura dos pós de titânio e nióbio.

3.2.1 Preparação dos corpos-de-prova

3.2.1.1 Prensagem uniaxial a frio

Após a mistura, os pós foram prensados uniaxialmente a temperatura ambiente, em uma prensa manual sob pressão de 40 MPa.

Para várias análises, ensaios e caracterizações feitas neste estudo (evolução microestrutural, microdureza e difração de raios X), foram preparados corpos-de-prova cilíndricos de 15 mm de diâmetro, por 6,0 mm de altura, que foram obtidos com a utilização de uma matriz de camisa flutuante, mostrada na Figura 15.



Figura 15 - Matriz de compactação cilíndrica de 15 mm de diâmetro.

Para a obtenção dos corpos-de-prova para os ensaios de caracterização mecânica foi utilizada uma matriz de seção retangular, também de camisa flutuante, ilustrada na Figura 16.



Figura 16 - Matriz de compactação de barras prismáticas.

Os corpos-de-prova foram preparados na forma de barras prismáticas com as seguintes dimensões: 53 x 5,4 x 4,5 mm.

3.2.1.2 Prensagem isostática a frio

Após a compactação uniaxial, os corpos-de-prova obtidos foram compactados isostaticamente a frio. A utilização desta técnica de prensagem visa promover uma maior densificação a verde de uma forma mais homogênea. Para a prensagem isostática, os corpos-de-prova foram encapsulados sob vácuo em moldes flexíveis de látex, conforme Figura 17, e introduzidas no vaso de pressão cilíndrico da prensa. A prensa isostática utilizada neste trabalho foi a do tipo KIP 100 E, marca Paul Weber, de procedência alemã, com capacidade de 100 t, dotada de câmara cilíndrica de 50 mm de diâmetro e altura útil de 160 mm. A pressão máxima é de 500 MPa. Esse equipamento pode ser visto na Figura 18.

A pressão isostática aplicada foi de 350 MPa por 30 s.



Figura 17 - Detalhe dos corpos-de-prova encapsulados para a etapa de prensagem isostática frio.



Figura 18 - Prensa isostática a frio (Paul Weber) utilizada neste trabalho.

3.2.2- Sinterização

Os corpos-de-prova compactados foram sinterizados em um forno a vácuo, com elemento resistivo de grafite e temperatura máxima de 2500 °C, da Thermal Technolog Inc, modelo 1000-3060-FP 20.

3.2.2.1 Sinterização de corpos-de-prova de 15mm de diâmetro

Os corpos-de-prova de 15 mm de diâmetro foram sinterizados entre 700 e 1500 °C, em intervalos de 100 °C. Essa etapa teve a finalidade de possibilitar um estudo sobre a evolução microestrutural e otimizar a temperatura final de sinterização da composição estudada, além de avaliar o efeito do tempo de moagem do pó nas propriedades do material obtido.

A sinterização foi feita em vácuo de $1,33 \times 10^{-5}$ Pa, com taxa de aquecimento de 20 °C/min. Após atingir a temperatura especificada, os corpos-de-prova permaneceram nesse patamar por duas horas.

Para o estudo comparativo entre os corpos-de-prova obtidos a partir da mistura dos pós moídos em diferentes tempos, optou-se por sinterizá-las simultaneamente, em uma mesma corrida, evitando assim a introdução de qualquer outra variável.

3.2.2.2 Sinterização de corpos-de-prova para ensaios mecânicos

Para a sinterização dos diversos corpos-de-prova para os ensaios mecânicos foi desenvolvido, junto ao DEMAR-FAENQUIL/USP, um sistema de quatro cadinhos de nióbio que se acoplam verticalmente com diâmetro e altura compatíveis com a área útil do forno. Na Figura 19, são ilustrados detalhes do cadinho desenvolvido e da forma de carregamento dos corpos-de-prova para sinterização.



Figura 19 - Detalhes do cadinho e da forma de carregamento dos corpos-de-prova para sinterização. (a) detalhe dos corpos-de-prova; (b) conjunto dos cadinhos; (c) montagem dos cadinhos; e (d) montagem final.

Desta forma, este sistema de múltiplos cadinhos desenvolvido permitiu sinterizar simultaneamente 20 corpos-de-prova com as seguintes dimensões 53 x 5,4 x 4,5 mm³. Este sistema permitiu aumentar a eficiência de sinterização, gerando lotes homogêneos de corpos-de-prova e, conseqüentemente, minimizando o número de variáveis que possam interferir nos resultados.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Pós hidrogenados

3.3.1.1 Distribuição granulométrica

As análises da distribuição granulométrica dos pós de hidretos de titânio e nióbio moídos em diferentes tempos, foram realizados no Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares - IPEN/USP, utilizando o equipamento CILAS (a laser), modelo 1064 Líquido (Faixa: 0.004 µm – 500.00 µm / classe 100). Para estas análises os pós foram diluídos em água destilada, utilizando como agente dispersante o pirofosfato de sódio.

3.3.1.2 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 à 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.

3.3.2 Caracterização dos corpos-de-prova sinterizados

3.3.2.1 Determinação da massa específica

A massa específica dos corpos-de-prova sinterizados da liga Ti-35Nb foi calculada segundo a norma ASTM C 693-2003, que se baseia no princípio de

Arquimedes, conforme a Equação 4.

$$\rho = [(\rho_{H_2O} \times P_s) - (\rho_{Ar} \times P_i)] / (P_s - P_i) \quad (4)$$

onde P_s é o peso seco (g); P_i é o peso imerso na água (g); ρ_{ar} é a massa específica do ar na temperatura do ensaio (g/cm^3); ρ_{H_2O} é a massa específica da água na temperatura do ensaio (g/cm^3) e ρ é a massa específica da amostra sinterizada (g/cm^3).

3.3.2.2 Análise química em corpos-de-prova sinterizados

A análise química da amostra da liga Ti-35Nb, foi feita aplicando-se diferentes métodos em função do elemento a ser determinado.

Para a análise dos elementos carbono e enxofre foram utilizados o método de análise por combustão direta (ASTM E 1019, 2003). Para dosagem dos elementos manganês, alumínio, ferro, vanádio, cobre, níquel e cromo, utilizou-se a técnica de absorção atômica por meio de um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA-ZV Plus, marca VARIAN e, os elementos oxigênio, hidrogênio e nitrogênio foram analisados utilizando a técnica de gás inerte no Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

3.3.2.3 Ensaios de Dureza na Escala Microdureza Vickers

Foram realizadas medidas de dureza na escala microdureza Vickers (HV) em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb preparadas metalograficamente.

As medidas foram feitas em um microdurometro digital marca FUTURE TECH, modelo FM-7, do Laboratório Metalográfico da AMR/IAE/CTA, de acordo com a norma ASTM E 384 (2005), sendo aplicada uma carga de 500 gf com tempo de penetração de cinco segundos.

3.3.2.4 Análise por difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas nos pós elementares de Titânio e Nióbio e nos corpos-de-prova da liga Ti-35Nb após sinterização, para identificação das fases presentes. A difração foi feita com a utilização do equipamento marca PHILIPS, modelo PW 1830, pertencente à AMR/IAE/CTA.

3.3.2.5 Exame e análise microestrutural

Os exames e análises foram realizados no Laboratório Metalográfico da Divisão de Materiais (AMR/IAE/CTA), com o auxílio de microscopias óptica e eletrônica de varredura visando investigar a evolução das fases presentes na liga Ti-35Nb e identificar possíveis descontinuidades decorrentes do processo.

A prática metalográfica envolveu as seguintes etapas :

- embutimento em baquelite, com prensagem a 200 °C, por 15 minutos, com pressão de compactação de 0,5 MPa.
- lixamento na sequência de lixas d'água: 80, 120, 320, 400 e 600;
- polimento mecânico-químico realizado em pano de feltro utilizando, uma solução de ácido oxálico e alumina;
- ataque químico (reagente Kroll) na proporção de 3 mL HF: 6 mL HNO₃: 100 mL H₂O.

Para a realização dos exames metalográficos, utilizaram-se os microscópios: óptico, marca LEICA, modelo DM RXP e eletrônico de varredura, LEO modelo 435Vpi (SE, 20KV). As análises químicas por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) foram realizadas por meio de um detector de raios X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

3.4 ENSAIOS MECÂNICOS

3.4.1 Ensaios de avaliação da tensão de ruptura em flexão

Os ensaios mecânicos para a determinação da tensão de ruptura em flexão foram realizados na temperatura ambiente, em um equipamento marca INSTRON modelo 4301 (Figura 20), com base na norma ASTM C 1161- 2002. Utilizou - se a configuração de 3 pontos, com vãos de 40 mm e velocidade de ensaio fixada em 0,5 mm/min.

Para a caracterização mecânica, em flexão de três pontos, foram ensaiados 07(sete) corpos-de-prova.



Figura 20 - Detalhes da máquina de ensaio INSTRON modelo 4301 utilizada para ensaio da liga Ti-35Nb, em flexão de três pontos, à temperatura ambiente.

Na Figura 21 é ilustrado o detalhe dos corpos-de-prova sinterizados, com as dimensões de 45 x 4,0 x 3,0 mm³, utilizados para o ensaio de flexão em três pontos.

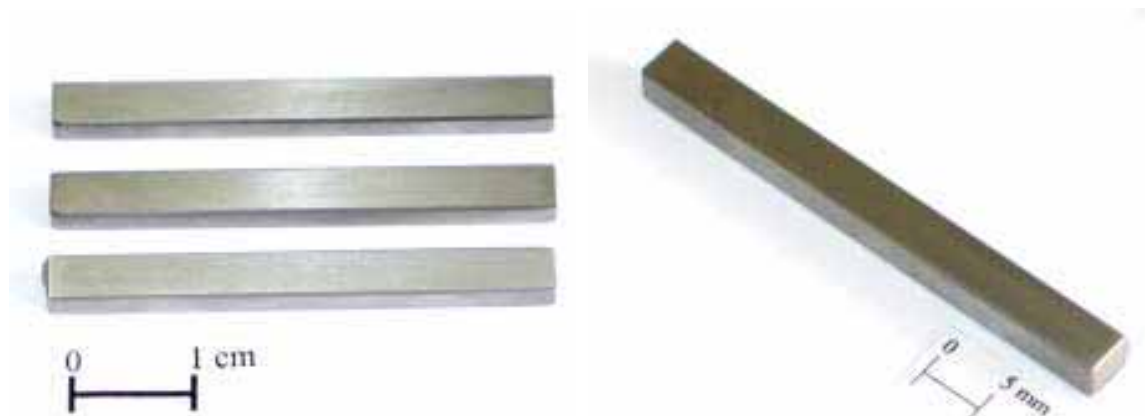


Figura 21 - Detalhe dos corpos-de-prova sinterizados utilizados para o ensaio de flexão em três pontos

Para determinação da tensão de ruptura em flexão, utilizou-se a Equação 5, a seguir:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (5)$$

onde:

- σ = Tensão de flexão;
- P = Carga de ruptura;
- h = Altura do corpo-de-prova;
- l = Vãos entre os suportes de carregamento; e
- b = Largura do corpo-de-prova

3.4.2 Ensaios de avaliação da tensão de ruptura em tração

Os ensaios de tração também foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos marca INSTRON, modelo 4301, baseando-se na norma ASTM E8M (2003), adaptando as dimensões dos corpos-de-prova em função das limitações de área útil impostas pelo forno utilizado. A velocidade utilizada para o ensaio de tração foi de 1,5 mm / min.

De forma análoga ao ensaio de flexão, foram ensaiados 07(sete) corpos-de-prova da liga Ti-35Nb em tração.

Na Figura 22 é ilustrado o detalhe dos corpos-de-prova utilizados para os ensaios de tração.



Figura 22 – Detalhe dos corpos-de-prova utilizados para ensaio de tração.

3.4.3 Ensaio para determinação do módulo elástico

O módulo de elasticidade foi determinado a partir dos ensaios de flexão e tração, com a colocação de “strain gage” na superfície que é tracionada e na direção do tracionamento. Dessa forma, determinando-se a tensão σ e com o valor da deformação dada pelo “strain gage”, a avaliação do módulo é direta usando-se a Equação 3.

A determinação do módulo com o uso de “strain gage” foi realizada no laboratório da AIE/IAE/CTA, em uma máquina de ensaio universal hidráulica, marca WOLPERT, modelo AZ 2500 com taxa de deslocamento de 0,5 mm/min utilizando o “strain gage” E.A-13-03066-120 Ω unidirecional, da EMEME. Foram ensaiados 03 (três) corpos-de-prova da liga Ti-35Nb.

A etapa de fixação dos “strain gages” na superfície dos corpos-de-prova é a mais importante do processo, pois está diretamente ligada à precisão da medida. Após algumas experiências sem sucesso envolvendo a preparação da superfície e a

utilização de diferentes tipos de aderentes, conseguiu-se estabelecer um procedimento adequado.

A preparação ideal da superfície foi obtida com a seguinte seqüência:

- Preparação da superfície com pasta de diamante de 6 μm (polimento);
- Limpeza da superfície com ácido fosfórico diluído em água;
- Uso de amônia para neutralização do ácido; e
- Limpeza com acetona.

A colagem foi feita utilizando-se a cola TRIBOND 496. Após a colagem, a última etapa foi a soldagem dos terminais do tipo CTF-38C – EMEME.

A Figura 23 mostra os corpos-de-prova com os strain gages colados, já prontos para serem ensaiados.



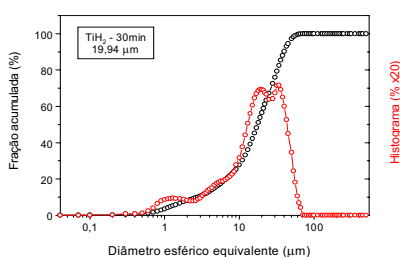
Figura 23 - Ilustra os corpos-de-prova de flexão e de tração preparados para o ensaio com acompanhamento por extensometria.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

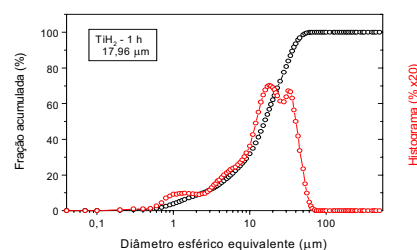
4.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

4.1.1 Análise granulométrica e morfológica dos pós de hidreto de titânio para diferentes tempos de moagem

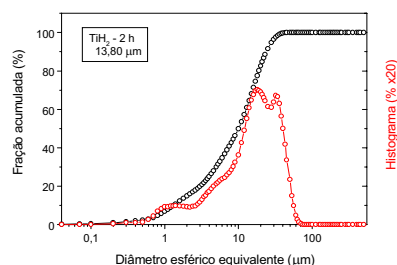
Na análise das curvas de distribuição granulométrica dos pós de titânio, observou-se uma redução do tamanho médio de partícula (de 19,94 para 4,90 μm) com o aumento do tempo de moagem (Figuras 24 e 25).



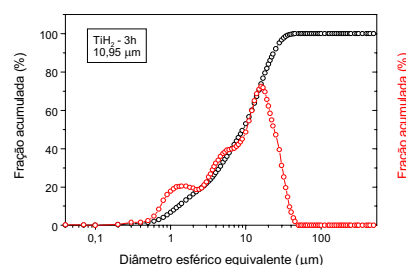
(a) 30 min



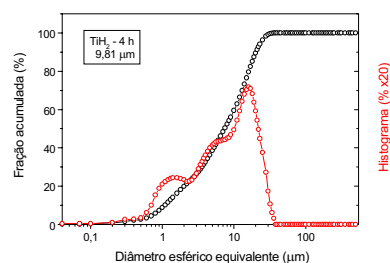
(b) 1 h



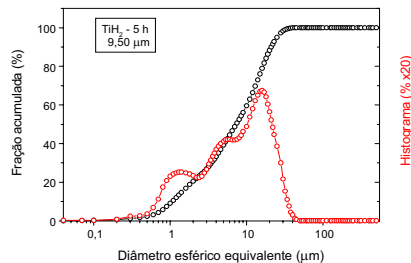
(c) 2 h



(d) 3 h



(e) 4 h



(f) 5h

Figura 24 - Distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) moídos de 30 min a 5h.

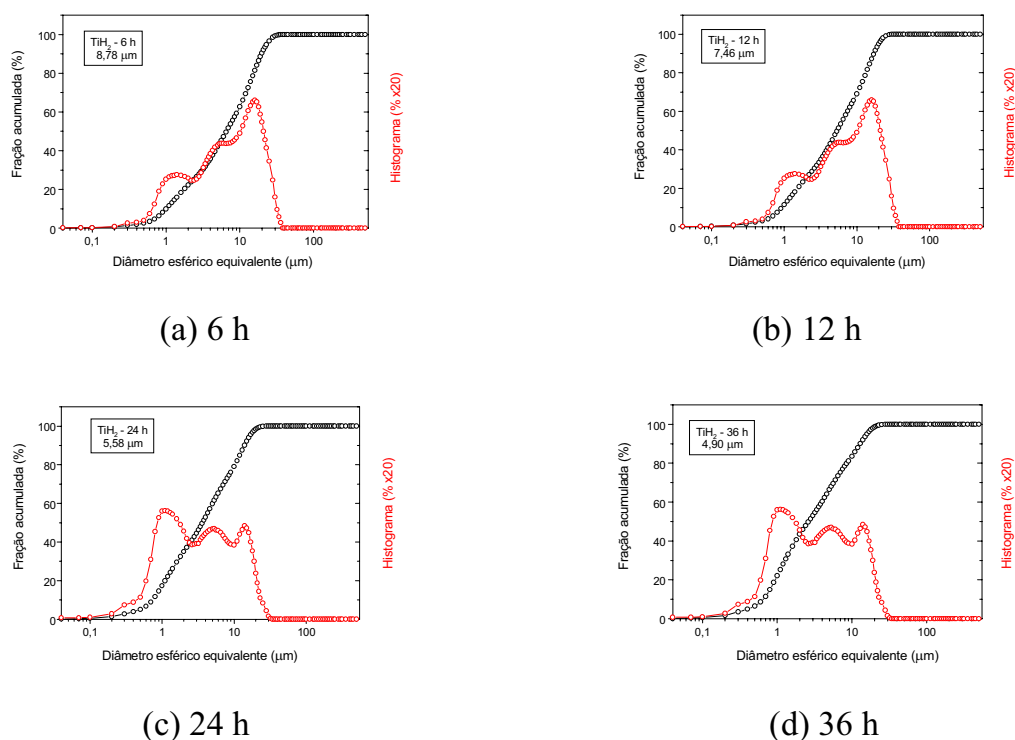


Figura 25 - Distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio (TiH_2) moídos de 6 a 36 h.

Para tempos menores de moagem (30 min a 6 h), observou-se uma maior percentagem de partículas com maior diâmetro médio, em torno de 15 μm . Com o aumento do tempo de moagem percebe-se uma tendência ao estabelecimento de uma frequência trimodal que se consolida para os tempos de 24 e 36 h. O início desta tendência pode ser observado para o tempo de moagem de 3 h, Figura 24 (d). O estabelecimento de uma frequência trimodal, verificada para os tempos de moagem de 24 e 36 h, em torno dos diâmetros médios de 1, 6 e 15 μm , representa a condição mais propícia para um bom empacotamento gerando uma melhor compactação e conseqüente densificação.

Destaca-se que a distribuição granulométrica dos pós de hidreto de titânio, para 24 h, Figura 25 (c) e para 36 h, Figura 25 (d), mostraram bastante semelhança em sua frequência trimodal. Porém o tempo de 36 h foi escolhido para a continuidade do trabalho porque além das vantagens da frequência trimodal, é gerado um tamanho

médio de partículas menor que o tempo de 24 h. Ressalte-se que quanto menor a partícula, mais reativo é o pó, o que favorece a sinterização.

Para avaliação do efeito do processo de moagem nas propriedades do material a ser obtido, optou-se por comparar as características do pó moído em 36 h com o pó obtido após 12 h de moagem. Para este tempo (12 h), pode ser observado na figura 25 (b), um tamanho médio de partícula de $7,46\mu\text{m}$ e uma predominância do diâmetro médio de $15\mu\text{m}$, contrastando com a distribuição trimodal obtida para a moagem em maior tempo.

Na análise da morfologia dos pós foi observada uma tendência à diminuição da razão de aspecto das partículas com o aumento do tempo de moagem (Figura 26), percebendo-se, em alguns casos, um certo arredondamento das partículas. Portanto, baseado nessas análises ratificou-se a decisão de realizar as moagens dos pós de Ti e Nb nos tempos de 12 e 36 h, conforme mencionado no parágrafo anterior.

Para as amostras de pós de titânio moídas em tempos menores (30 min e 1 h) observou-se uma morfologia mais irregular e alongada. A partir de 2 h os pós apresentaram uma morfologia tipicamente angular e com baixa razão de aspecto. Após essas análises observou-se que os pós de titânio moídos a partir de 12 h começaram a apresentar uma condição próxima da ideal, pois além de possuírem menor tamanho médio de partículas, representavam uma distribuição mais igualitária entre os pós com tamanhos pequenos, médios e grandes (ao se observarem os histogramas). Entretanto, o efeito da distribuição dos tamanhos de partícula é complexo. Uma dispersão otimizada dos tamanhos de partículas pode proporcionar uma maior densificação durante a sinterização, pois uma mistura de partículas finas, médias e grossas confere ao pó melhor fluidez e melhor empacotamento e, conseqüentemente, melhores características de compactação.

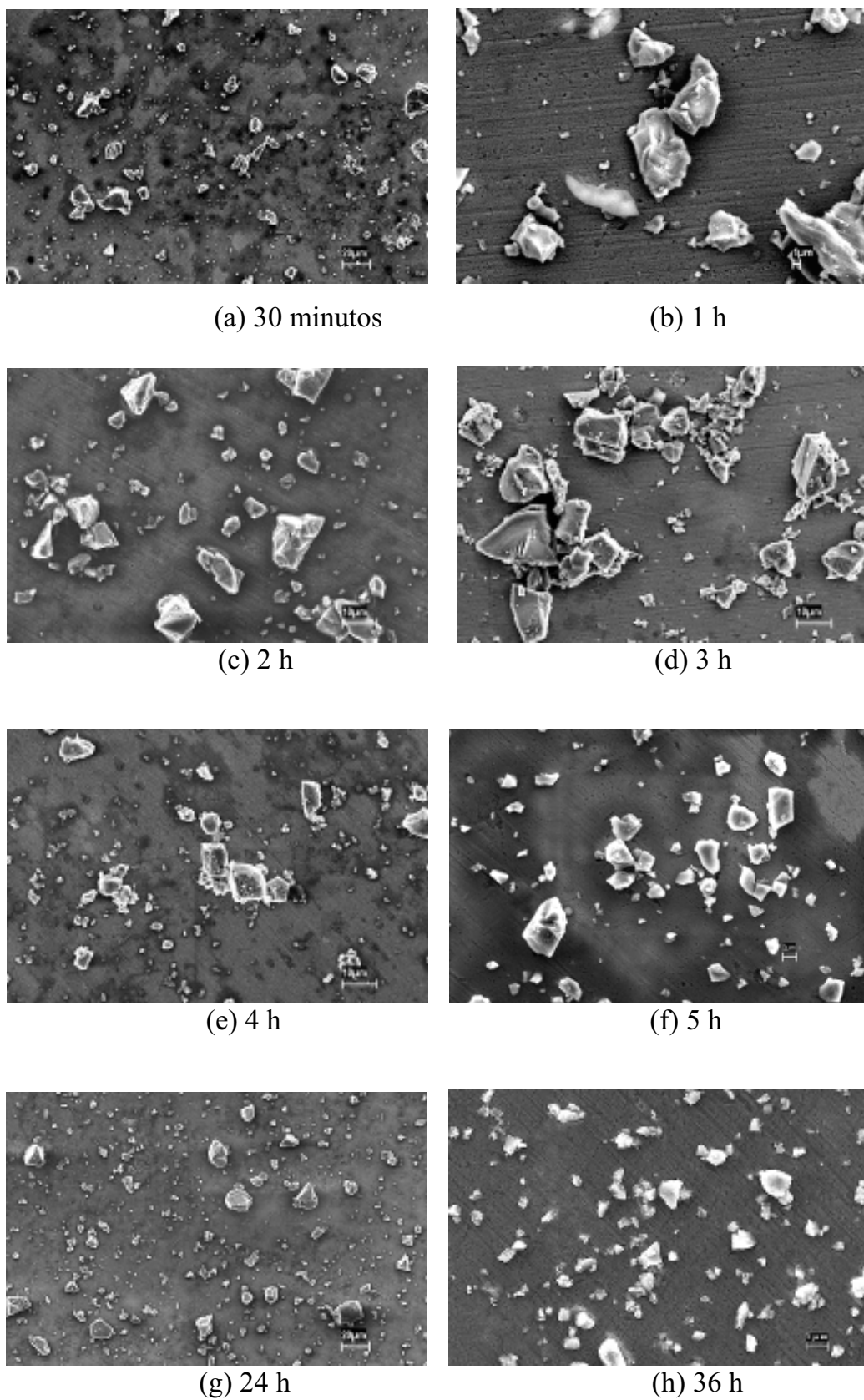


Figura 26 - Morfologia dos pós de hidreto de titânio (TiH₂) moídos entre 30 min a 36 h (MEV).

4.1.2 Análise granulométrica e morfológica dos pós de hidreto de titânio e nióbio para tempos de moagem por 12 e 36 h

Baseado no estudo feito com o pó de titânio, foram realizadas moagens de hidretos de titânio e nióbio, utilizando-se os tempos de 12 e 36 h, para efeito comparativo das propriedades obtidas, principalmente densificação e evolução microestrutural. As Figuras 27 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 dois pós de titânio e nióbio nas duas condições de moagem pré estabelecidas, 12 e 36 h.

Pode-se observar a característica trimodal nos pós de titânio e o deslocamento do perfil, em função do tempo de moagem, no sentido de produzir partículas de tamanho menor para o maior tempo. Já para o Nióbio, o comportamento observado foi monomodal, sendo que o tempo de moagem promoveu o deslocamento da curva para a esquerda, no sentido das partículas menores.

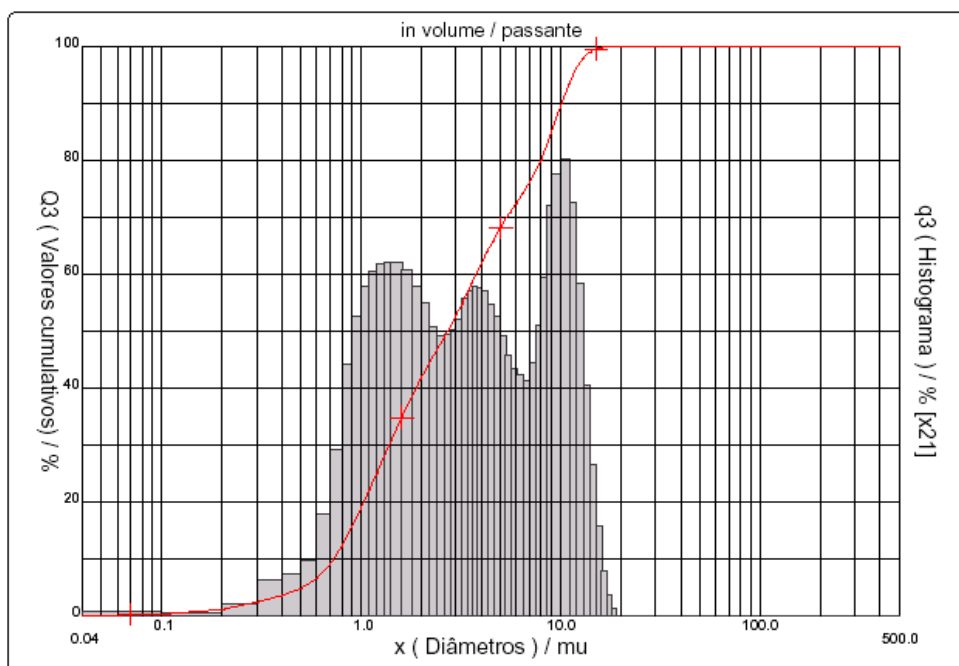


Figura 27 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio moído por 12 h.

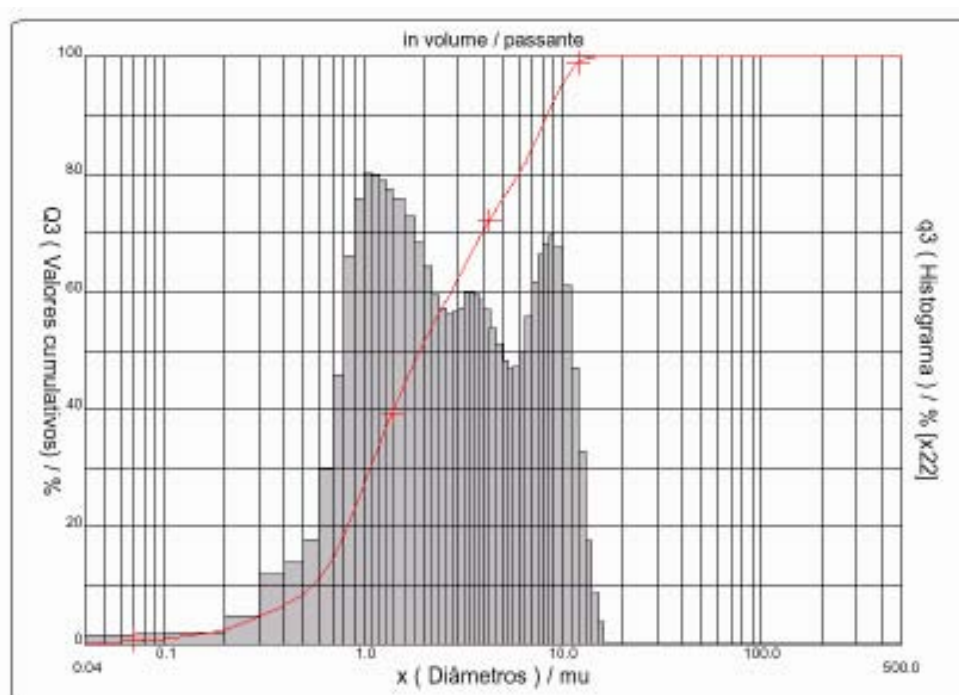


Figura 28 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de titânio moído por 36 h.

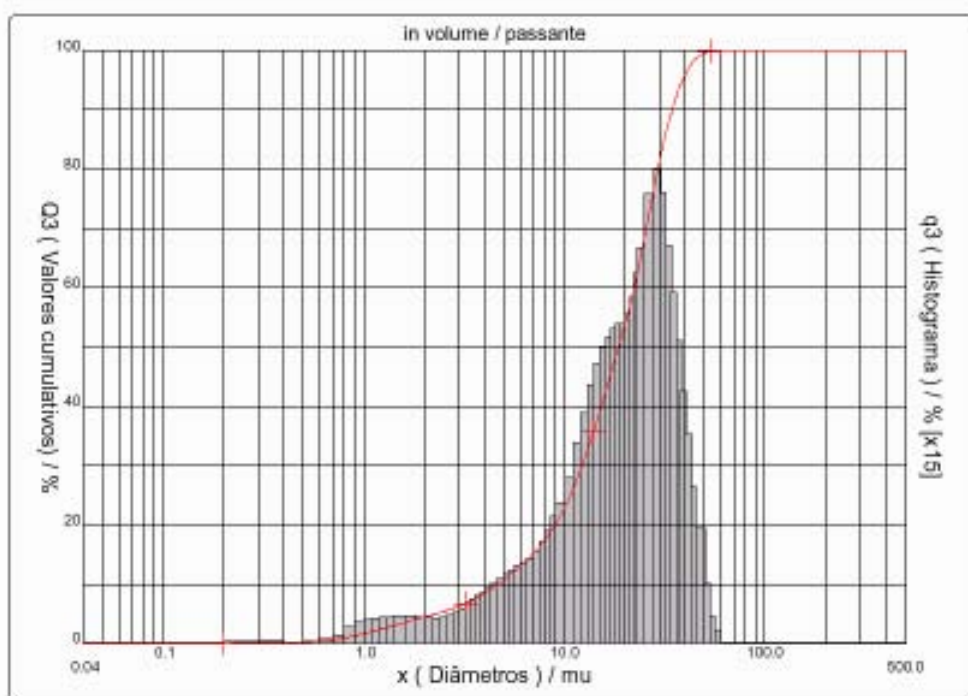


Figura 29 – Curva de distribuição granulométrica das partículas para o hidreto de nióbio moído por 12 h

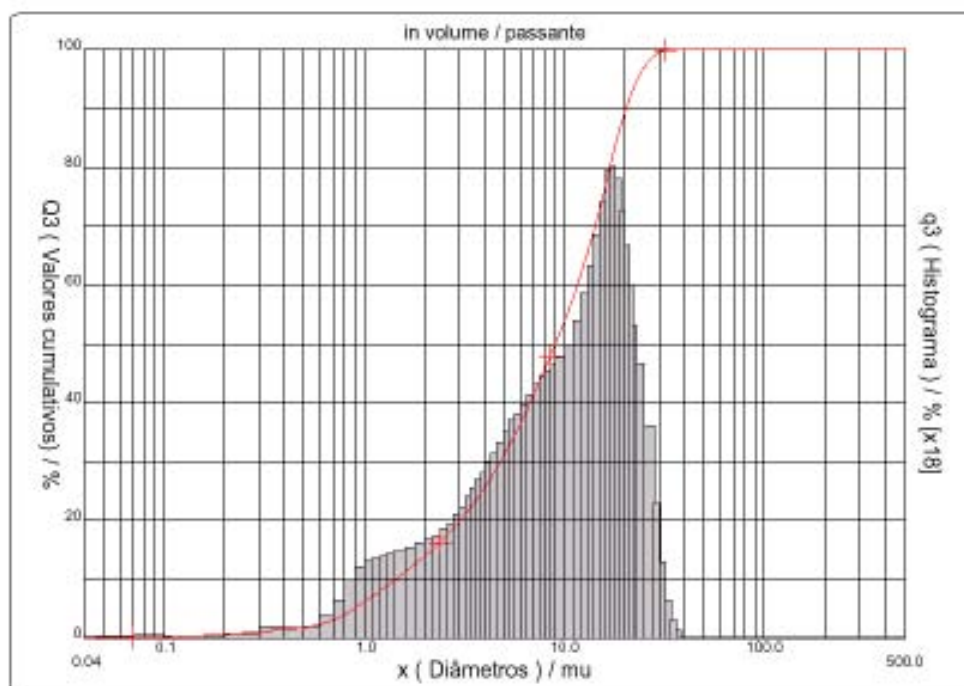


Figura 30 – Curva de distribuição granulométrica das partículas de hidreto de nióbio moído por 36 h.

Na Tabela 5 são mostrados os valores do diâmetro médio e a distribuição de tamanho de partícula de hidretos de titânio e nióbio moídos por 12 e 36 h, resultantes desta análise.

Tabela 5 - Diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula de hidretos de titânio e nióbio moídos por 12 e 36 h.

Amostra	Distribuição (μm)			Diâmetro médio (μm)
	d (10%)	d (50%)	d (90%)	
TiH ₂ – 12h	0,73	2,71	10,11	4,18
TiH ₂ – 36h	0,56	1,93	8,37	3,28
NbH ₂ – 12h	4,69	18,66	34,51	19,44
NbH ₂ – 36h	1,45	9,06	20,41	10,22

Os exames morfológicos realizados nos pós de hidretos de titânio e nióbio produzidos para obtenção de amostras da liga Ti-35Nb apresentaram partículas angulares com uma tendência ao arredondamento, características que favorecem a uma maior fluidez e adensamento aparente, conforme pode ser observado nas Figuras 31 a 34.

As partículas de nióbio apresentaram maiores tamanhos médios, quando comparados com o pó de titânio, em virtude de apresentarem uma menor reatividade ao hidrogênio, ou seja, absorvem menos hidrogênio e, portanto, são menos friáveis, tornando o processo de moagem menos eficaz. Nota-se também que os pós de nióbio tendem a alcançar uma forma esférica principalmente para o tempo maior de moagem, 36 h. Este comportamento pode ser visto na Figura 33 para 12 h de moagem e na Figura 34 para 36 h de moagem.

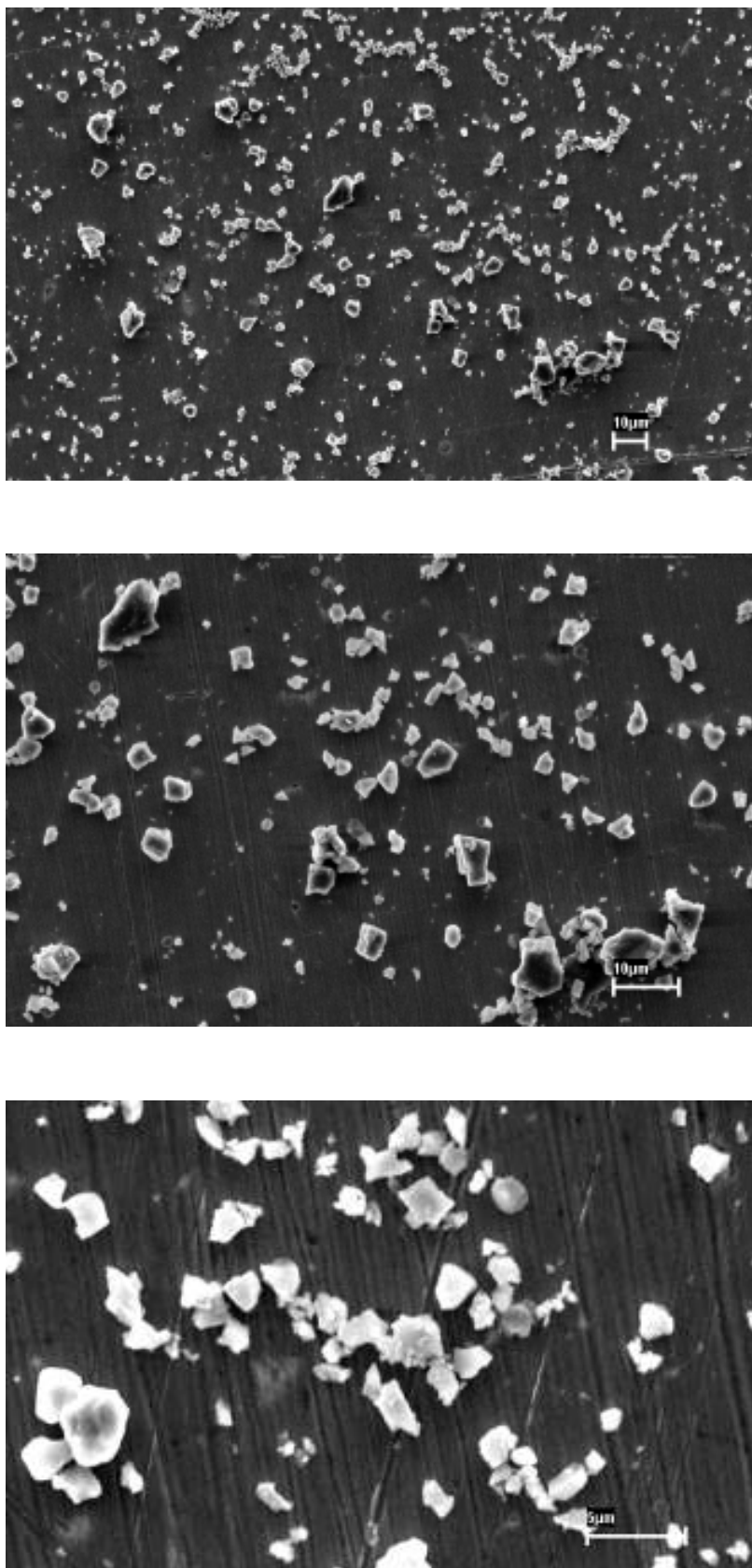


Figura 31 – Morfologia das partículas do pó de hidreto de titânio moído por 12 h.

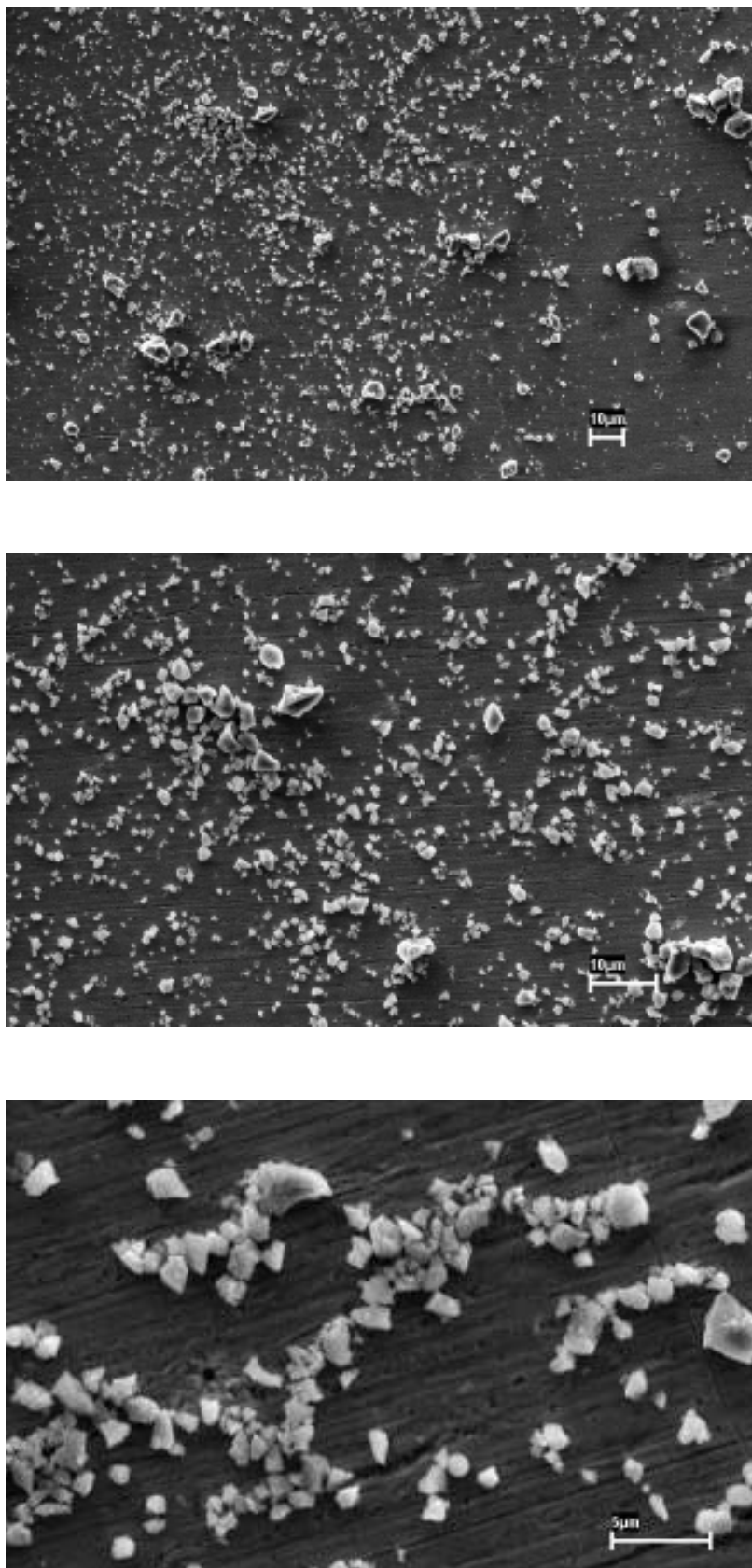


Figura 32 – Morfologia das partículas do pó de hidreto de titânio moído por 36 h.

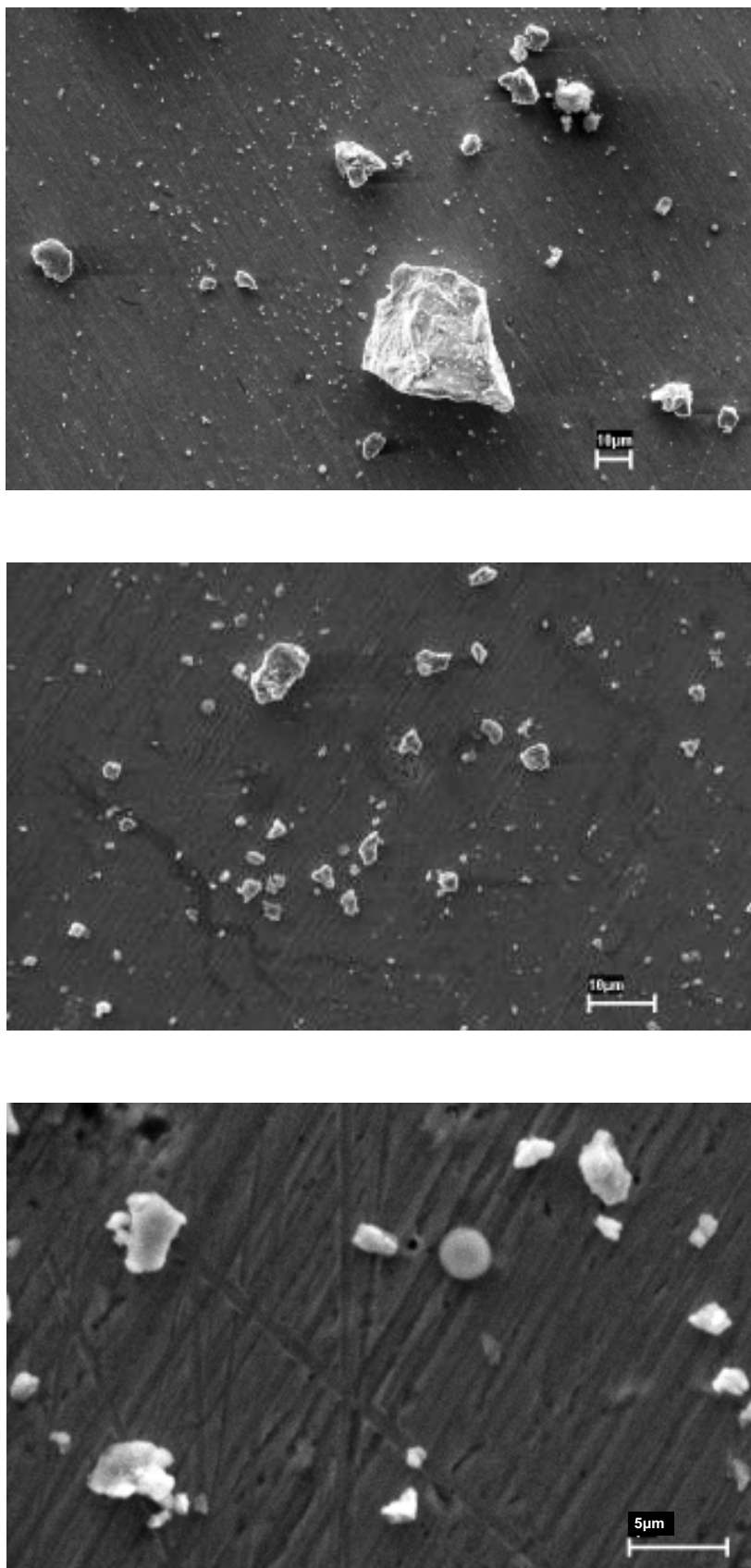


Figura 33 – Morfologia das partículas do pó de hidreto de nióbio moído por 12 h.

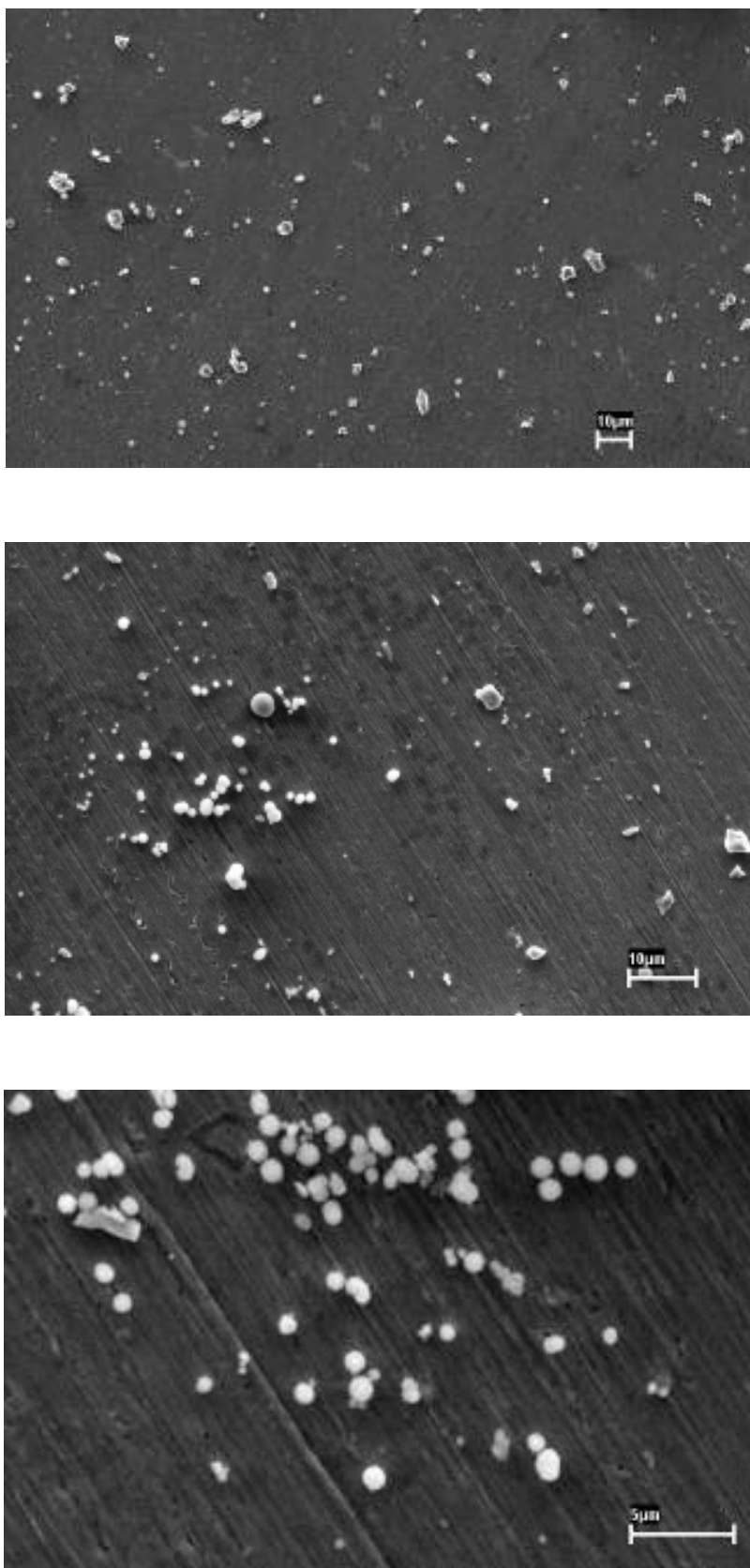


Figura 34 – Morfologia das partículas do pó de hidreto de nióbio moído por 36 h.

4.2 ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PÓS ELEMENTARES

Na Figura 35 são apresentados os difratogramas obtidos para os pós de titânio e nióbio obtidos após hidrogenação e moagem por 36 h. Os resultados indicaram apenas picos de hidretos destes metais, demonstrando a completa hidrogenação dos elementos e a eficiência do processo e equipamentos utilizados.

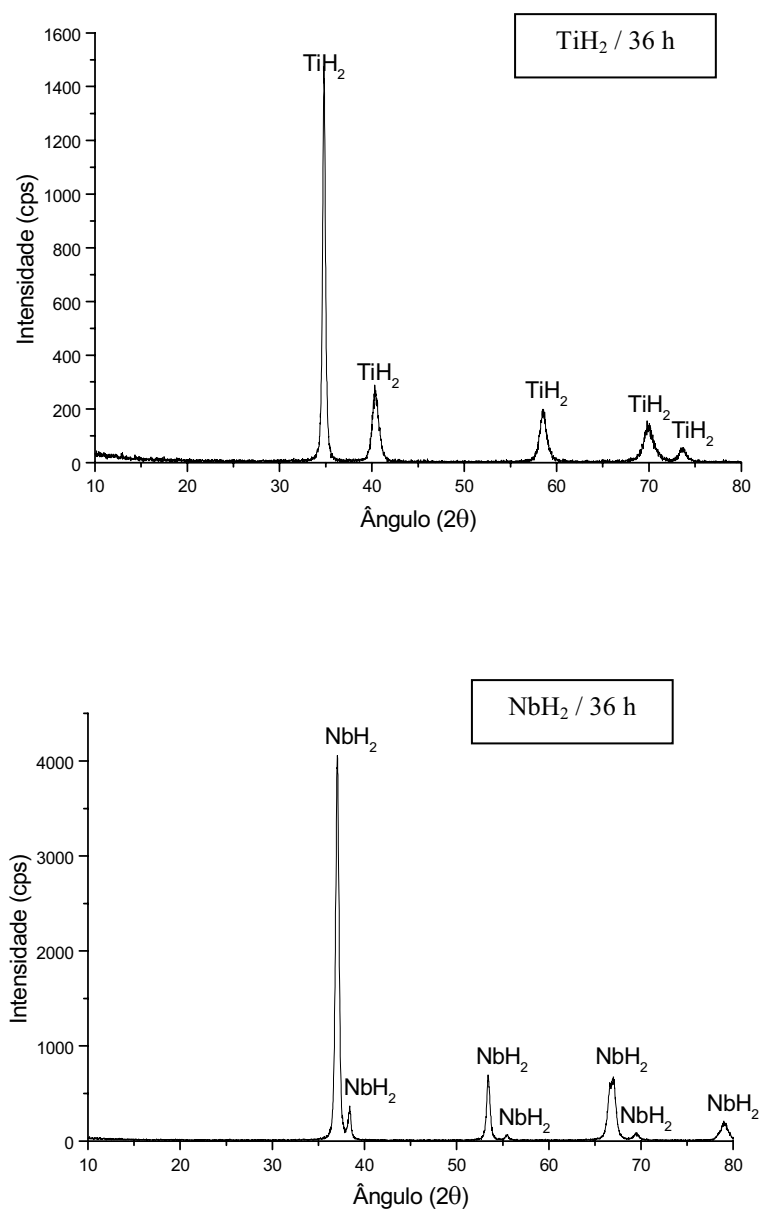


Figura 35 - Difratogramas de raios X dos pós de TiH_2 e NbH_2 moídos por 36 h.

4.3 DENSIFICAÇÃO

O gráfico da Figura 36 mostra o resultado do estudo de densificação feito com as misturas de pós da liga Ti-35Nb (moídas por 12 e 36h), prensadas uniaxial e isostaticamente a frio e sinterizadas entre 700 e 1500 °C, com tempo de patamar de 2 h. A diferença entre os valores de massa específica obtidos para os dois tempos de moagem, em cada temperatura de sinterização, tendeu a diminuir com o aumento da temperatura. Para corpos-de-prova sinterizados a 700° C, obteve-se uma densificação de 78,7%, em relação à massa específica teórica (5,41 g/cm³), para a mistura moída por 12 h e 83,2% para 36 h. Já os corpos-de-prova sinterizados a 1500° C apresentaram densificação de 95,0% e 97,4%, respectivamente para as misturas moídas por 12 h e 36h.

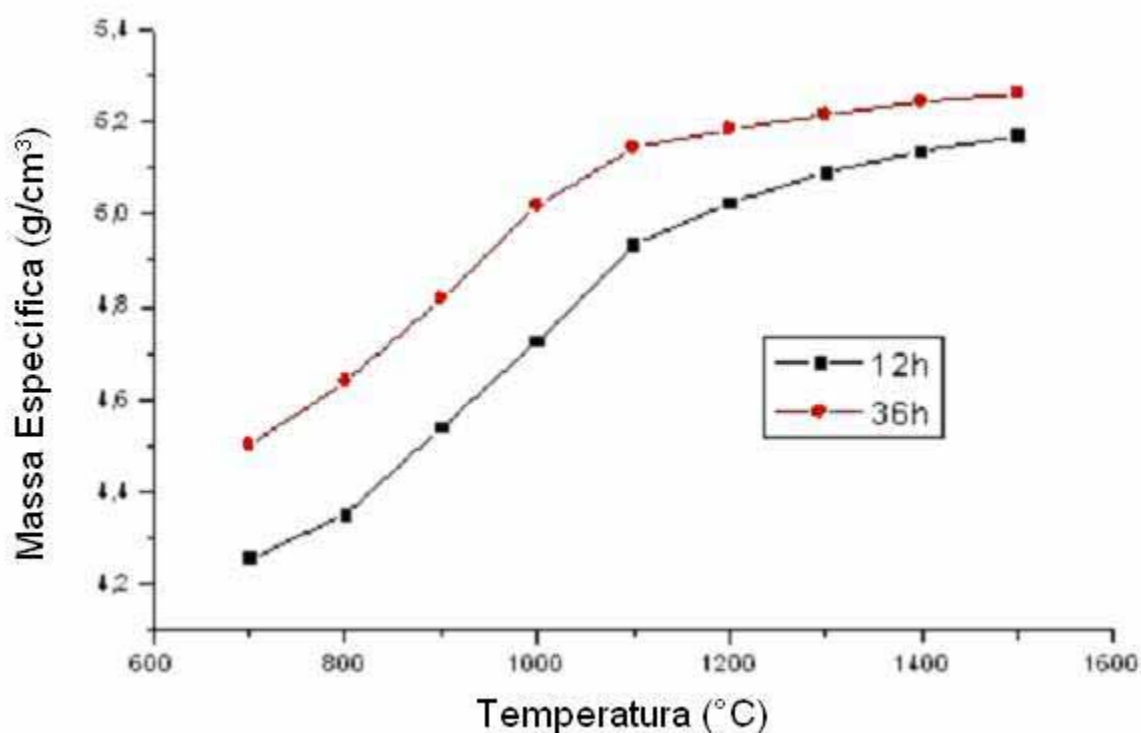


Figura 36 - Variação da massa específica dos corpos-de-prova da liga Ti-35Nb com a temperatura de sinterização (700 a 1500 °C).

Observa-se a maior eficiência dos pós moídos por 36 h (de menor granulometria) na densificação dos corpos-de-prova após sinterização, possibilitada pela maior densificação a verde e também pela maior reatividade do pó na sinterização.

4.3.1 Análises químicas em corpos-de-prova sinterizados

Os resultados das análises químicas realizadas em amostras retiradas do corpo-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizado a 1500° C/ 2h estão apresentados na Tabela 6. Os resultados obtidos encontram-se próximos dos valores observados em amostras de ligas da mesma classe produzidas por técnicas convencionais (fusão e forjamento), inclusive para os teores de elementos intersticiais (C, H, O e N).

Tabela 6 – Análises químicas da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500° C/ 2h.

Ti-35Nb	
Elementos	%
C	0,023
S	0,004
Fe	0,04
Al	0,14
V	0,01
Mg	0,001
Cu	0,002
Ni	0,004
Cr	0,009
O	0,0562
H	0,00087
N	0,0152

4.3.2 Ensaios de dureza na escala microdureza Vickers (Hv)

O gráfico da Figura 37 mostra o resultado da avaliação da microdureza Vickers (HV) para o ciclo de sinterizações de 700 a 1500 °C, em corpos-de-prova preparados com pós moídos por 12 e 36 h.

Pode ser observada a evolução da dureza em função das temperaturas de sinterização estudadas, principalmente em virtude da eliminação de porosidade e dissolução das partículas de Nb com o aumento da temperatura de sinterização.

Para a menor temperatura de sinterização, 700 °C obteve-se o valor de 140,1Hv para o pó moído por 12 h e 193,9 Hv para 36 h. Para a maior temperatura utilizada 1500 °C, a microdureza atingiu o valor de 373,8 Hv para o pó moído por 12 h e 394,8 Hv para 36 h.

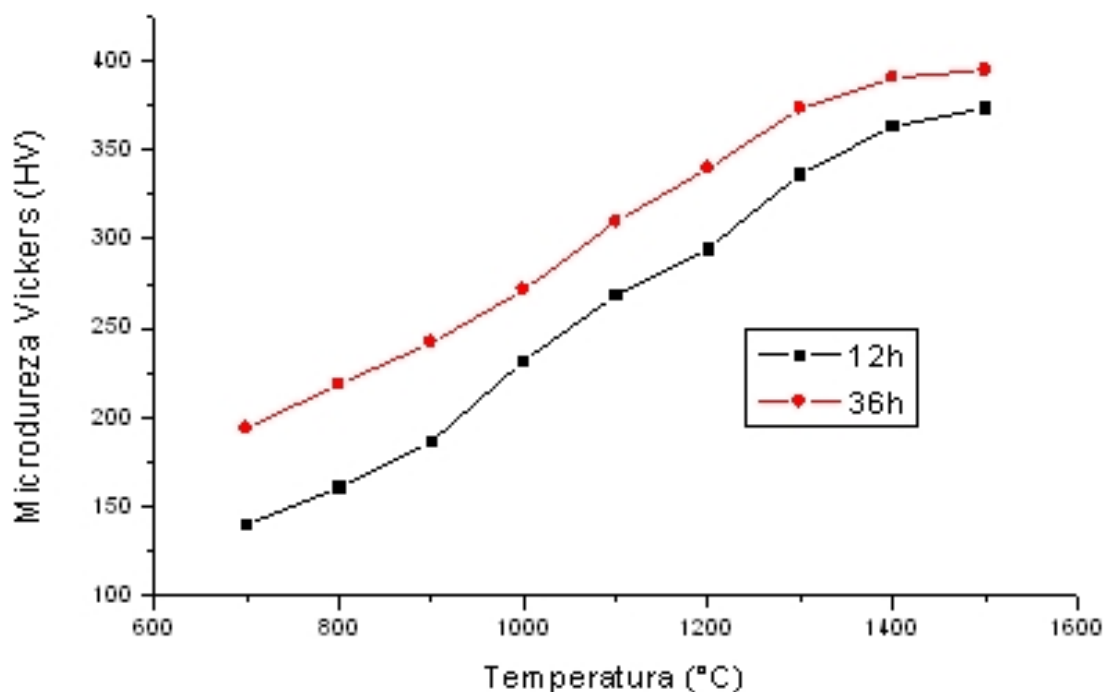


Figura 37 – Gráfico de dureza na escala microdureza Vickers em função da temperatura de sinterização.

4.3.3 Desenvolvimento microestrutural

A evolução microestrutural, a partir da sinterização da liga Ti-35Nb entre 700 e 1500 °C, é apresentada na seqüência das Figuras 38 a 55, para os pós moídos em 12 e 36 horas. Em geral, as amostras com pós elementares moídos em 36 horas apresentaram melhores resultados em termos de dissolução e difusão dos elementos, em virtude de apresentarem partículas de tamanho menor, portanto apresentando menor distância entre os centros das partículas. Dessa forma, a sinterização foi mais eficaz, apresentando maior densificação e menor porosidade.

As amostras sinterizadas a 1500 °C (Figuras 54 e 55) apresentaram os melhores resultados em termos microestruturais e de microdureza, quando comparados às amostras nas demais temperaturas. Nessa temperatura, os elementos se dissolveram e difundiram homogeneamente, observando o início da tendência de estabilização de uma microestrutura homogênea monofásica β . Isto ocorre em virtude da dissolução das partículas de Nb que é um forte estabilizador da fase β . A temperatura de 1500° C foi definida como limite máximo neste estudo, uma vez que temperaturas mais elevadas e/ou tempos maiores no patamar levaram apenas ao crescimento de grão. Além disso, em testes de sinterização em temperaturas acima de 1500° C, observou-se o amolecimento das amostras, por se aproximar do ponto de fusão do Ti (1668°C), ocorrendo aderência com o material do cadinho, quase impossibilitando sua remoção.

O início da sinterização da liga Ti-35Nb ocorre a 700° C (Figuras 38 e 39), a partir da dissolução das partículas de nióbio (regiões claras), que mudam a morfologia, de angular para arredondadas. Observa-se que, ao redor das regiões com núcleo de nióbio há o surgimento de regiões de fase β , que se originam a partir da difusão de nióbio, nas partículas de titânio circunvizinhas. Abaixo dessa temperatura não foi observado qualquer indício de dissolução dos elementos ou atividade de transporte de massa.

A 800° C (Figuras 40 e 41), observa-se o mesmo comportamento e torna-se claro que o desenvolvimento microestrutural da liga será dependente da dissolução das partículas de nióbio, de elevado ponto de fusão (2477 °C), que atua como um agente

nucleador da fase β . Nas regiões mais distantes dos núcleos de Nb, inicia-se a formação de microestrutura do tipo Widmanstätten, com placas das fases α e β .

Entre 900 e 1000 °C (Figuras 42 a 45), observa-se o coalescimento das regiões de fase β e o contínuo crescimento da microestrutura Widmanstätten, uma vez que a dissolução de Nb vai chegando nas áreas de titânio mais distantes. Ainda são observadas muitas áreas contendo predominantemente titânio.

A 1100 °C, (Figuras 46 e 47), observa-se que a microestrutura Widmanstätten continua a se difundir nas regiões contendo grande número de partículas de titânio. Essa microestrutura é estável enquanto o teor do elemento estabilizador da fase β não excede um valor crítico, que ao ser ultrapassado, dá origem a regiões essencialmente β . Observam-se ainda algumas regiões com acúmulo de partículas de nióbio, indicando que a etapa de mistura pode ser melhorada, embora diversos avanços tenham sido aplicados na técnica utilizada, desde o início dos trabalhos.

A 1200 °C, (Figura 48 e 49), observa-se a presença de algumas regiões β estabilizadas. Entretanto, em áreas onde a dissolução dos elementos ocorre mais lentamente, há o contínuo surgimento de regiões bifásicas Widmanstätten em regiões originadas por partículas de titânio, embora ainda existam áreas contendo apenas Ti.

A 1300 °C (Figuras 50 e 51) observa-se o coalescimento das regiões bifásicas e praticamente não existem mais áreas contendo predominantemente titânio. A 1400 °C, (Figuras 52 e 53), ainda se observa regiões contendo nióbio não dissolvido que correspondem às regiões onde houve um maior acúmulo de partículas de nióbio.

A 1500 °C, (Figuras 54 e 55), observa-se o fim da dissolução e homogeneização das últimas regiões ricas em nióbio. Nota-se também, a presença de porosidade associada a essas regiões que ocorre em virtude da lentidão no processo de transportes de massa durante a sinterização. A microestrutura final é caracterizada por finas placas aciculares de fase α dispersas em regiões de matriz de fase β , numa variedade microestrutural típica de ligas β metaestáveis, que foge ao padrão tradicional Widmanstätten das ligas $\alpha+\beta$, principalmente em razão da maior quantidade de fase β presente na microestrutura (acima de 70%). As Figuras 56 e 57 apresentam quadros com a evolução microestrutural das amostras da liga nas condições estudadas.

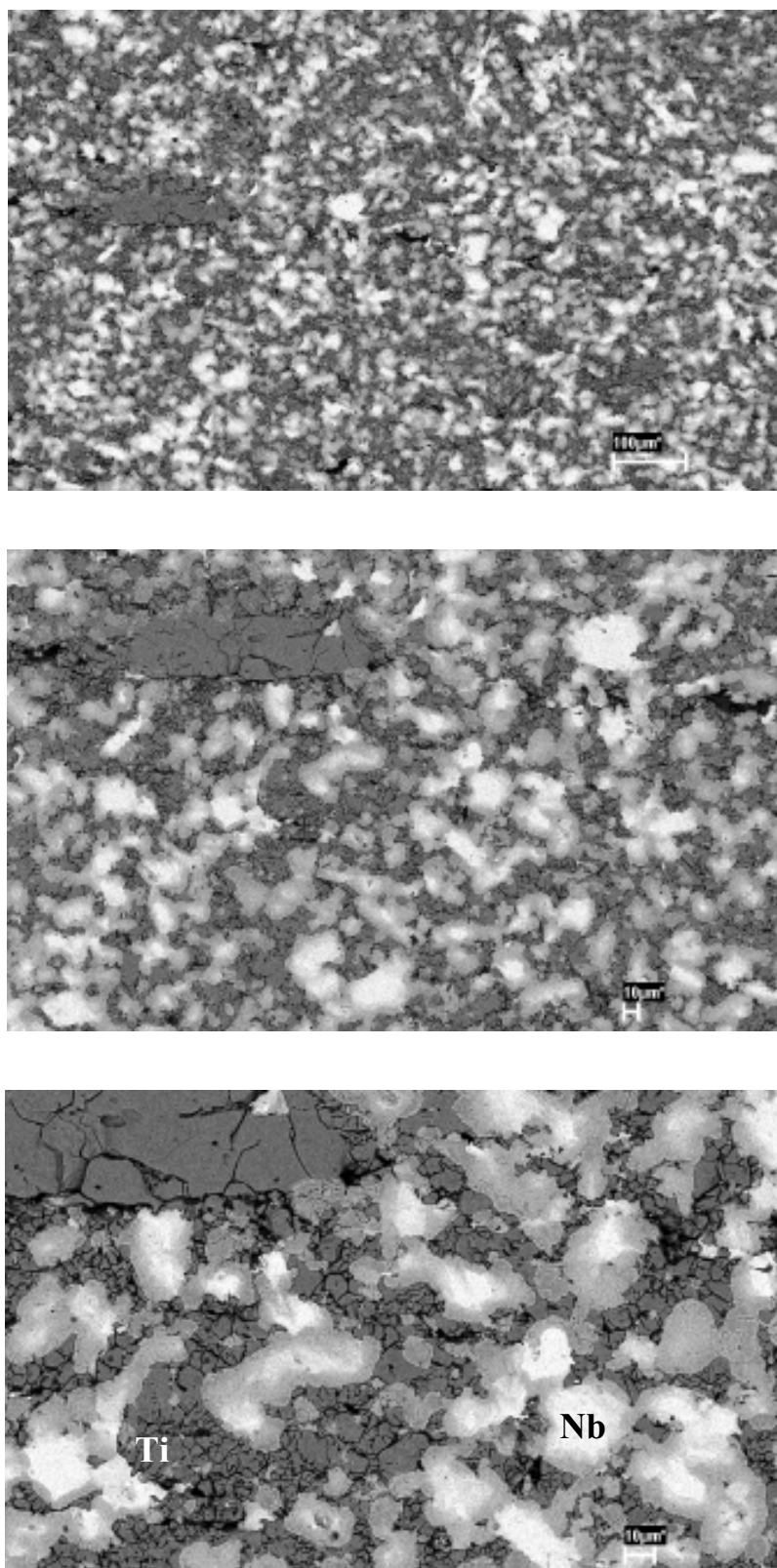


Figura 38 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 700 °C (MEV-12h de moagem). Áreas claras regiões com partículas de Nb em dissolução. As áreas mais escuras contêm titânio.

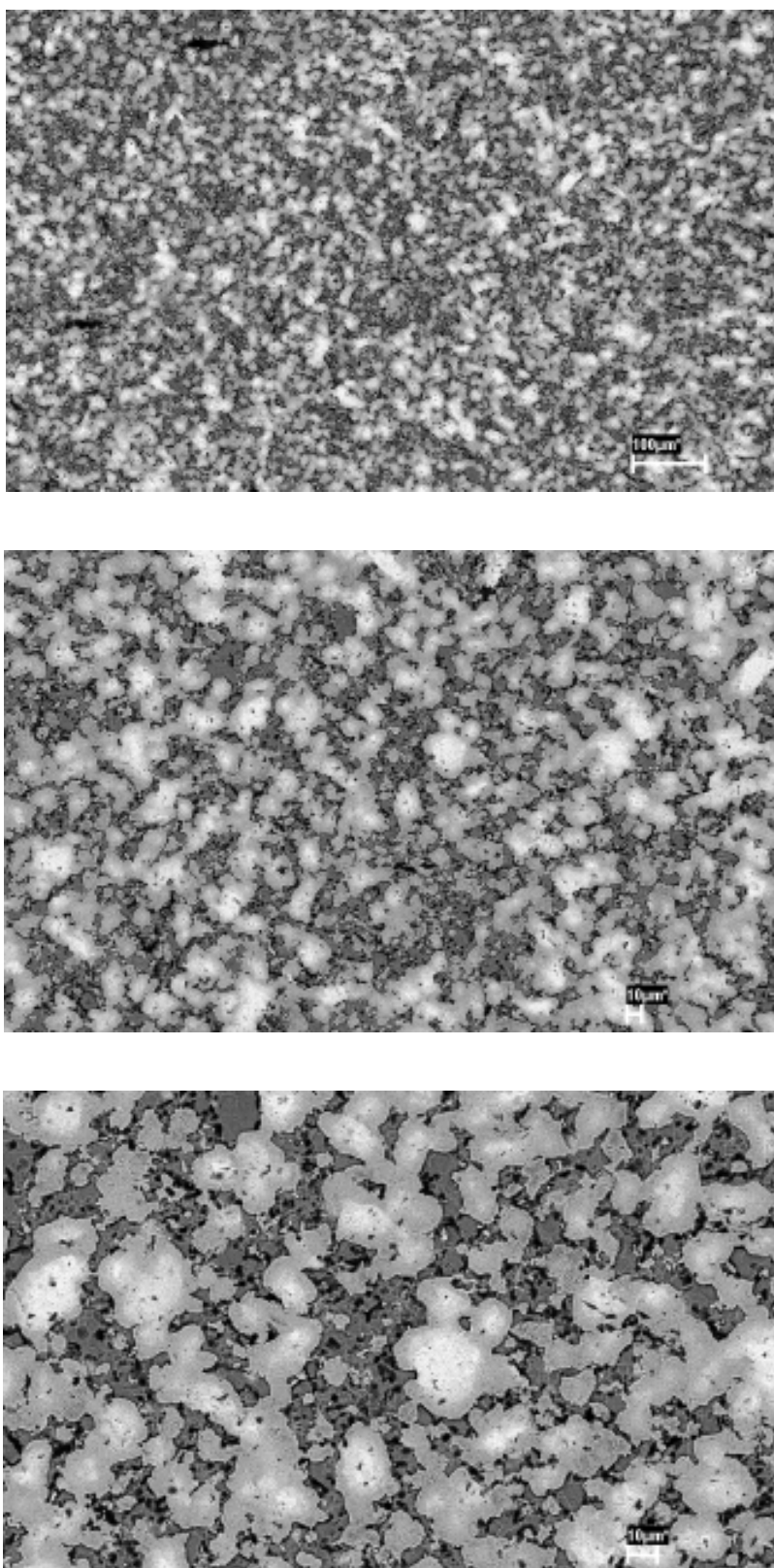


Figura 39 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 700 °C (MEV-36h de moagem).

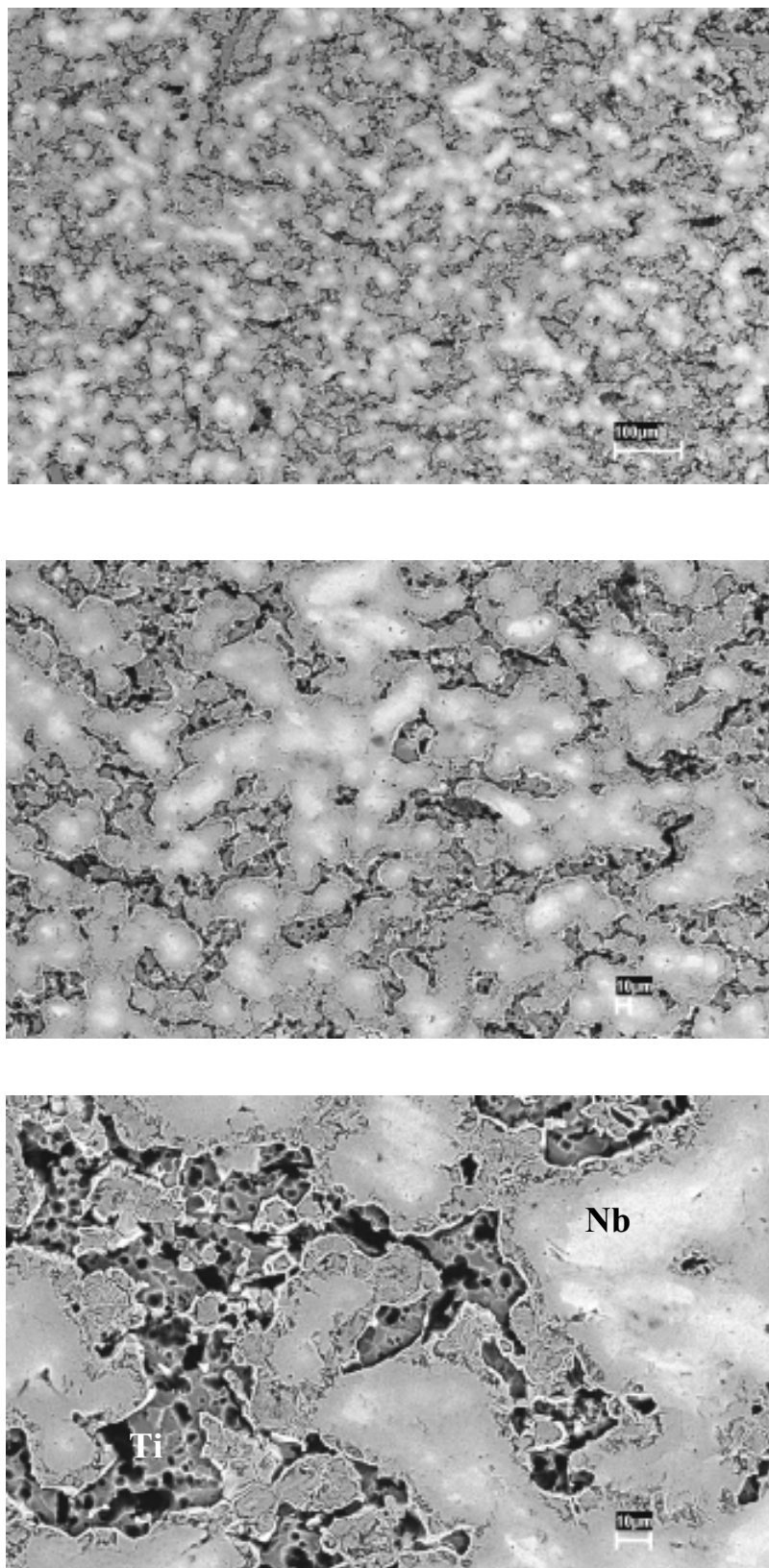


Figura 40 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 800 °C (MEV-12h de moagem).

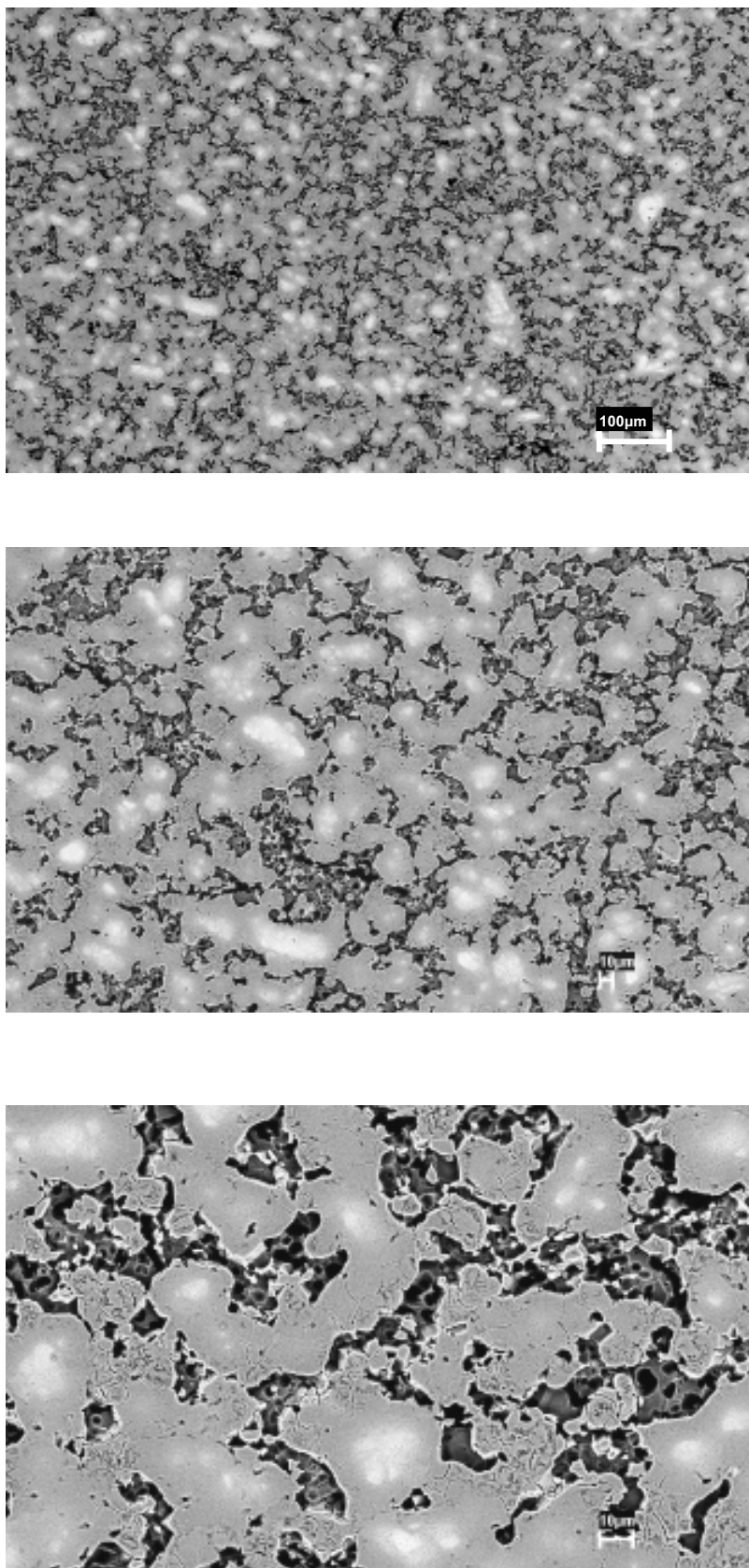


Figura 41 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 800 °C (MEV-36h de moagem).

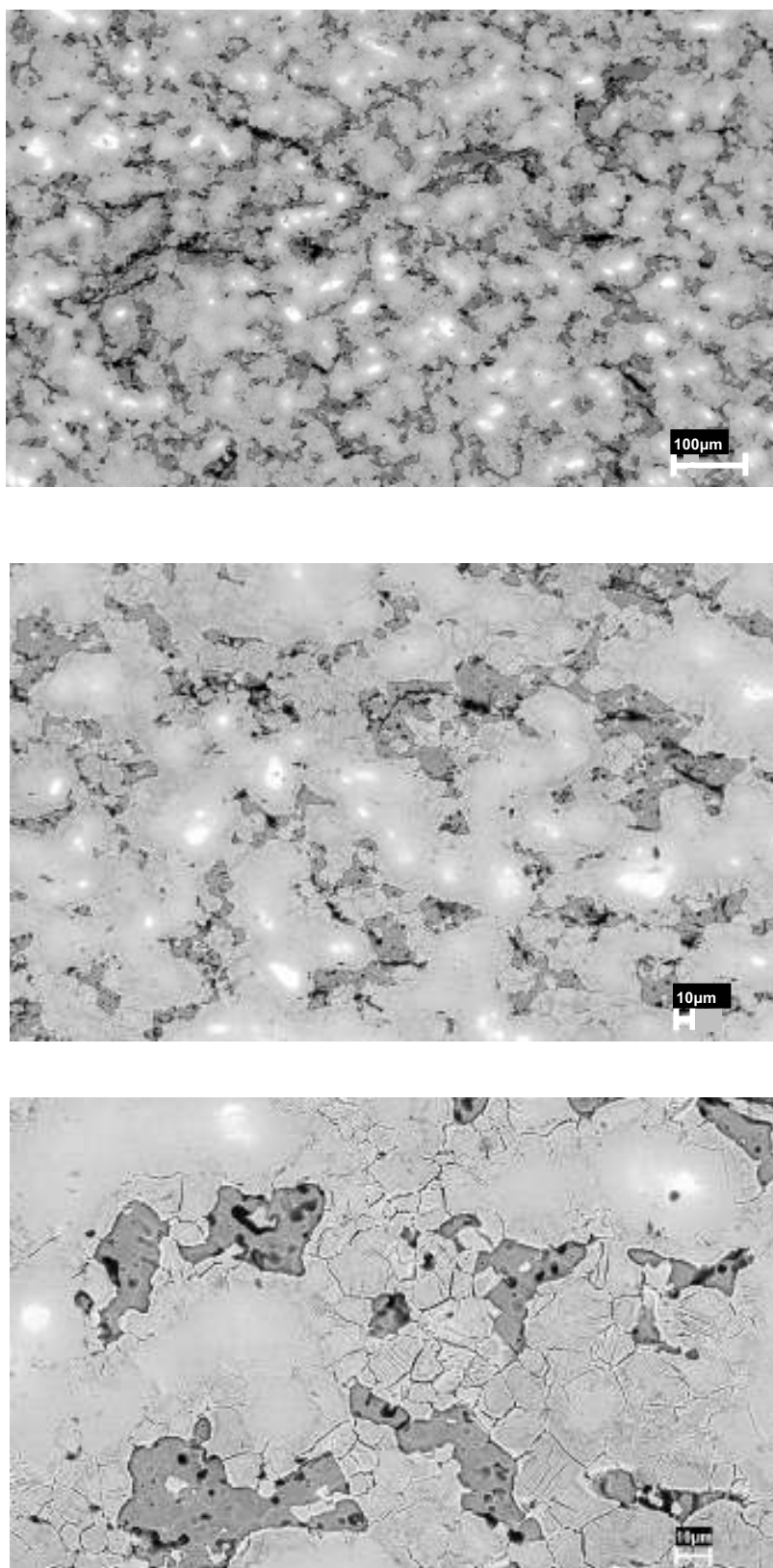


Figura 42 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C (MEV-12h de moagem).

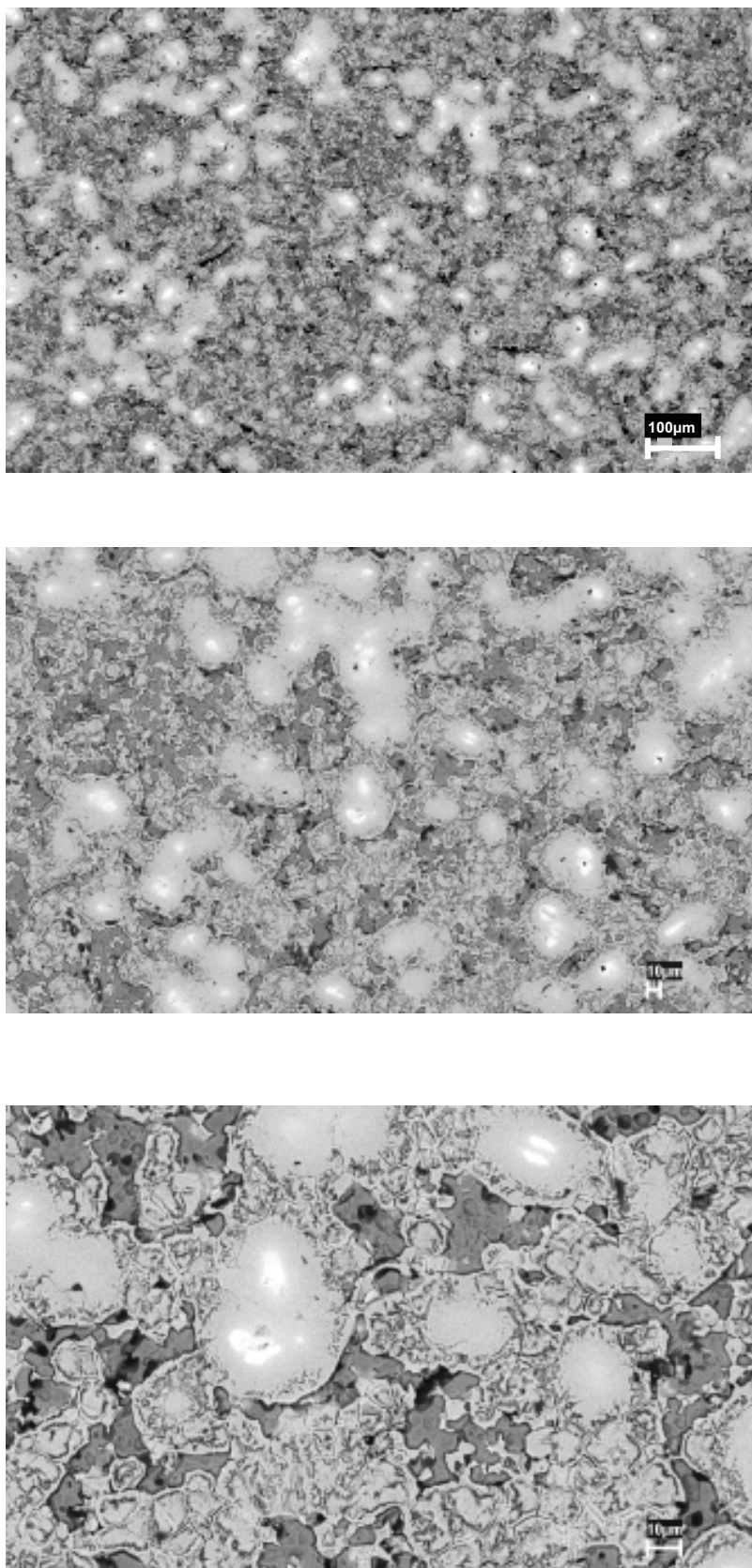


Figura 43 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 900 °C (MEV-36h de moagem).

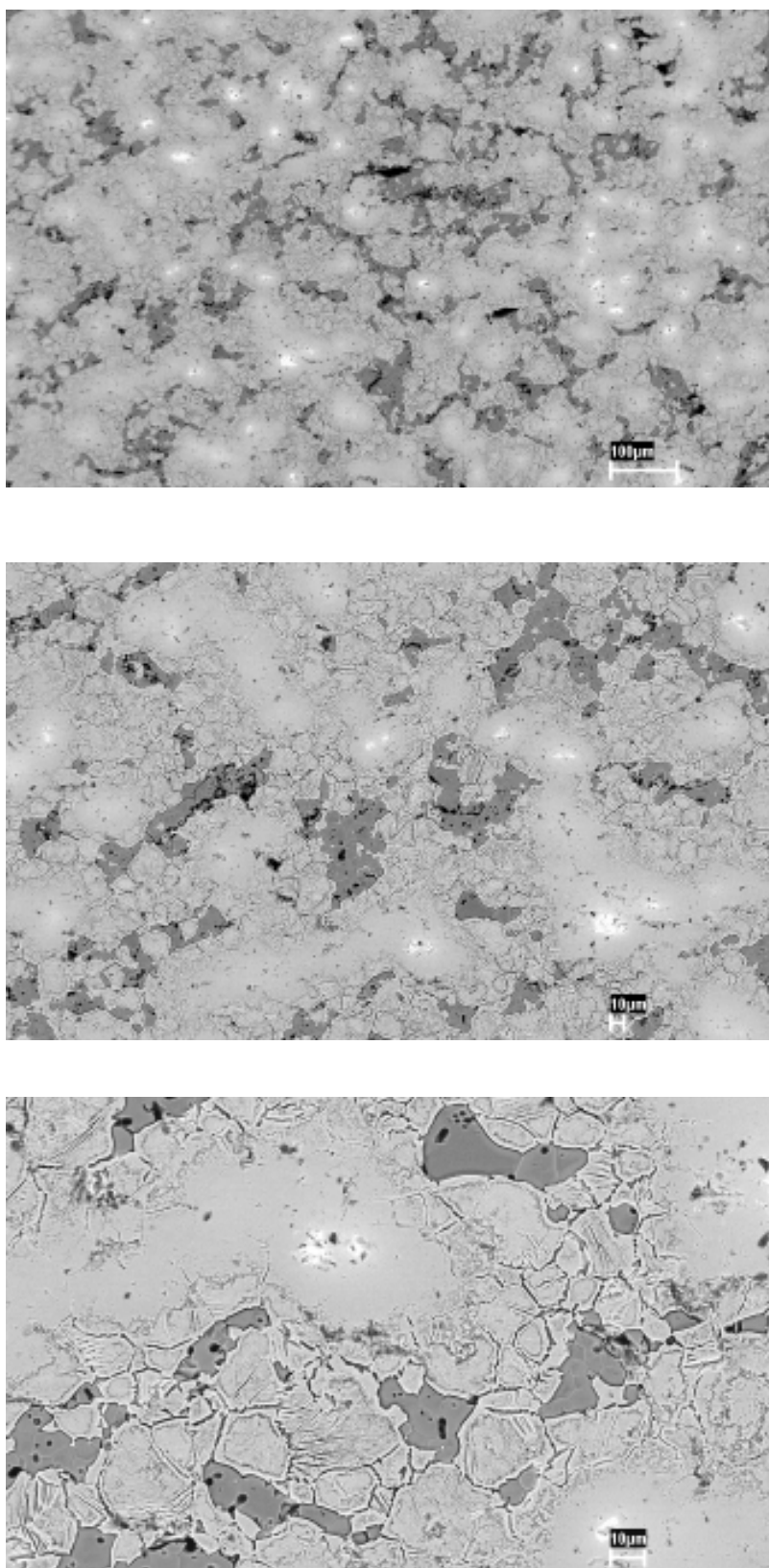


Figura 44 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1000 °C (MEV-12h de moagem).

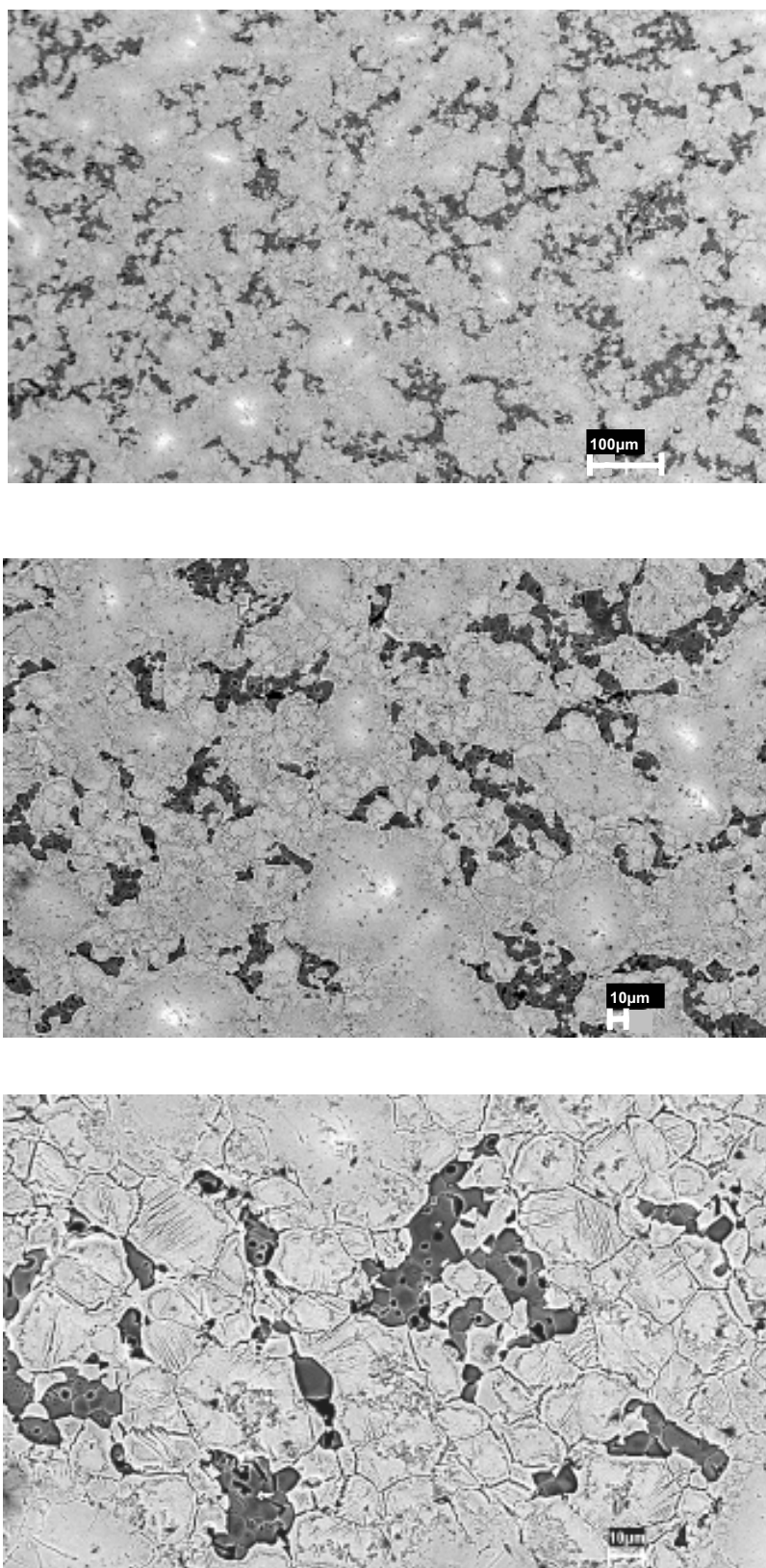


Figura 45 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1000 °C (MEV-36h de moagem).

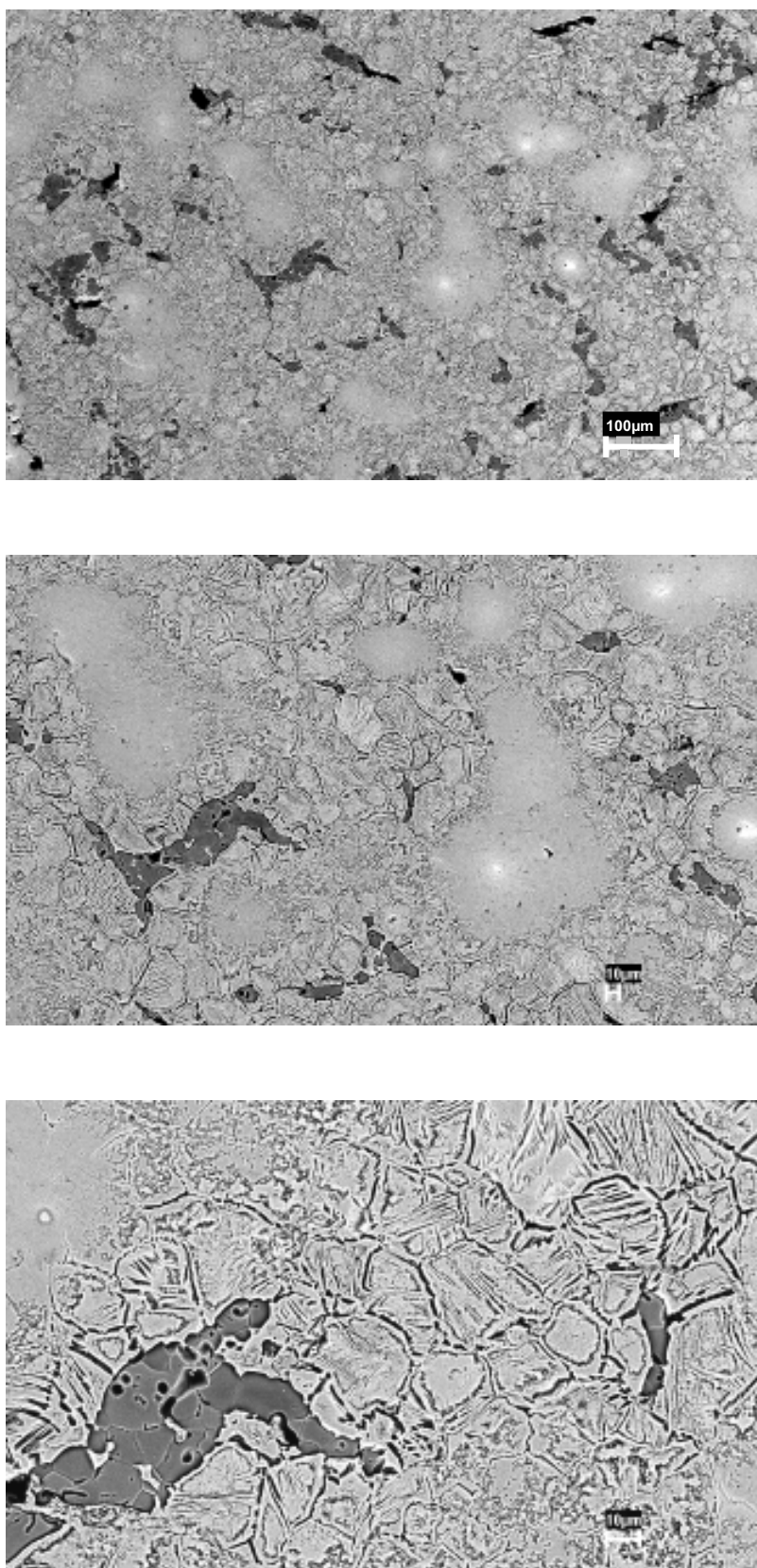


Figura 46 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C (MEV-12h de moagem).

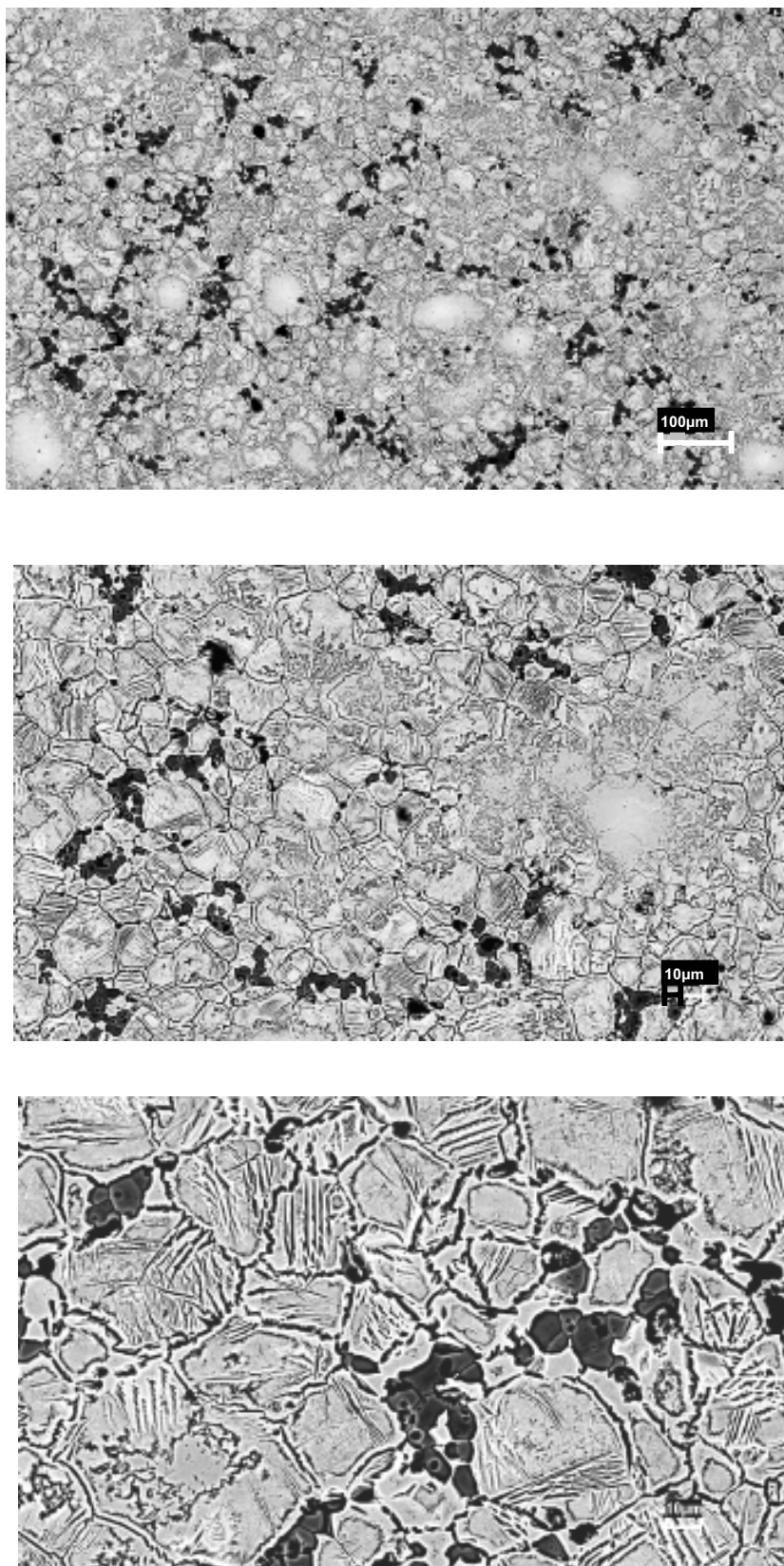


Figura 47 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C (MEV-36h de moagem).

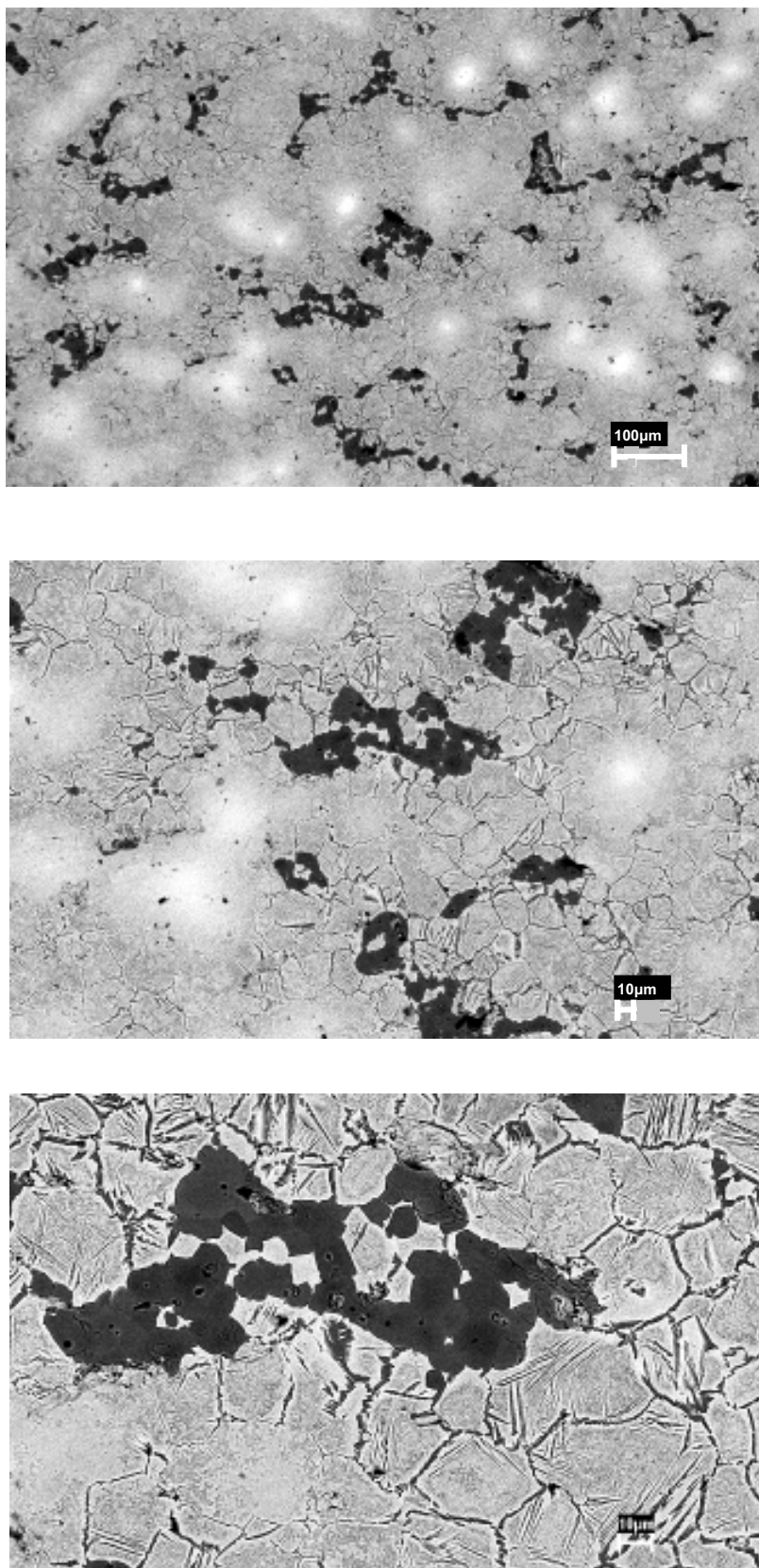


Figura 48 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C (MEV-12h de moagem).

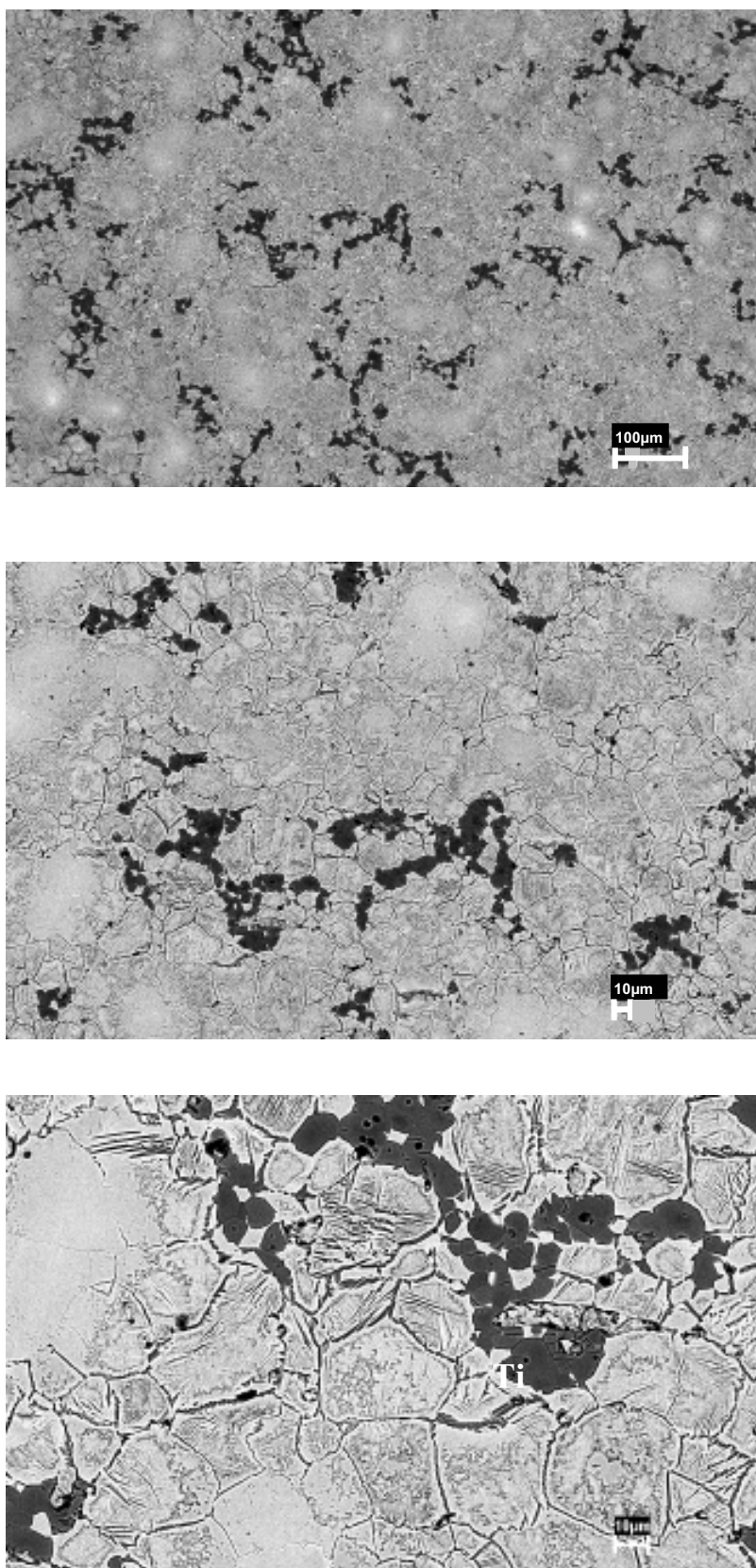


Figura 49 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C (MEV-36h de moagem).

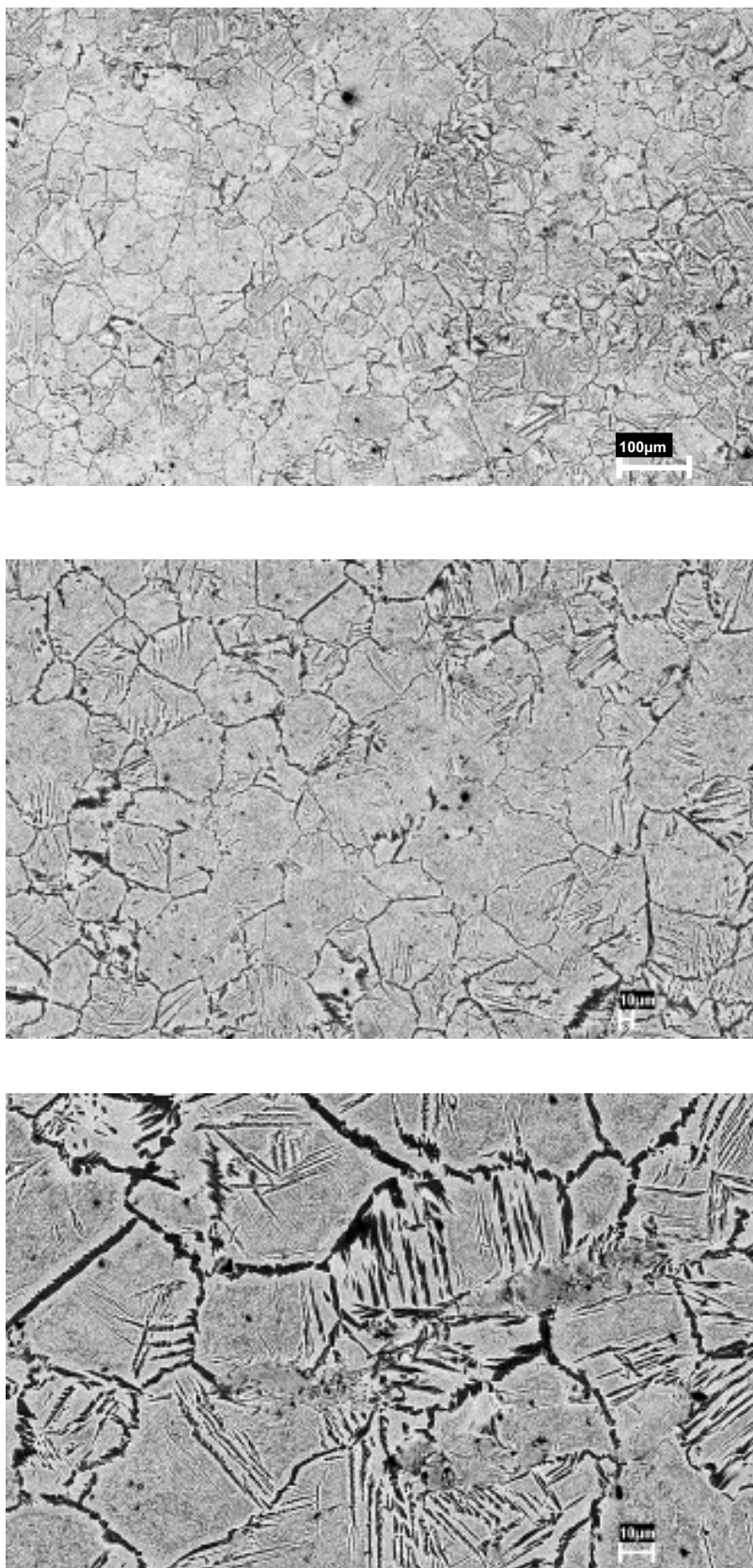


Figura 50 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C (MEV-12h de moagem).

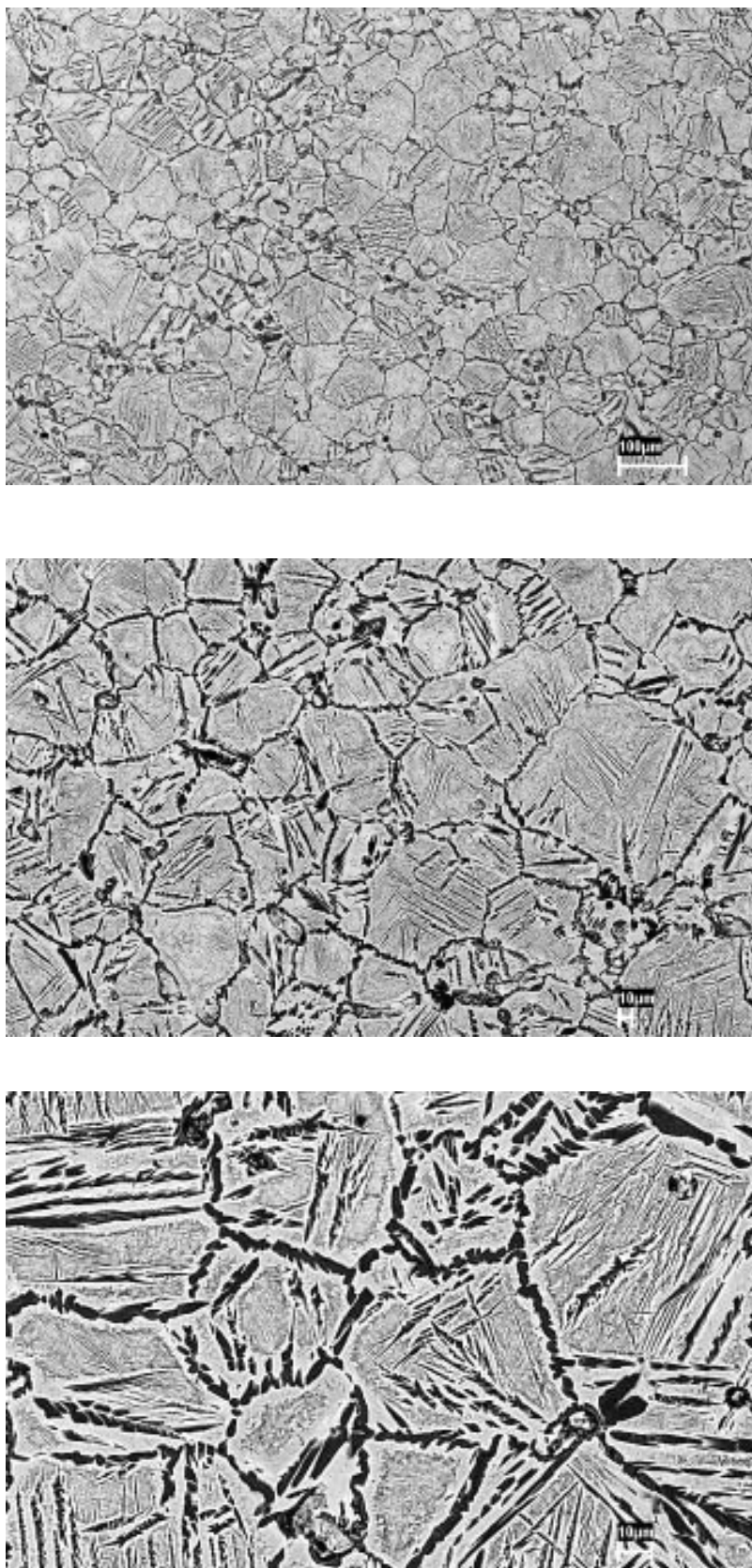


Figura 51 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C (MEV-36h de moagem).

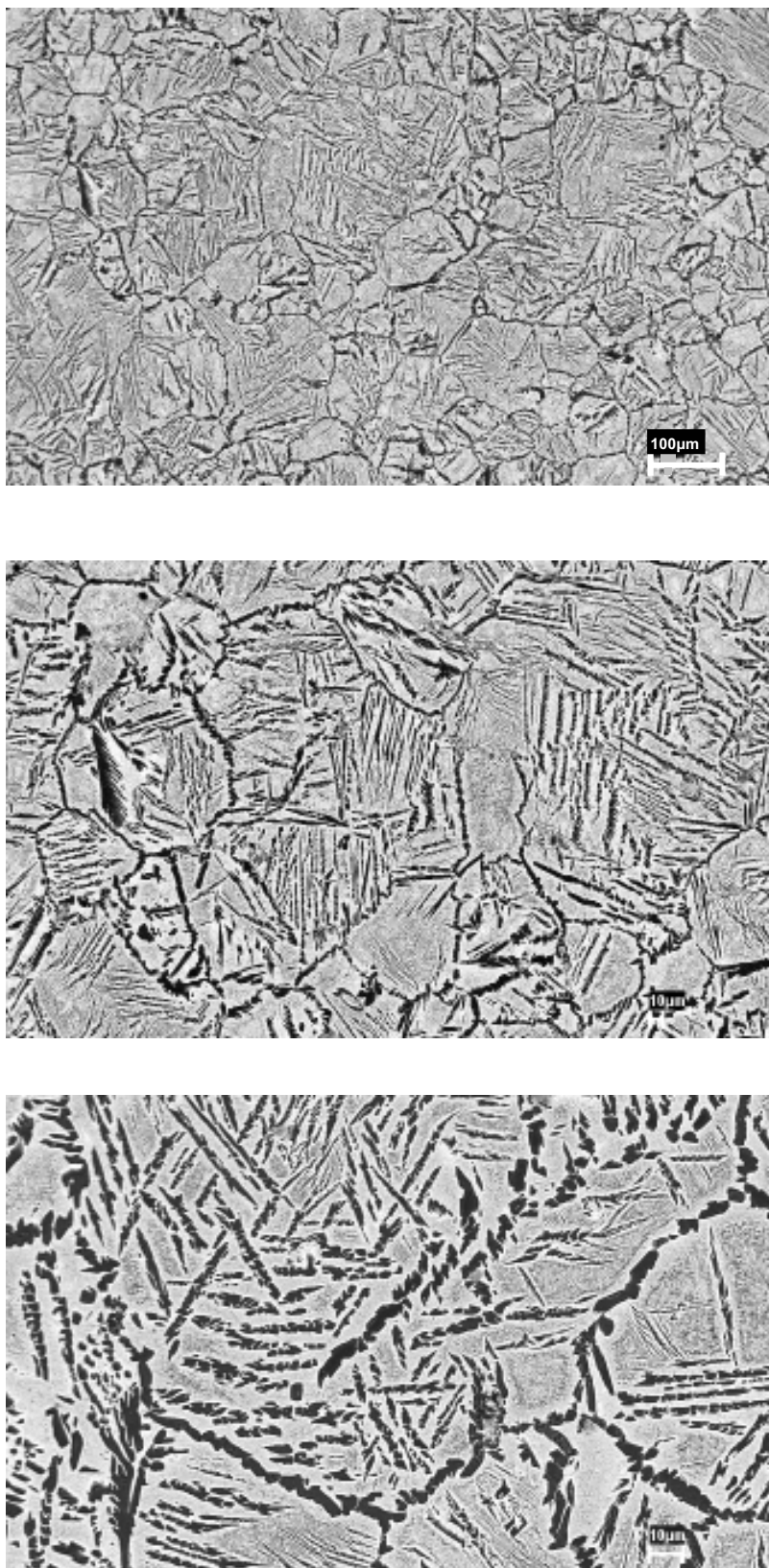


Figura 52 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1400 °C (MEV-12h de moagem).

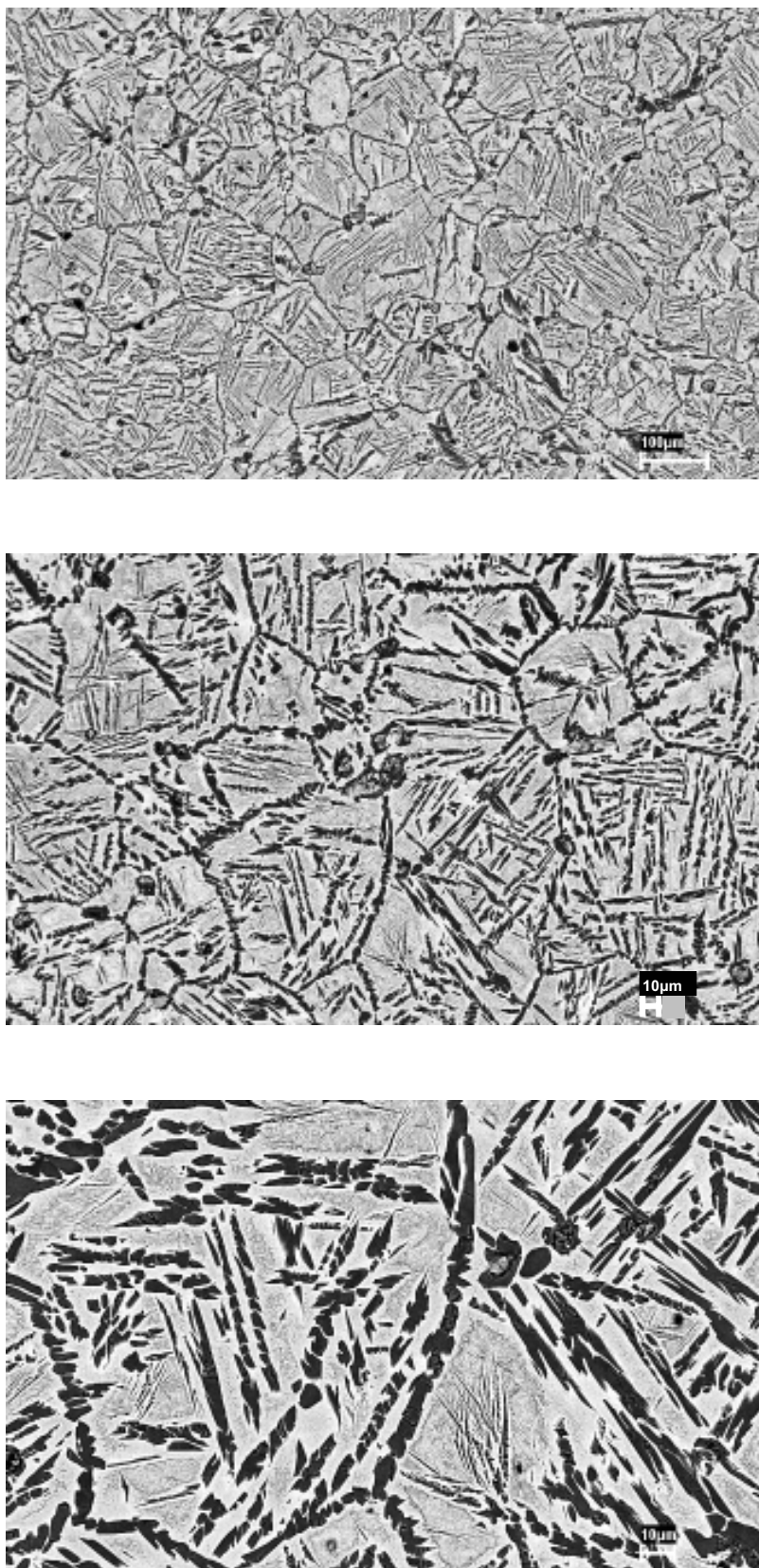


Figura 53 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1400 °C (MEV-36h de moagem).

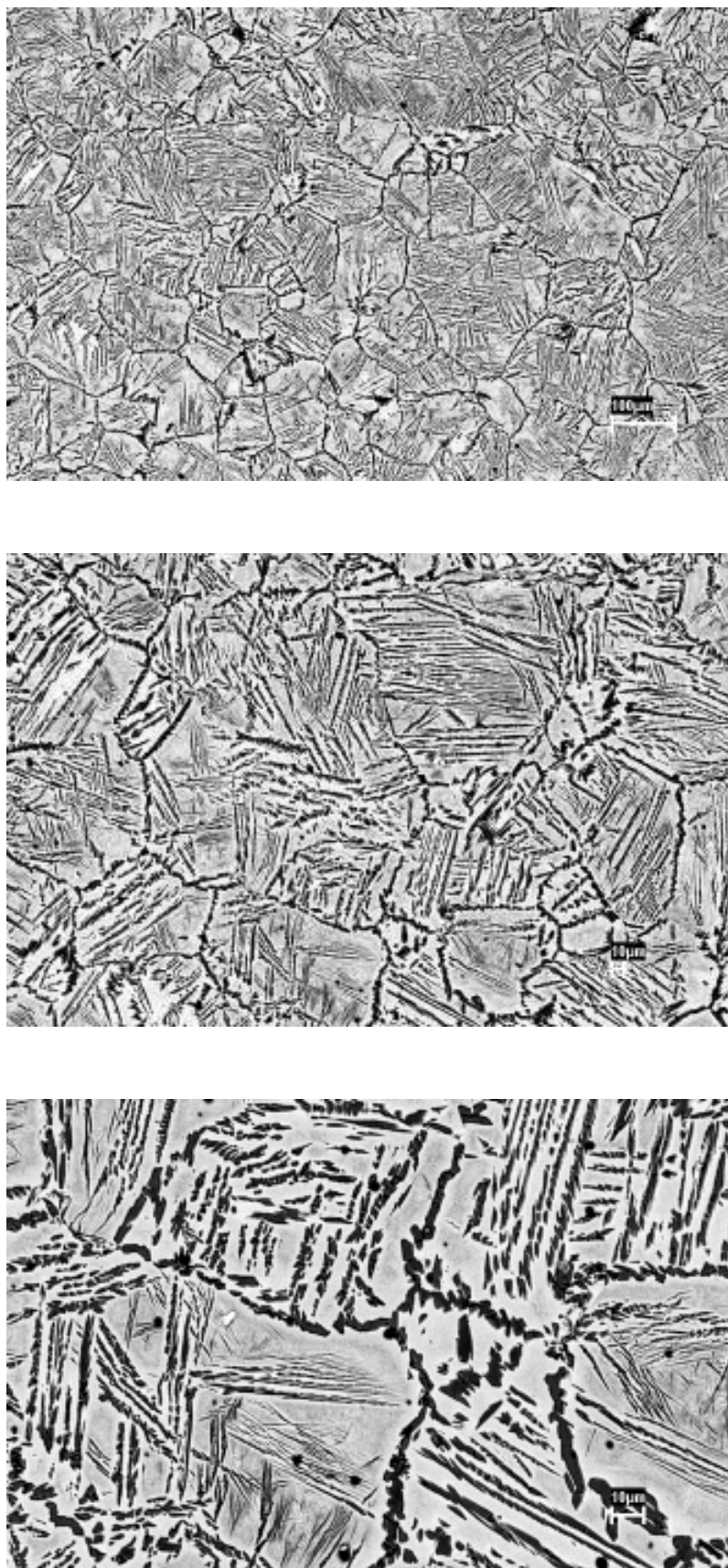


Figura 54 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C (MEV-12h de moagem).

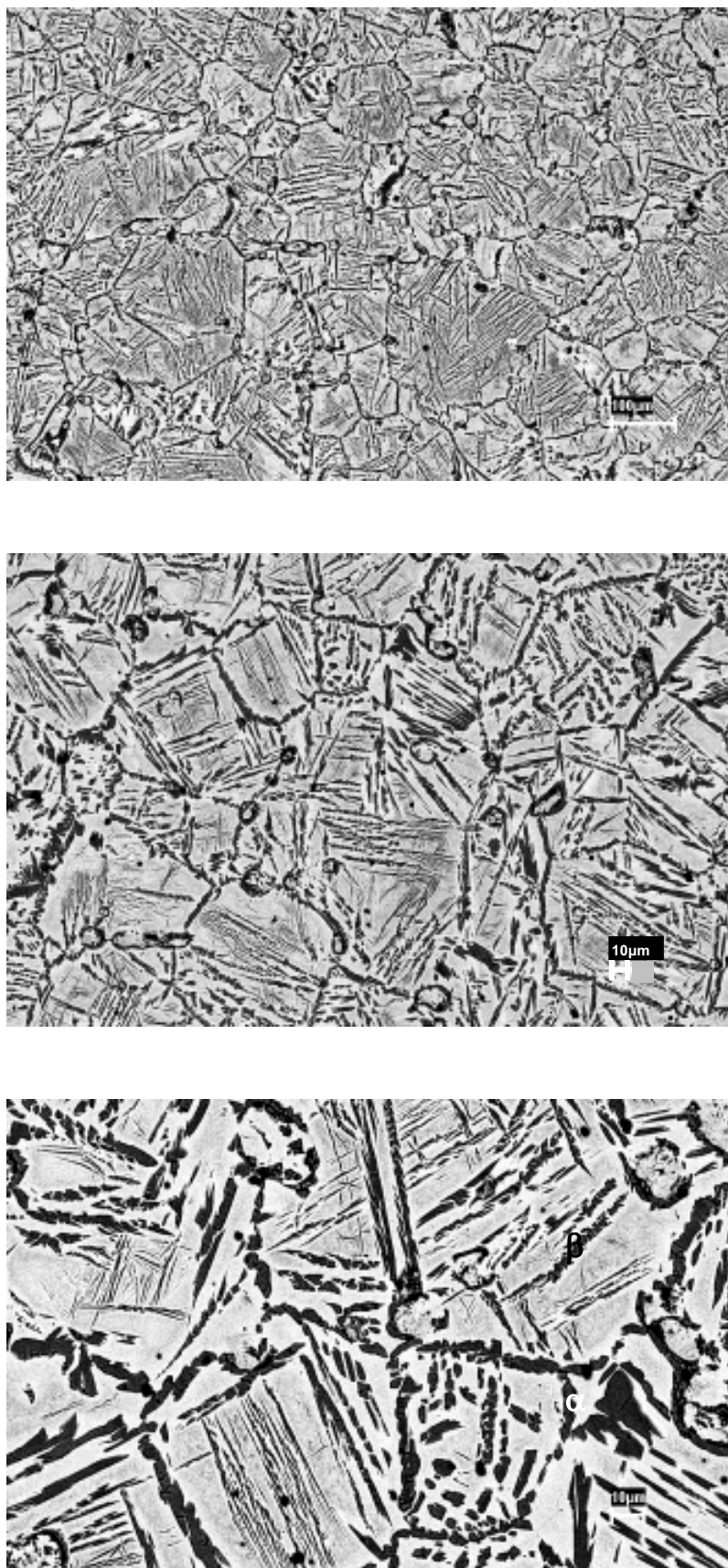


Figura 55 - Microestrutura da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C (MEV-36h de moagem).

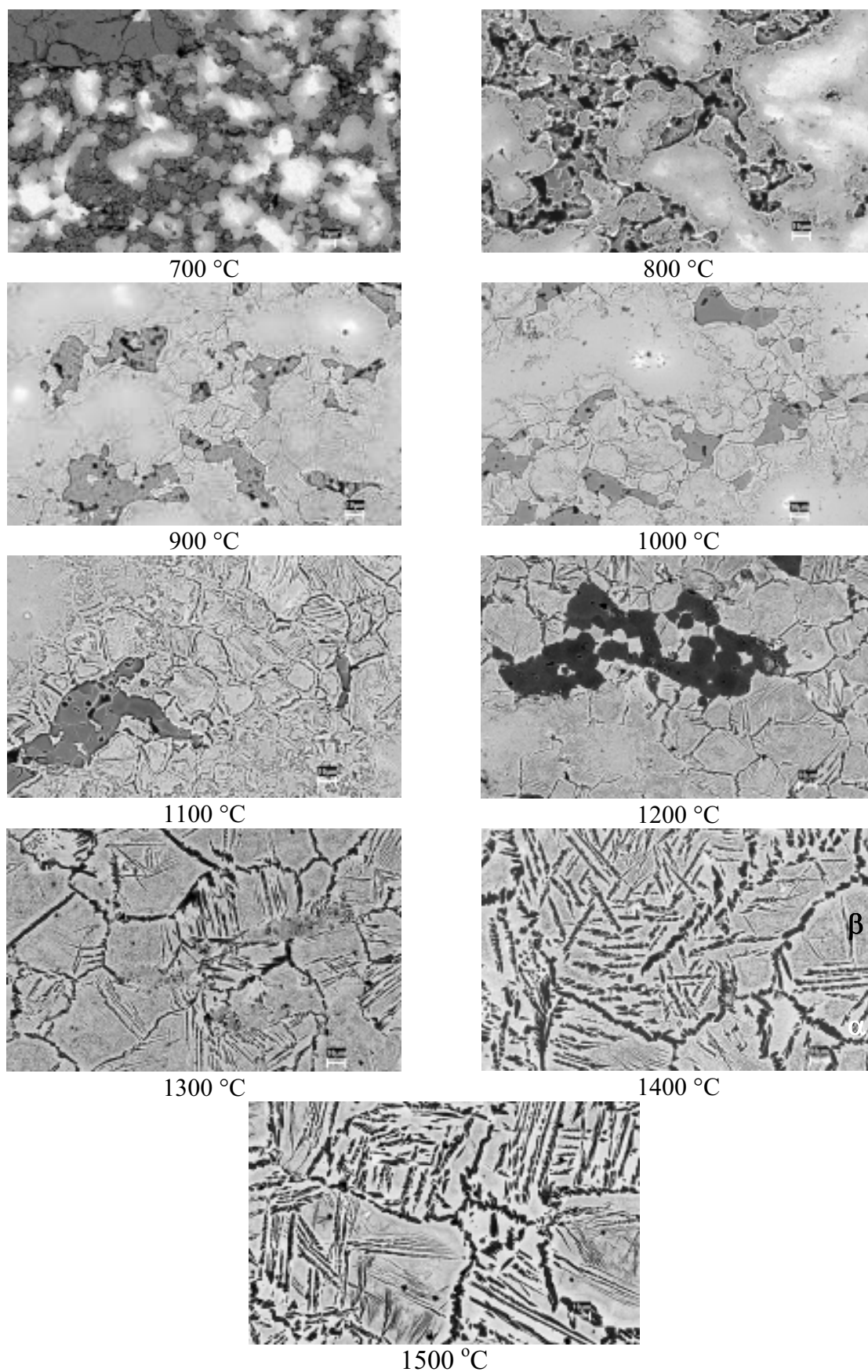


Figura 56 - Evolução microestrutural da liga Ti-35Nb sinterizada com pós moídos por 12 h, entre 700 e 1500 °C, por 2h e taxa de aquecimento de 20°C/min.

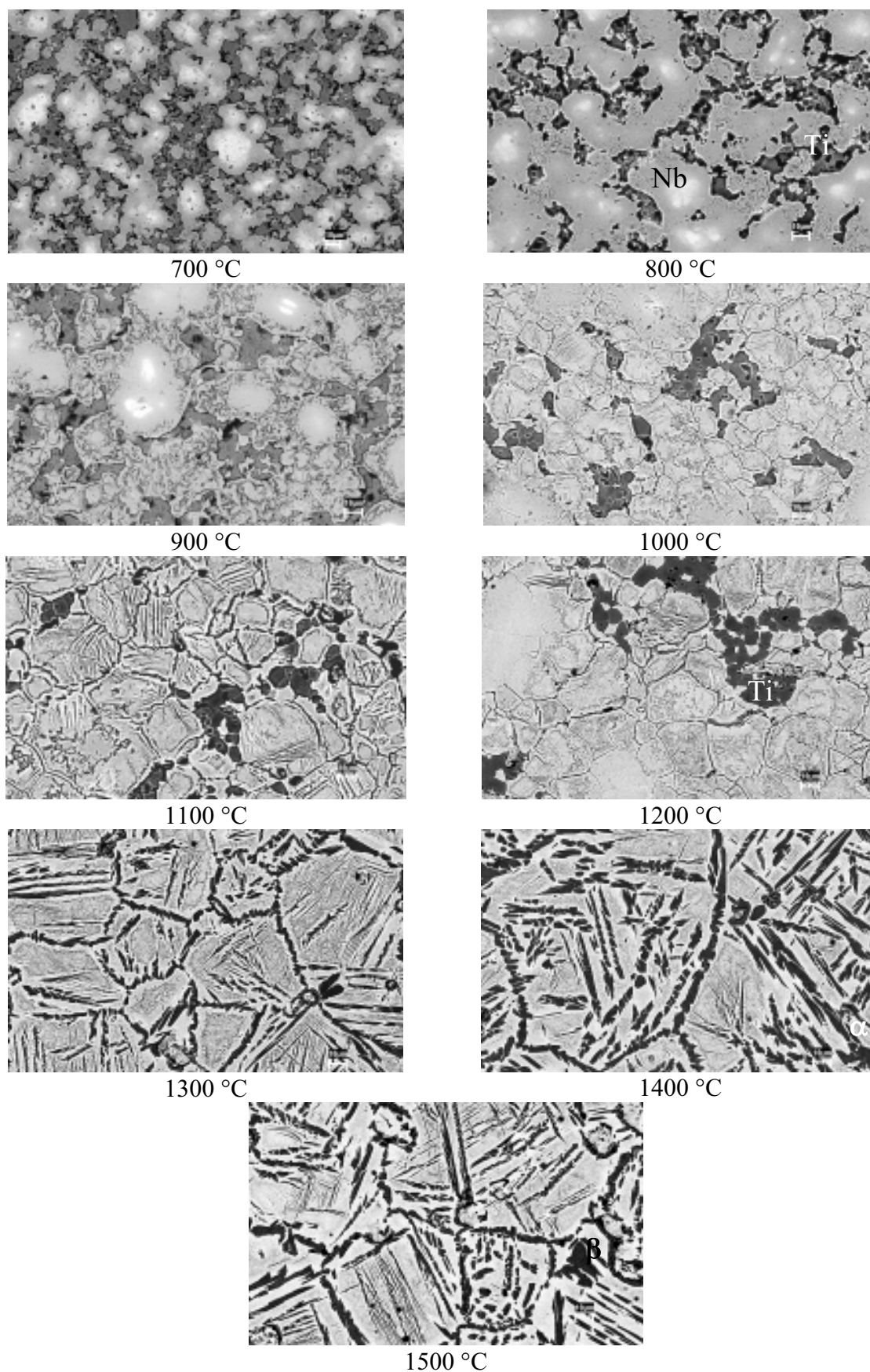
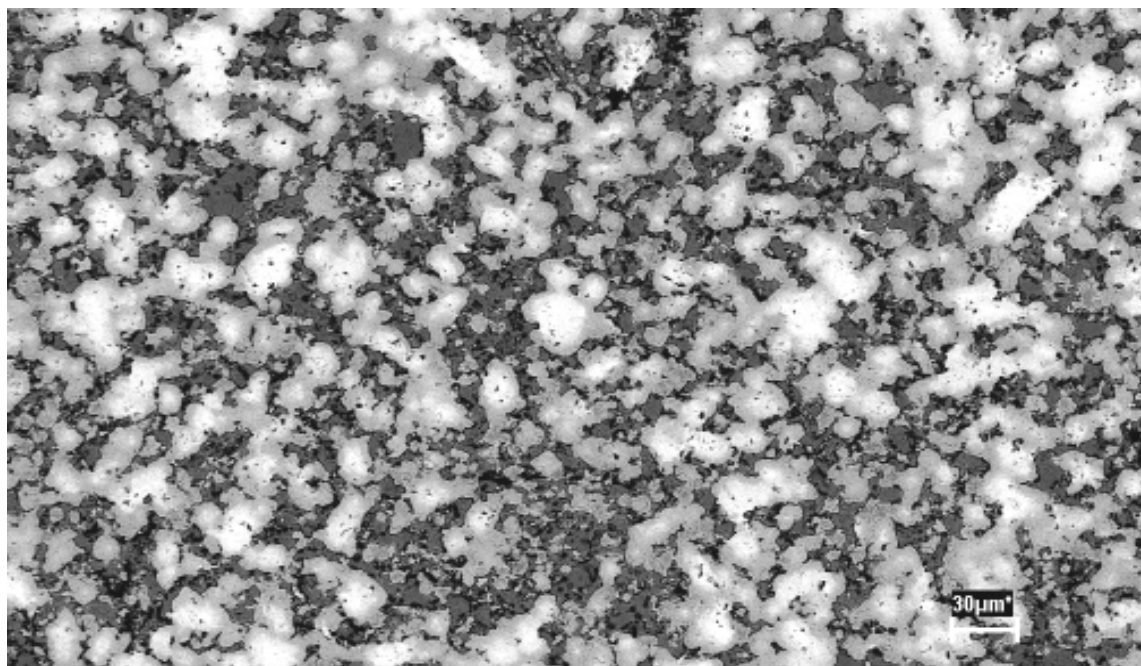


Figura 57 - Evolução microestrutural da liga Ti-35Nb sinterizada com pós moídos por 36 h, entre 700 e 1500 °C, por 2h e taxa de aquecimento de 20°C/min.

4.3.4 Mapeamento por energia dispersiva de raios X (EDS)

Foram realizadas análises por mapeamento de raios X (EDS) dos elementos titânio (verde), nióbio (vermelho) contidos nas amostras obtidas a partir de pós moidos por 36 h e sinterizadas a 700, 900, 1100, 1200, 1300 e 1500 °C, visando observar a distribuição desses elementos durante a sinterização e a formação das fases α e β (Figuras 58 a 64). Pode-se observar que para as temperaturas de sinterização de 700 a 900 (figuras 58 e 59) há a existencia de regiões distintas características dos elementos titânio e do nióbio. A 1200 °C (Figura 61), observa-se a dissolução do nióbio nas áreas contendo titânio e ainda a presença de regiões predominantemente de titânio. A partir de 1300 °C (Figura 62), observa-se a homogeneização dos elementos e a 1500 °C (Figura 63), torna-se claro a completa dissolução das partículas e a concentração preferencial de nióbio em regiões de fase β e titânio na fase α .

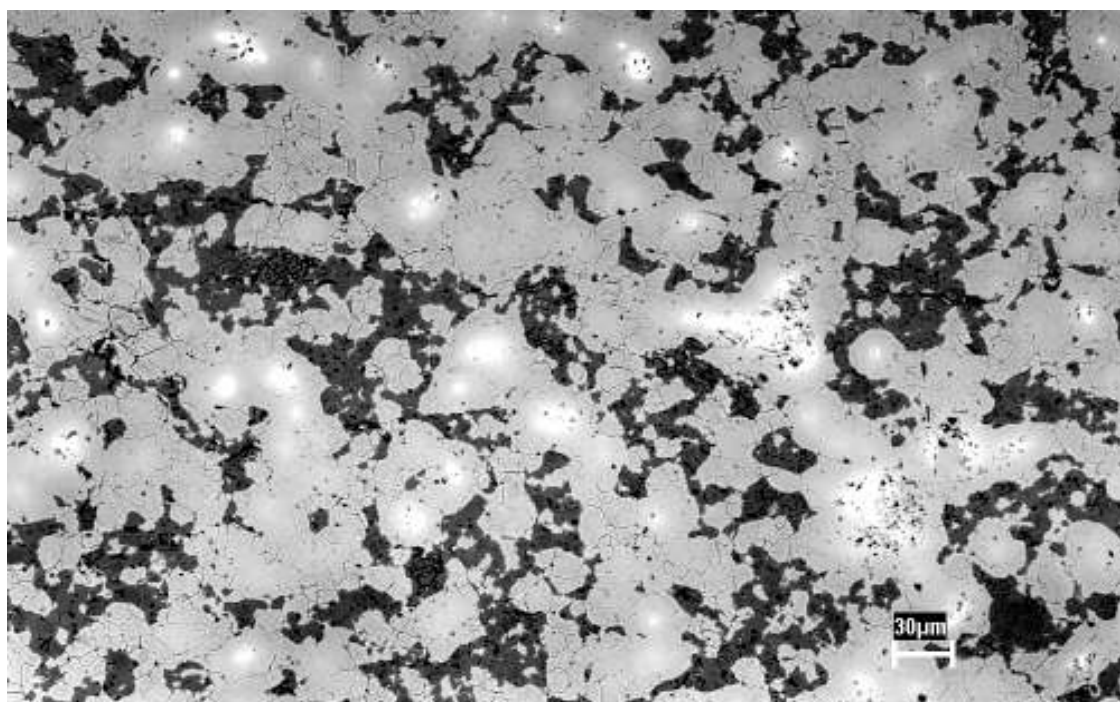


(a)

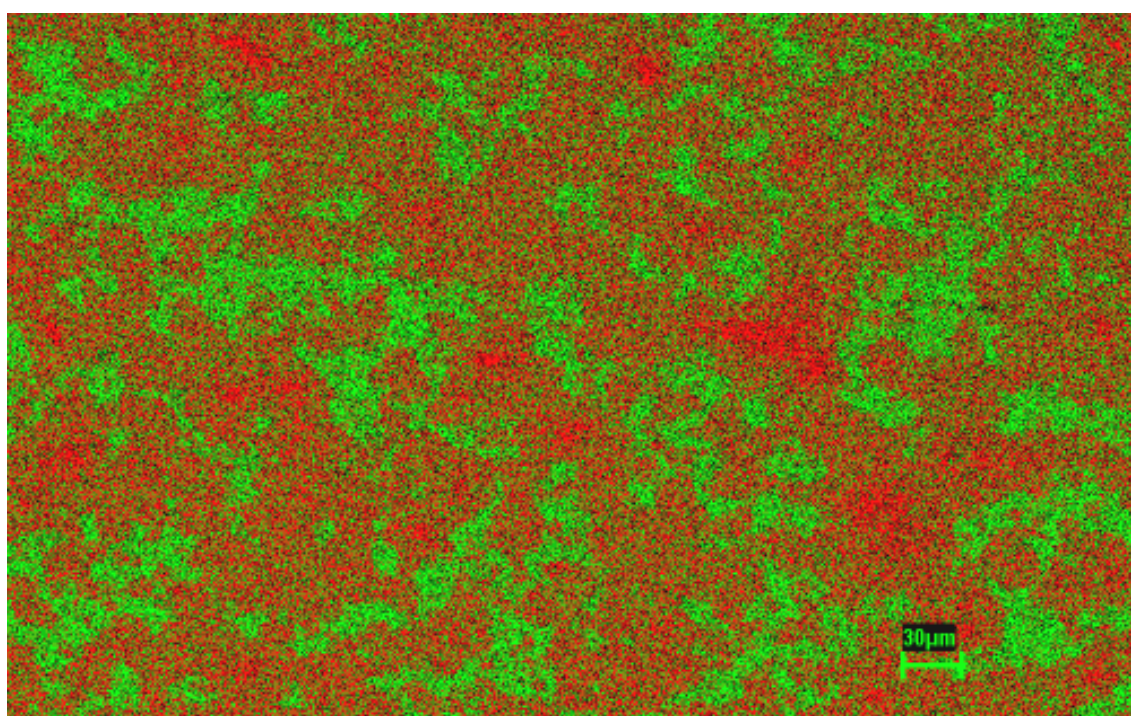


(b)

Figura 58 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 700°C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.

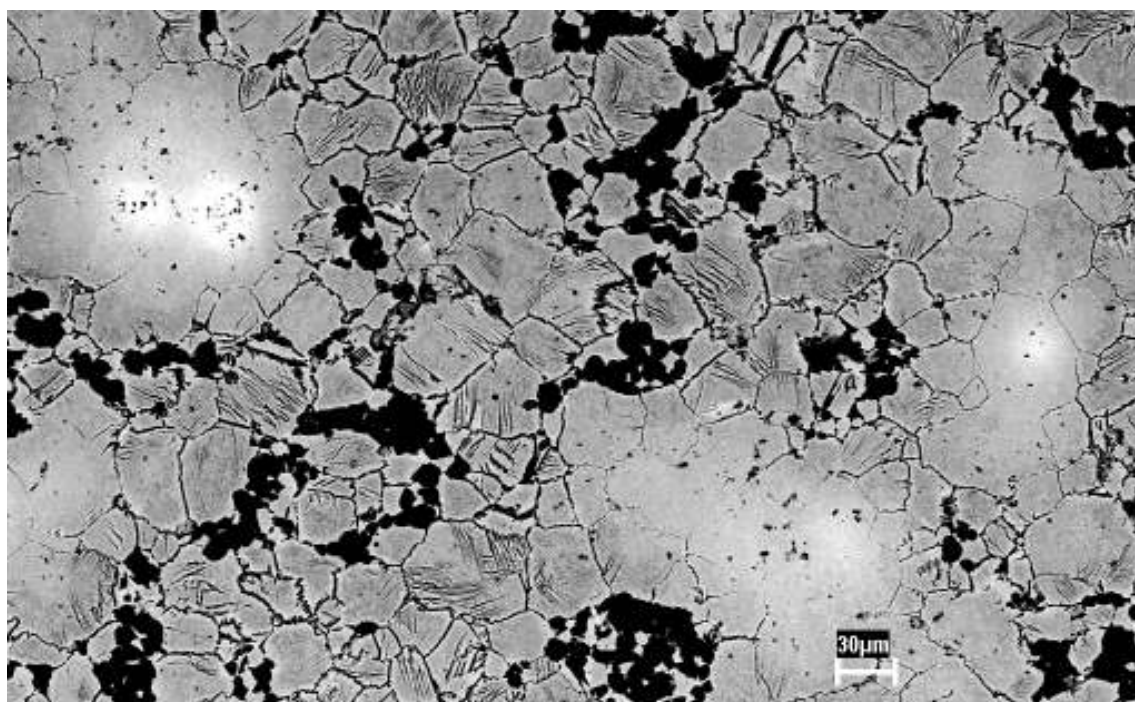


(a)

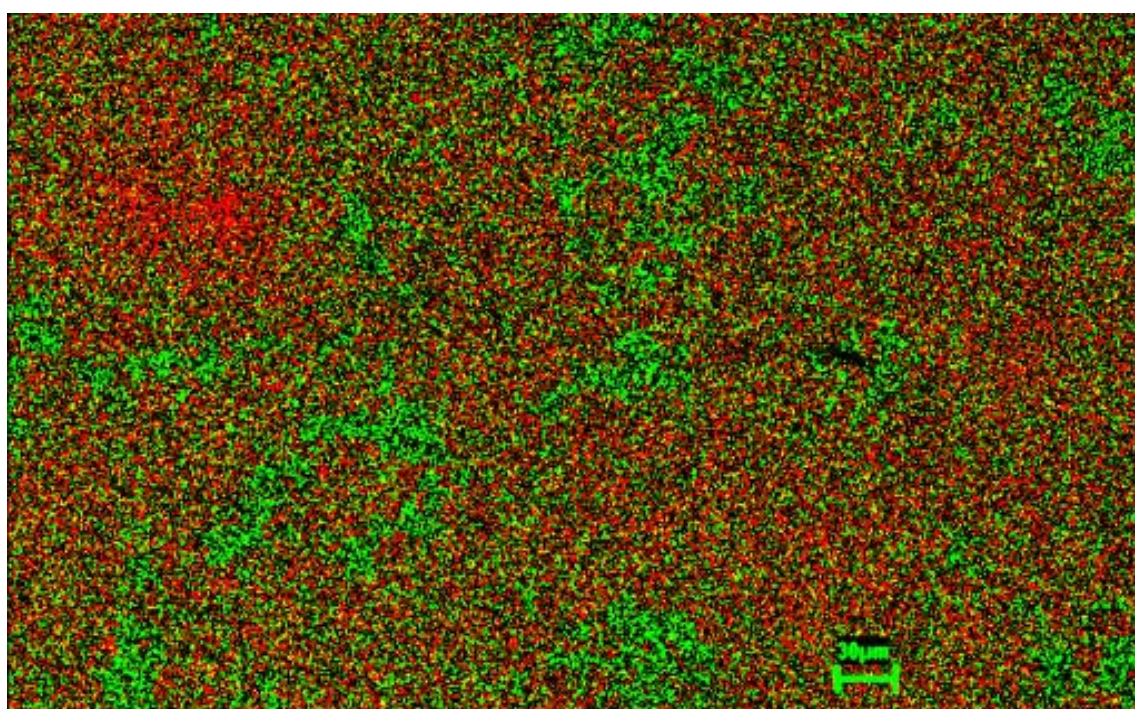


(b)

Figura 59 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 900°C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.

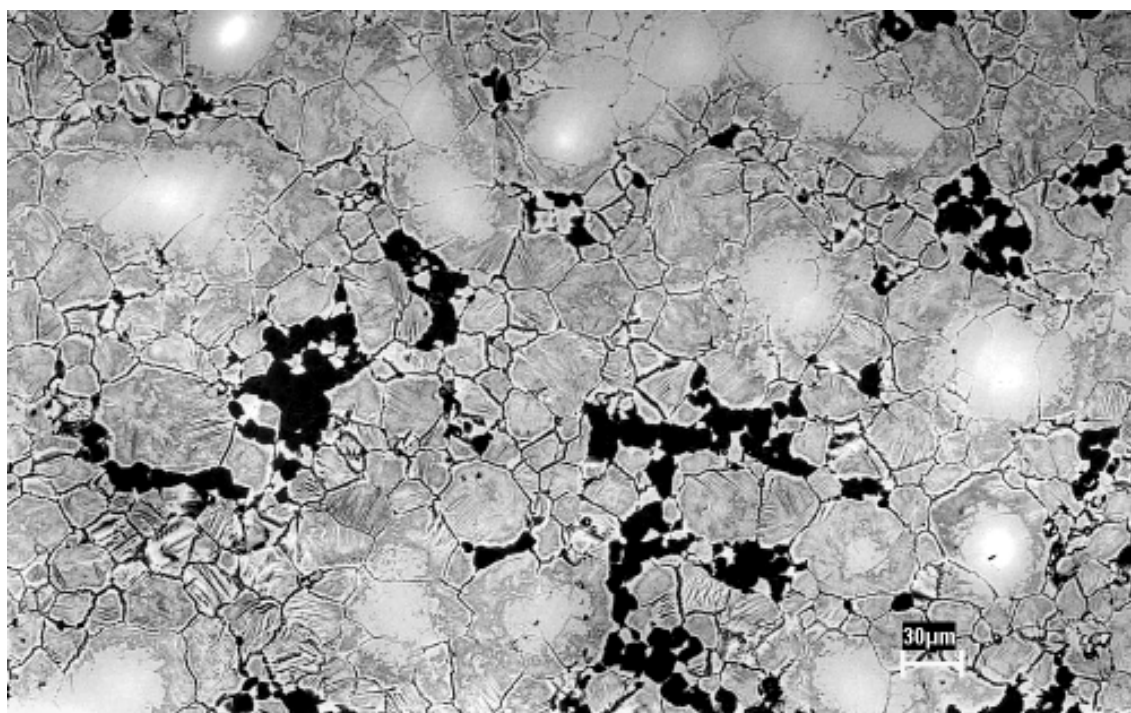


(a)

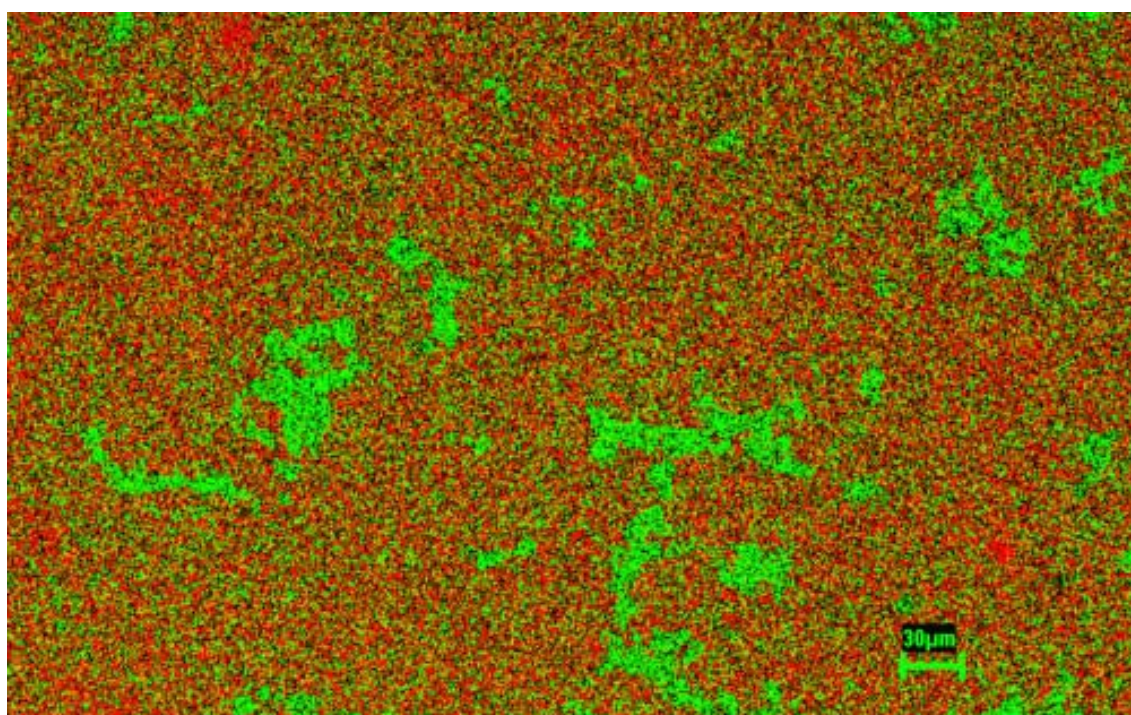


(b)

Figura 60 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1100 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.

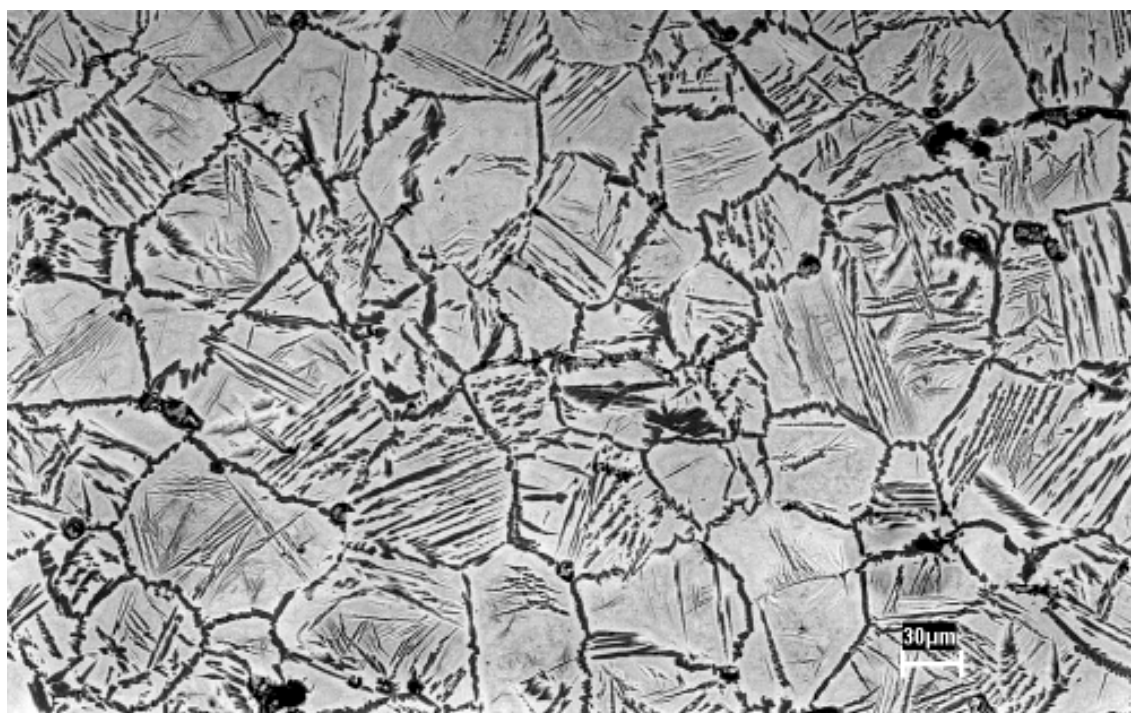


(a)

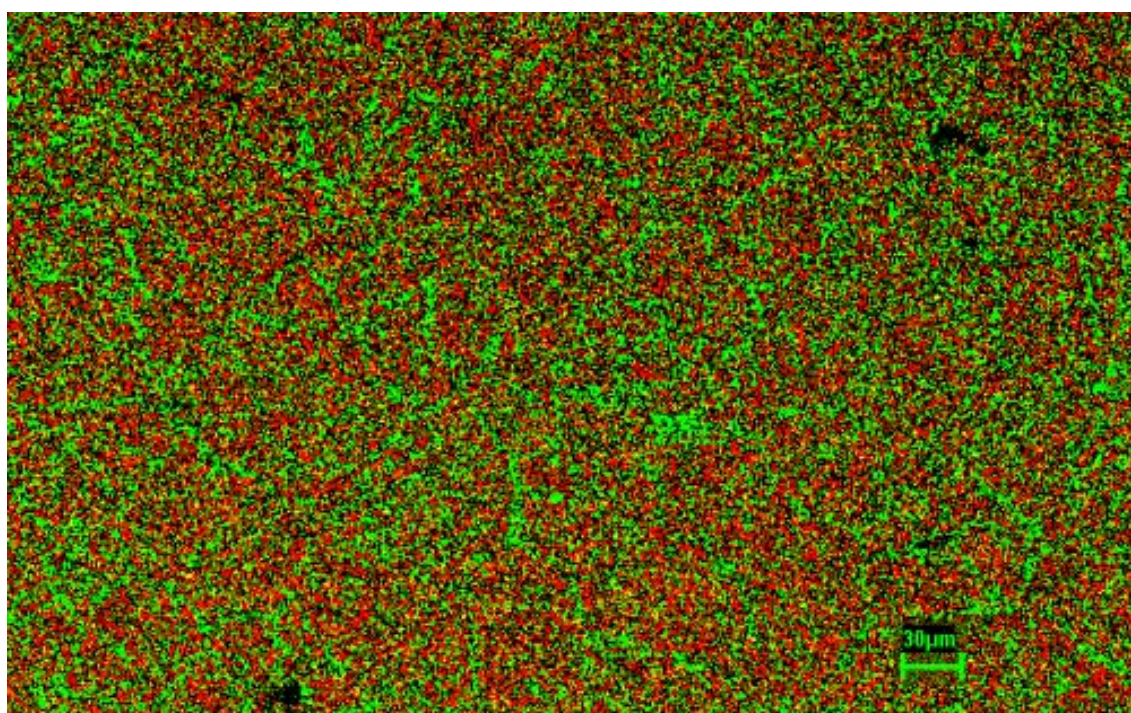


(b)

Figura 61 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1200 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.

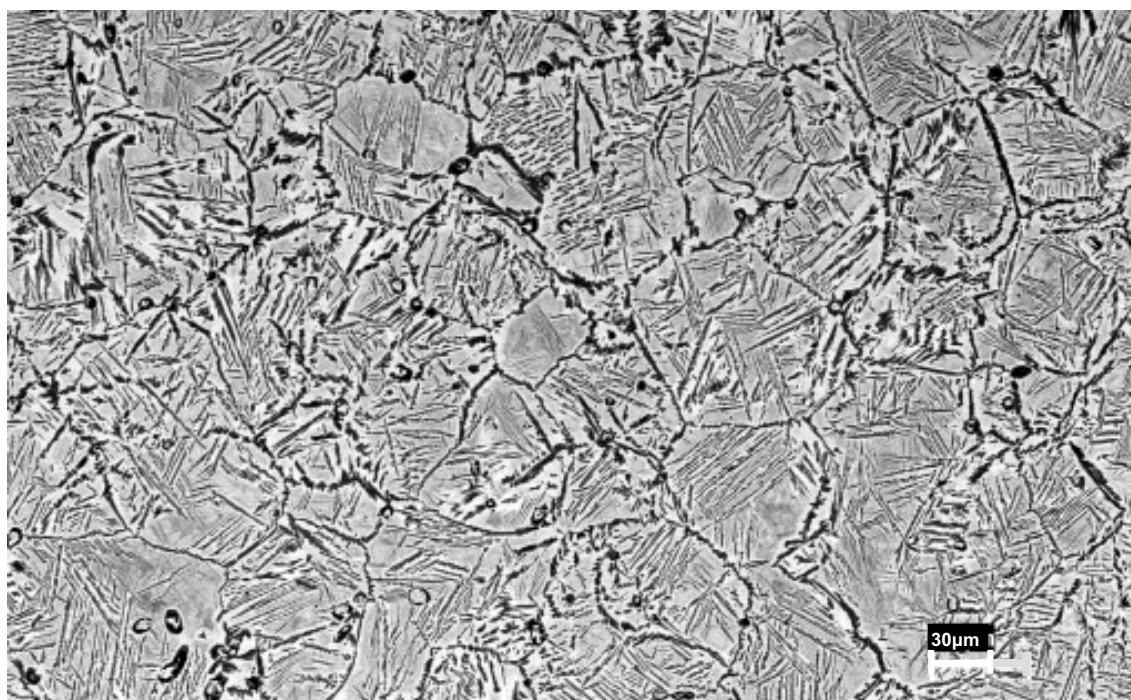


(a)

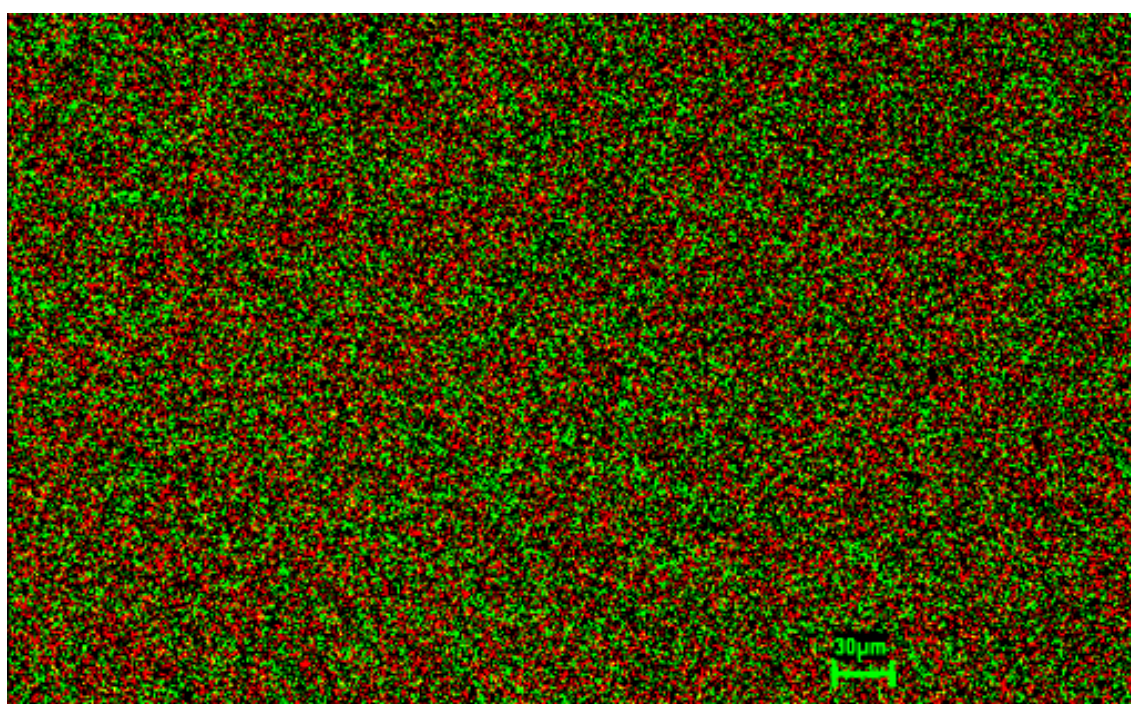


(b)

Figura 62 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1300 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.



(a)



(b)

Figura 63 - Análise por mapeamento de raios-X (EDS) dos elementos titânio (verde) e nióbio (vermelho), contidos em amostra da liga Ti-35Nb sinterizada a 1500 °C, a partir de pós moídos por 36 h. (a) fotomicrografia da região mapeada e (b) mapeamento dos elementos por EDS.

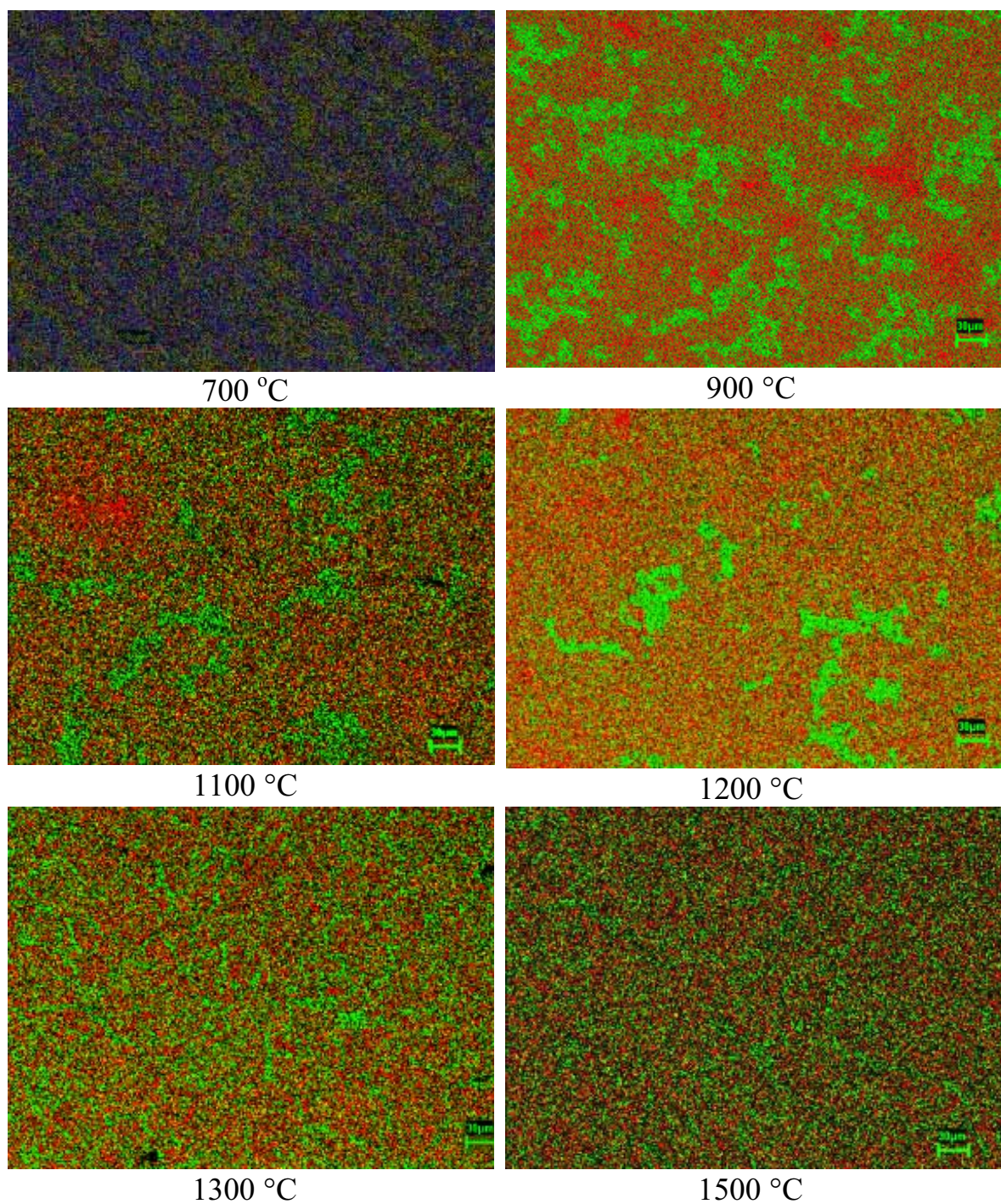


Figura 64 - Evolução microestrutural (por mapeamento de raios X) da liga Ti-35Nb sinterizada, a partir de pós moídos por 36 h, entre 700 e 1500 °C, por 2h e taxa de aquecimento de 20°C/min. Titânio (verde) e nióbio (vermelho).

4.3.5 Análise espectrométrica por energia dispersiva de raios X (EDS)

As análises semi quantitativa por EDS realizadas em corpos-de-prova sinterizadas a 1300 e 1500 °C indicaram que as regiões onde há a estabilização da fase β , a partir da efetiva dissolução das partículas de nióbio, apresentam uma composição aproximada de 62% de titânio e 38% de nióbio. (Figura 65 e Tabela 7).

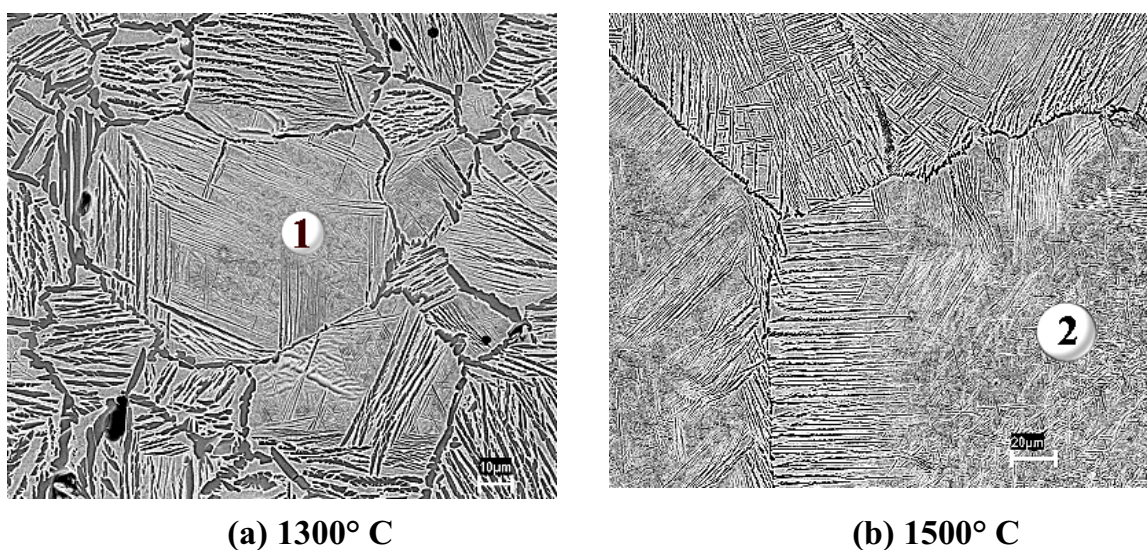


Figura 65 - Regiões contendo fase estabilizada em corpos-de-prova sinterizados a 1300 e 1500° C.

Tabela 7 - Análise por EDS nas regiões 1 e 2 dos corpos-de-prova sinterizados a 1300 e 1500° C.

Localização	Ti (% em peso)	Nb (% em peso)
Região 1 (1300° C)	64,93	35,07
Região 2 (1500° C)	62,02	37,98

4.3.6 Análises por difração de raios X nas amostras sinterizadas

As análises realizadas revelam claramente a redução da intensidade dos picos de fase α com o aumento da temperatura de sinterização. A 900°C (Figuras 66 e 67), observa-se a presença de vários picos referentes às fases α e β do titânio. Nessa temperatura existe a presença de uma elevada quantidade de material não dissolvido (Ti e Nb). A 1500° C (Figuras 68 e 69), há uma nítida redução da intensidade dos picos primários da fase α e, mesmo, a quase eliminação de picos menos intensos como os de ângulos 2θ iguais a 62 e 76 °. Esse comportamento demonstra a clara tendência à estabilização da fase β como verificado pelas análises microestruturais.

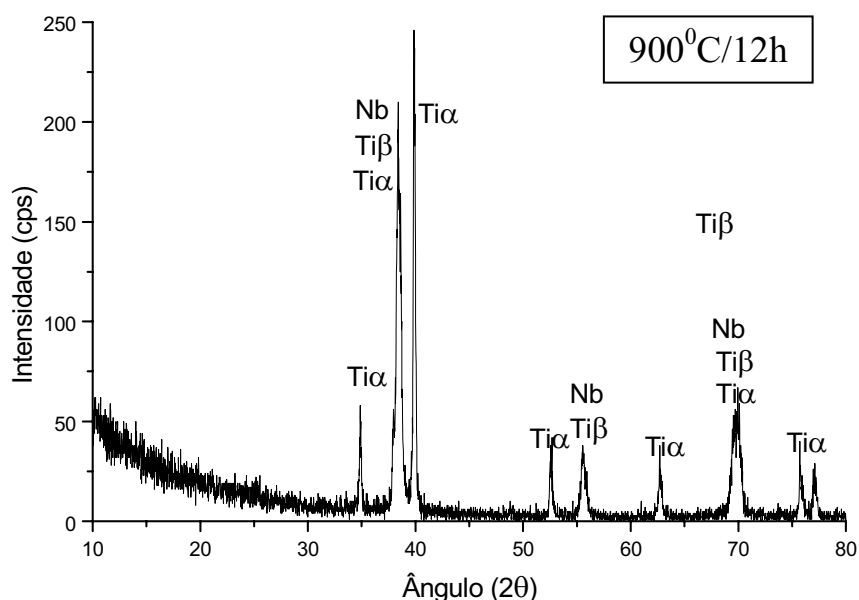


Figura 66 - Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizados a 900° C, com pós moídos por 12 h.

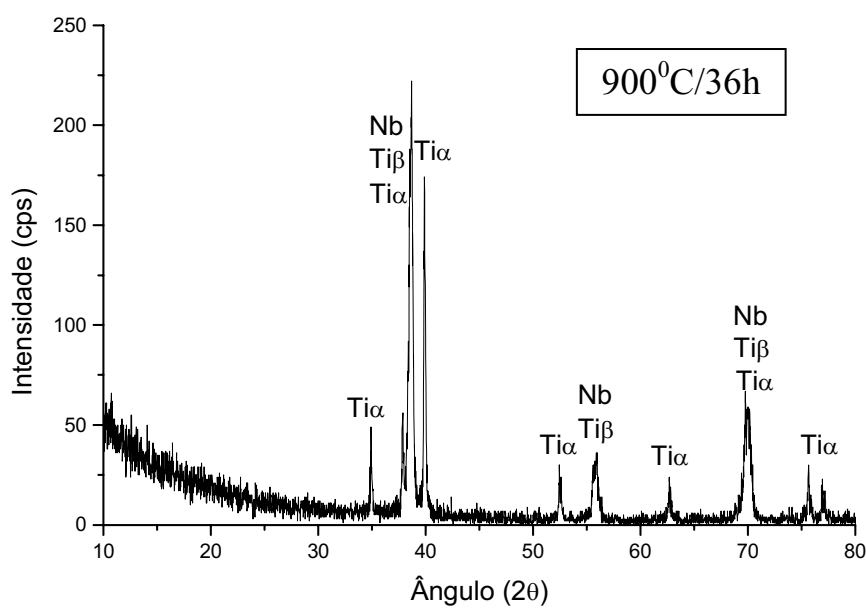


Figura 67 - Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizados a 900° C, com pós moídos por 36 h.

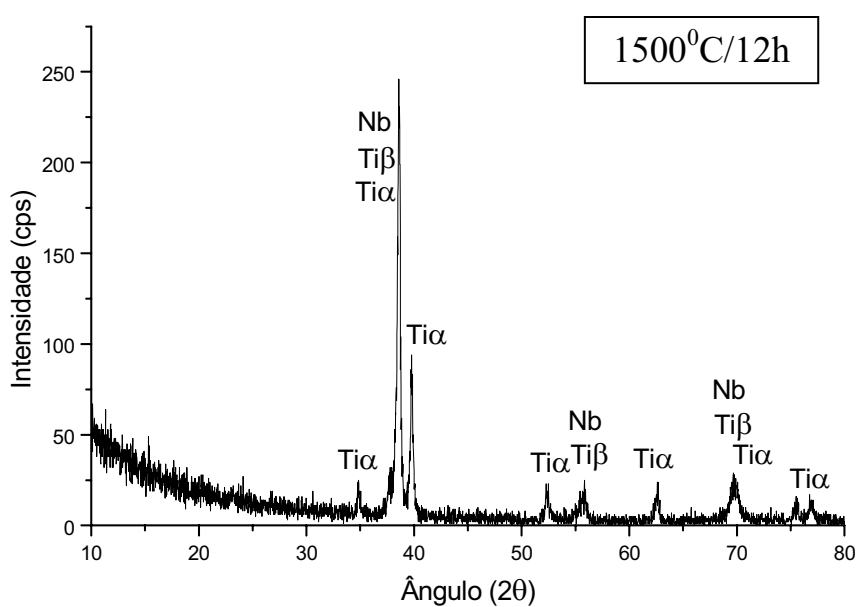


Figura 68 - Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizados a 1500° C, com pós moídos por 12 h.

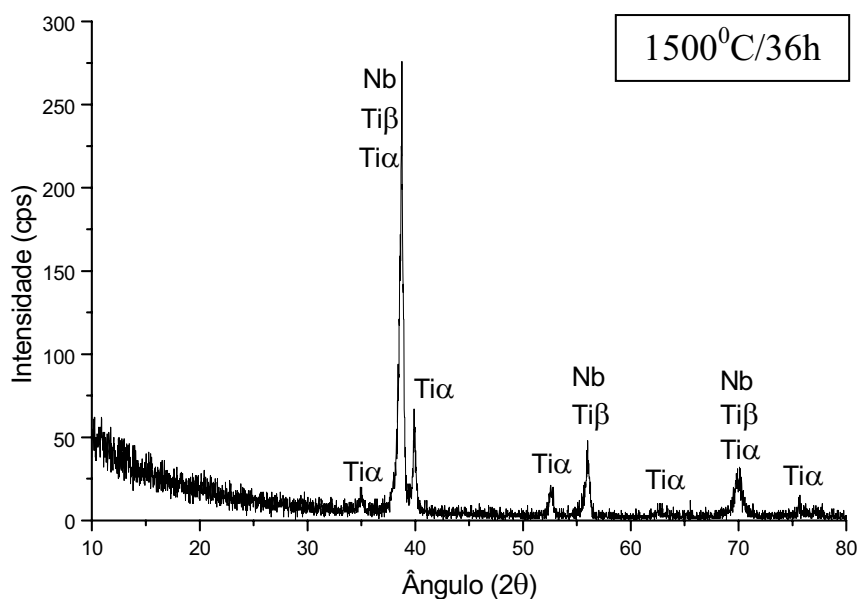


Figura 69 - Difração de raios X em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizados a 1500° C, com pós moídos por 36h.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

Para os ensaios de caracterização mecânica foram avaliados apenas corpos-de-prova sinterizados em 1400 e 1500° C, com o tempo de moagem de 36 h. Esta definição foi feita tendo como base os resultados comparativos de massa específica, microdureza Vickers e análise microestrutural obtidos para estas duas condições, que se mostraram superiores às demais.

4.4.1 Ensaios de avaliação da tensão de ruptura em flexão

Os resultados obtidos para o ensaio de flexão feito em corpos-de-prova da liga Ti-35Nb estão apresentados nas Tabelas 8 e 9. Estes valores representam a tensão de ruptura em flexão de 3 pontos feitas com mistura de pós moídos por 36 h e sinterizados a 1400 e a 1500° C, respectivamente.

Tabela 8 – Ensaio de flexão de corpos-de-prova sinterizados a 1400° C/ 2 h

Corpos-de-prova sinterizados 1400° C	Dimensões mm b h		Carga Máx N	Tensão Máx MPa
1	4,09	3,48	660	799,5
2	4,07	3,48	658	800,9
3	4,15	3,44	638	779,5
4	4,24	3,69	765	795,1
5	4,20	3,56	698	786,8
6	4,12	3,50	648	770,4
7	4,19	3,40	631	781,6
				787,6 ± 11,3

Tabela 9 – Ensaio de flexão de corpos-de-prova sinterizados a 1500° C / 2 h

Corpos-de-prova Sinterizados 1500 °C	Dimensões mm b h		Carga Máx N	Tensão Máx MPa
1	3,56	2,70	349	806,9
2	3,56	2,67	345	815,6
3	3,45	2,77	360	816,0
4	3,42	2,42	272	814,8
5	3,58	2,48	305	831,1
6	3,48	2,72	353	822,6
7	3,66	2,96	364	824,7
				818,8 ± 7,9

4.4.2 Ensaio de avaliação da tensão de ruptura em tração.

De forma análoga à seção anterior, estão mostrados nas Tabelas 10 e 11 os valores de tensão de ruptura obtidos no ensaio em tração de corpos-de-prova da liga Ti-35Nb sinterizados a 1400 e a 1500° C, a partir da mistura de pós moídos por 36 h.

Tabela 10 – Ensaio de tração de corpos-de-prova sinterizados a 1400° C / 2 h

Corpos-de-prova sinterizados 1400° C	Área mm ²	Carga Máx N	Tensão Máx MPa
1	5,08	2695	530,5
2	4,98	2623	526,7
3	5,16	2924	566,6
4	4,88	2791	571,9
5	5,12	2727	532,6
6	4,93	2736	555,0
7	5,01	2626	524,2
			543,9 ± 20,1

Tabela 11 – Ensaio de tração de corpos-de-prova sinterizados a 1500° C / 2 h

Corpos-de-prova sinterizados 1500° C	Área mm ²	Carga Máx N	Tensão Máx MPa
1	4,56	2745	602,0
2	4,57	2732	597,8
3	5,01	3040	606,8
4	4,79	2825	589,8
5	4,81	2788	579,6
6	4,93	3006	609,7
7	4,68	2868	612,8
			599,8 ± 11,8

4.3.6.2 Determinação do Módulo Elástico (E)

O módulo elástico da liga Ti-35Nb foi determinado com a utilização de “strain gages” colados em corpos-de-prova de flexão e tração. Os corpos-de-prova ensaiados foram sinterizados a 1400 e a 1500° C, a partir da mistura de pós moídos em 36h. Os resultados estão mostrados na Tabela 12, para tração e compressão. Estes valores representam a média de 3 ensaios.

Tabela 12 – Valor médio do módulo de elasticidade em tração e flexão da liga Ti-35Nb, sinterizada a 1400° C e à 1500° C.

MÓDULO ELÁSTICO GPa CORPO-DE-PROVA	TRAÇÃO	FLEXÃO
1400°C	92,6 ± 1,8	84,0 ± 1,7
1500°C	80,7 ± 1,6	78,5 ± 1,8

A literatura apresenta valores de tensão de tração variando de 600 a 900 MPa e para flexão, chegando a 1300 MPa. Para o módulo de elasticidade os valores variaram de 60 a 95 GPa. Estes valores foram obtidos para ligas similares onde houve variação de determinados elementos como o Ta e Zr (NABUHITO et al, 2005), e também variando o processo de obtenção, seja por fundição e posterior tratamento térmico, ou ainda por metalurgia do pó com posterior tratamento mecânico de forjamento e extrusão rotativa (SWAGING) (LEE et al, 2002). Cabe salientar também que os métodos de obtenção destas propriedades também variaram de trabalho para trabalho. Alguns resultados de tração foram obtidos com corpos-de-prova cilíndricos e outros com corpos-de-prova de seção quadrada. Já o módulo foi obtido em flexão, com medida da flecha, por meio de ressonância, e ainda por meio de transdutores (Nabuhito et al, 2005; LEE et al 2002; MASUO; Satoshi, 2003).

Os resultados obtidos neste trabalho estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura, conforme comparação dos valores apresentados nas tabelas 8 a 12. Importante ressaltar que para a obtenção do módulo de elasticidade foram utilizados strain gages (extensometria), que permitem uma precisão maior na medida da deformação sofrida pelo corpo-de-prova durante o carregamento. Já para os valores de tensão de ruptura são apresentados resultados obtidos em flexão e em tração.

Como pode ser observado, o valor obtido em flexão foram, em média, 25 % maiores que os obtidos em tração. As tabelas 8 e 9 apresentam os resultados do ensaio de flexão para corpos-de-prova sinterizados a 1400 e 1500° C, respectivamente.

Observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização a tensão obtida aumentou de 787 MPa para 818 MPa. Como o tempo de sinterização foi o mesmo, pode-se atribuir este pequeno aumento a uma maior difusão do nióbio no titânio e diminuição de porosidade residual. Observando os dados das tabelas 10 e 11, para o ensaio de tração, percebe-se também um aumento dos valores que vão de 544 MPa, para corpos-de-prova sinterizados a 1400° C, a 600 MPa, para os obtidos a 1500° C. A diferença percentual entre os dados para as duas temperaturas foi maior quando obtida por flexão que em tração.

Finalmente, com os valores obtidos neste estudo, estando na mesma faixa dos encontrados na literatura, tem-se um potencial de aplicação desta liga, produzida por metalurgia do pó, em implantes ortopédicos. Como no desenvolvimento deste trabalho as misturas foram geradas a partir de pós produzidos por uma mesma rota, observou-se uma diferença no tamanho das partículas de titânio e do nióbio que provavelmente tiveram influencia nos valores das propriedades mecânicas obtidas. O ideal seria trabalhar com a mesma distribuição granulométrica e também com o mesmo tamanho médio das partículas para ambos os pós. Isto permitiria a obtenção da homogeneidade da microestrutura (distribuição das fases) pela diminuição do caminho médio para a difusão do nióbio em temperaturas inferiores, e uma maior densificação obtida pelo empacotamento mais favorável das partículas elementares durante a compactação, o que poderia resultar em maior eficiência na etapa de sinterização e, provavelmente, com aumento dos valores da tensão de ruptura.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES

A liga Ti-35Nb obtida pela mistura elementar dos componentes na forma de hidretos, oriundos do processo de hidrogenação/desidrogenação, e processado pela rota da metalurgia do pó, apresenta uma microestrutura bifásica com predominância de fase β , em temperaturas de sinterização de 1500° C com densificação acima de 97,0% da densidade teórica.

Os valores do módulo elástico na faixa de 80 GPa, obtido por ensaios de flexão e tração, da resistência à tração de 600,0 MPa e da microdureza Vickers 394,8 Hv, caracterizam mecanicamente a liga como material potencial para aplicações biomédicas, onde se requer além das propriedades citadas, uma alta biocompatibilidade conseguida pela utilização dos elementos Ti e Nb.

A utilização dos pós elementares na forma de hidretos de titânio e de nióbio permitem uma maior sinterabilidade da liga, pela ativação da difusão que é favorecida pela criação de vacâncias na estrutura metálica pela saída do hidrogênio. Desta forma a microestrutura bifásica pode ser obtida em temperaturas inferiores à de sinterização utilizada.

O nióbio age para estabilizar a fase β e na diminuição do módulo elástico, alcançando uma redução no módulo de, aproximadamente, 30% em relação as ligas tradicionais Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb utilizadas como implantes biomédicos.

CAPITULO 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Avaliação do comportamento mecânico da liga Ti-35Nb, utilizando a mesma distribuição granulométrica e também com mesmo tamanho médio das partículas para ambos os pós.

-Estudo por microscopia eletrônica de transmissão (MET), do efeito da presença de diferentes fases e da dissolução do Nióbio, no comportamento mecânico da liga Ti-35Nb obtida por metalurgia do pó.

-Estudo do efeito do tratamento térmico nas propriedades mecânicas da liga Ti-35Nb.

-Estudo da microestrutura e de processos de obtenção da liga Ti-35Nb, com módulo de elasticidade compatível com as aplicações biomédicas.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMANAQUE CERÂMICO. Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, Kéromica
pág 111 – 112 nº 227 jan/fev, 2001.

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

ARNALDO MAIA. *Departamento Nacional De Produtos Mineral*
WWWdnpm.gov.br/Sumário Mineral, p 109, 2005.

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.

ASM *Metals Handbook*, Powder metallurgy, ASM, v. 7, 1993.

ASM Committee *Introduction to titanium and its alloys*, Metals Handbook ASM, 9 th ed., v. 3, p. 353-360, 1993.

ASM Committee *Relation of properties to processing for wrought titanium alloys*, Metals Handbook ASM, 9 th ed., v. 3 , p. 361-370, 1993.

ASTM C 693. *Standard Test Method for Density of Glass by Buoyancy*. 2003.

ASTM C 1161- 02c. *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*. 2002.

ASTM E 3. *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimen*. Preparation of Metallographic Specimens. American Society for testing and Materials. 2001.

ASTM E 384. *Test Methods for Microhardness of Materials*. American Society for testing and Materials. 2005.

ASTM E 1019 *Standard test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys*. 2003.

ASTM E 8M. *Standard test Methods for tension test of Metallic Materials*. American Society for testing and Materials. 2003.

AZEVEDO, CRF; RODRIGUES, D; NETO FB *Ti-Al-V Powder Metallurges (P/M) Via The Hidrogenat – Dehidrogenation (HDN) Process*. Journal of Alloy and Compounds v. 353 (1-2), Apr, p. 217-227, 2003.

BANIA, P.J. *Beta titanium alloys and their role in the titanium industry*, Journal of Metals, v. 46, p. 16-19, 1994.

BARKSDALE, J. *Titanium*, Ronald Press Company, 1966.

BHATTACHARJEE, A; VARMA, VX; KAMAT, SK; GOGIA, AK; BHARGAVA, S *Influence of Beta Grain Size on Tensile Behavior and Ductile Fracture Toughness of Titanium Alloy Ti – 1,0V - 2 Fe - 3 Al*. Metallurgical and Materials Transactions A v. 37 A (5), May, p. 1423-1433, 2006.

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

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

BOIVINEAU, M; CAGRAN, C; DOYTIER, D; EXTRAUD, V; NADAL, MH, WITHLAND, B *Thermophysical Properties of Solid and Liquid Ti-6Al-4V (TAV)Allo*. International Journal of Thermophysics v. 27(2), Mar, p. 507-529, 2006.

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

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

BROOKS, C. R. *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*, 1st Edition, American Society for Metals, 1982.

BRUN, M.; ANOSHKIN, N.; SHAKANOVA *Physical processes and regimes of thermomechanical processing controlling development of regulated structure in the $\alpha+\beta$ titanium alloys*, Materials Science and Engineering, v. A243, p. 77-81, 1998.

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

CALLISTER, W.D. JR. *Materials science and engineering, an introduction*, John Wiley & Sons, Inc., 1994.

CHANDRASEKARAN, M.; XIA, Z. S.; KIONG, L. K.; PRASAD, Y.; MUN, C.C. *Development of a new PM titanium alloy for improved processability*. Materials Science and Technology, ProQuest Science Journals, p. 185. 2005.

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.

COLLINGS, E. W. *The physical metallurgy of titanium alloys*, American Society for Metals, 1983

COVINGTON, L. C. *Corrosion resistance of titanium*, Timet Corporation, 1982.

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.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUTOS MINERAL
Anuário mineral Brasileiro Parte III – Estatística Por Substancia
Pág 13, 2005.

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

ELLIOT, G. R. B. *The Continous Production of titanium powder using circulating molten salt*, Journal of Metals, v. 50, 1998.

ESCOBEDO, JP; PATANKAR, SN; FIELD, DR; FROES, FH *Superplastic Behaviour of Fine Graumed Ti - 6Al - 4V*. Materials Technology v. 21(2), Jun, p. 84-87, 2006.

ESPOSITO, M; COULTHARD, P; THOMSEN, P; WORTHINGTON, HV *Interventions for Replacing Missing Teeth. Different Types of Dental Implants*. Cochrane Database of Systematic Reviews (1). Art. nº CD 003815, 2005.

EVANS, W.J. *Optmising mechanical properties in alpha + beta titanium alloys*, Material Science and Engineering, v. A243, p. 89-96, 1998.

EXNER, HE, MULLER, C, SCHMIDT, H *Modification of Titanium Alloy for Medical Applications*. Zeitschrift for Metallkond v. 95, Jul, p. 650-662, 2004.

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.

FANNING, JC, FOX, SP *Recent Developments in Metastable Beta Strip Alloys*. Journal of Materials Engineering and Performance v. 14(6), Dec, p. 703-708, 2005.

FARIA, J. *Fabricação de lingotes de titânio pelo processo de fusão a arco sob vácuo com eletrodo consumível*, Metalurgia ABM, v. 46, n. 392, p. 530-536, 1990.

FLOWER, H. M. *Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys*, Materials Science and Technology, v. 6, p. 1082-1093, 1990 .

FREITAS, L. R.; BROCCHI, E. A.; MOURA, F. J. *Applications and potential uses of chlorination methods in extractive metallurgy*, Metalurgia Internacional, v. 2, n. 7, 1989.

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

FROES, F. H.; BOMBERGER, H. B. *The beta titanium alloys*, Journal of Metals, v. 37, p. 28-37, 1985.

FROES, F. H.; EYLON, D. *Production of titanium powder*, Metals Handbook, ASM, 9 th ed., v. 7, p. 164-168, 1993.

FROES, F.H. *The production of low-cost titanium powders*, Journal of Metals, 1998.

FROES, F.H. *Titanium and other light metals*, Journal of Metals, v. 50, n.9, 1998.

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.

FU, YY; YU, ZT; ZHOU, L, WANG, KG *Influence of Microstructure on Tensile Strength and Fracture Toughness of a Ti - 13Nb - 13Zr*. Rane Metal Materials and Engineering v. 34(6), Jun, p. 881-885, 2005.

FUWA, A; TARAYA, S *Producing Titanium by Reducing $TiCl_2 - MgCl_2$. Mixed Salt With Magnesium in the Molten State.* Journal of Metals v. 57(10), Oct, p. 56-60, 2005.

GERMAN, R.M. *Powder metallurgy science*, Metal Powder Industry Federation, 1984.

GOETZEL, C.G. *Hot pressing* Metals Handbook ASM, 9th ed., v. 7, p. 501-507, 1993.

HAGIWARA, M; EMURA, S. *Blended Elemental P/M Synthesis and property Evolution of Ti-1100 Alloy.* Materials Science and Engineering A v. 352 (1-2), Jul, p. 82-92, 2003.

HANSON, B. H. *The selection and use of titanium*, Institute of Materials, 1995.

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

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, 1999.

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, 1999.

HENRIQUES, VAR; CAIRO, CAA; SILVA CRM; BRESCIANI, JC *Microstructural Evolution of Ti - 13 Nb - 13 Zr Alloy During Sintering*. Advanced Powder Technology - Material Science Forum v. 498-499, p. 40-48, 2005.

HENRIQUES, VAR; 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, 2001.

HERMAN, W. et al. *Titanium, the choice*, Titanium Development Association, Pergamon Press, 1990.

HIRSCHHORN, J.S.; MCBEATH, A.A.; DUSTOOR M.R. *Porous titanium surgical implant materials*, Journal of Biomedical Material, v. 34, p. 32-37, 1971.

IVASISHIN, OM; ANOKHIN, VM; DEMIDIKAN, SAVVAKIN, DG *Cast-Effective Blended Elemental Powder Metallurgy of Titanium Alloys for Transportation Application*. Development in Light Metals Key Engineering Materials v. 188, p. 55-61, 2000.

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

KELLY, H.J. *Powder metallurgy*, ASM, 1969.

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

KIM, N.J.; FROES, F.H. *Whither goeth advanced light weight metals?*, Journal of Metals, v. 46, n. 7, p. 10, 1994.

KIM, WY; KIM, HS; YEO, ID *Low Elastic Modulus Beta Ti – Nb – Si Alloys for Biomedical Applications*. Eco-Materials Processing and Design, Materials Science Forum. v. 510-511, p. 858-861, 2006.

KLEEFISCH, E.W. *Industrial applications of titanium and zirconium* American Society for Testing and Materials, 1979.

KUBIAK, K.; SIENIAWSKI, J. *Effect of forging conditions and annealing temperature on fatigue strength of two-phase titanium alloys*, Materials and Design, v. 18, p. 365-367, 1998.

KURODA, D.; et al. *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.

LATYSH, V; KRALLICS, S; ALEXANDRON, I; FODOR, A *Application of Buek Nanostructured Materials in Medicine*. Current Applied Physics v. 6(2), p. 262-266, Fev, 2006.

LEE, C. M.; JU, C.P.; CHERN LIN, J. H. *Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys*. Journal of Oral Rehabilitation, p. 314-322. 2002.

LEE, W.E.; RAINFORTH, W.M. *Microstructure property control by processing*. Chapman & Hall, 1990.

LEMMERMAN, KJ; LEMMERMAN, NE *Osseo integrated Dental Implants in Private Practice: A Longtern Case Series Study*. Journal of Periodontolosy v. 76(2), p. 310-319, Nov, 2005.

LINDEMANN, J.; WAGNER, L. *Microstructural effects on mechanical properties of duplex microstructures in titanium alloys*, Materials Science and Engineering, v. A263, p. 137-141, 1999.

LIU, Y; CHEN, LF; WEI, WF; TANG; HP; LIU, B; HUANG, BY *Improvement of Ductility of Powder Metallurgy Titanium Alloys by Addition of Rare Earth Element*. Journal of Material Science and Technology v. 22(4), Jul, p.465-469, 2006.

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

LOREIN, P. *Metallic surgicall implants: State of art*, Journal of Metals, v. 29, p. 22-27, 1977.

LU, X; LENG, Y *Electrochemical Micromachining of Titanium Sufacer – for Biomedical Applications*. Journal of Materials processing Technolosy v. 169(2), p. 173-178, Nov, 2005.

MALIK, 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.

MANUEL JOAQUIN, RIBEIRO, P, M; JOÃO CARLOS, C, A. *Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo*. Escola superior de Tecnologia e Gestão. Instituto Politécnico de Viana do Castelo – Portugal. Cerâmica Industrial, 6 (2) março/abril,2001.

MARTIN, E; MANCEUR, A; POLIZU, A; SAVADOGO, O; WU, MN; YAHIA, L *Corrosion Behaviour of a Beta-Titanium Alloy*. Bio-Medical Materials and Engineering v. 16(3), p. 171-182, 2006.

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

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

MYTHILI, R.; PAUL, V. T.; SAROJA, S.; VIJAYALAKSHMI, M.; RAGHUNATHAM, V. S. *Study of transformation behavior in a Ti-4.4 Ta-1.9 Nb alloy*. Materials Science and Engineering A, www.elsevier.com/locate/msea v 390, p. 299-312. 2005.

MOODY, N.R. et al. *The role of inclusion and pore content on the fracture toughness of powder-processed blended elemental titanium alloys*, Metallurgical Transactions A, v. 24A, n. 1, p. 161-174, 1993.

NAG, S; BANERTEE. R; STECHSCULTE, J; FRASER, NL *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, CRVS; RAO, CS; BALLAL, NB, RAO, PK *Mechanism of Titanium sponge formation in the Kroll Reduction Reactor*. Metallurgical and Materials Transaction B v. 35(1), Feb, p. 65-74, 2004.

NASTAC, L; GUNGOR MN; VCOK I, KLUG, KL, TACK, WT *Advances in Investment casting of Ti-6Al-4v Alloy: a Review*. International Journal of cast Metals Research v. 19(2), p. 73-93, 2006.

NIINOMI, M. *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*, Materials Science and Engineering, v. A243, p. 231-236, 1998.

NOMURA, N; KOHAMA, T; OH, IH; 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 - Biomimetic and Supramolecular Systems v. 25(3), May, p. 330-335, 2005.

OH, IH; SEGAWA, H; NOMURA, N; HANADA, S *Microstructures and Mechanical Properties of Porosity - Graded Pure Titanium Compacts*. Materials Transactions v. 4 (4), Apr, p. 657-660, 2003.

OKABE, T. et al. *The present status of dental titanium casting*, Journal of Metals, v. 9, p. 24-29, 1998.

OKAZAKI, Y.; ITO, A.; ITO, Y.; TATEISHI, 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.

OUCHI, C.; FUKAI, H.; HASEGAWA, K. *Microstructural characteristics and unique properties obtained by solution treating or aging in β -rich $\alpha+\beta$ titanium alloy*, Materials Science and Engineering, v. A263, p. 132-136, 1999.

OYER, R. R. *An overview on the use of titanium in the aerospace industry*, Materials Science and Engineering, v. A213, p. 103-114, 1996. p. 269-272, 1998.

PARK, J.B. *Biomaterials- An introduction*, Plenum Press, 1980.

PATTO, U.S. et al. *Aplicação e tecnologia das ligas de titânio*, Metalurgia, v. 29, n. 128, p.11-23, 1973.

PEPPAS, N.A.; LANGER, R. *New challenges in biomaterials*, Materials Science: Articles, v. 263, p. 1715, 1994.

PETERS, D. M. *Emprego de métodos especiais no trabalho com titânio*, Fundação e Serviços, v. 5, p. 37-39, 1998.

PIORINO, N. F. *Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão*. Tese de Mestrado, São Carlos: Centro de Ciências e Tecnologia, 1990.

PRICE, P.E.; KOHLER S.P. Hot isostatic pressing of metal powders, Metals Handbook ASM, 9 th ed., v. 7, p. 419-425, 1993.

QAZI, JI; RACK, HJ *Metastable Beta Titanium Alloy for Othopedic Applications*. Advanced Enigneering Materials v. 7(11), nov, p. 993-998, 2005.

RAO, S. *The development of titanium science and technology in India*, Journal of Metals, v. 49, n. 6, p. 57-63, 1997.

RICHERSON, D.W. *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker,Inc, 1992.

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 $TiCl_4$ pelo Mg na obtenção de esponja de titânio na usina piloto do CTA*, Metalurgia, v. 27, n. 158, p. 11-18, 1971.

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, 1971.

SAKAGUCHI, N.; NIIONOMI, M.; AKAHORI, T.; TAKEDA, J.; TODA, H. *Effect of Ta content on mechanical properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr*. Materials Science and Engineering C. www.elsevier.com/locate/msec 2005.

SANDIM, NRZ; NUNES, CA; ROMOS, AS *Sintering of P/M Nb-Ti B2 Alloys*. Advanced Powder Technology III. Materials Science Forum v. 416, p. 251-256, 2003.

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

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

SCHUTZ, R. W.; THOMAS, D. E. *Corrosion of titanium and titanium alloys*, Metals Handbook ASM, 9 th ed., v. 13, p. 669-706, 1993.

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

SEMIATIN, S.L.; SEETHARAMAN,V.; WEISS, I. *The thermomechanical processing of alpha/beta titanium alloys*, Journal of Metals, v.49, p. 33-39, 1997.

SEMLITSCH, M. *Titanium alloys for hip joint replacements*, Clinical Materials, v.23, p. 1, 1987.

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.

SHACKELFORD, F. *Introduction to material science for engineers*, 3rd ed., Macmillian, 1990.

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.

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.

SUJATA, M.; BHARGAVA, S.; UPADHYAYA, G.S. *Densification of Ti-Al-V powder compacts prepared through premix or prealloyed routes*, Powder Metallurgy International, v. 25, p. 70-73, 1993.

SUNG, SY; KIM, YJ *Investment Casting of Ti Alloys for Biomedical Application*. Eco-Materials Processing and Design, Materials Science Forum v. 510-511, p. 794-797, 2006.

SUZUKI, H.G.; TAKAKURA, E.; EYLON, D. *Hot strength and hot ductility of titanium alloys – a challenge for continuous process*, Materials Science and Engineering, v. A263, p. 230-295, 1999.

TANEICHI, K; TAIRA, M; SUKEDAI, E; NARUSHIMA, T, IGUCHI, I; OUCHI, C *Alloy Design and Property Evaluation of new Beta Type Titanium Alloy with Excellent cold Work ability and Biocompatibility*. ISIJ International v. 46(2), p. 292-301, 2006.

THELLMANN, E.L. *Titanium p/m parts*, Metals Handbook ASM, 9 th ed., v. 13, p. 680-682, 1993.

TRINDADE, R. B. E.; TEIXEIRA, L.A. *Beneficiamento de concentrado de titânio (anatásio) por lixiviação oxidante de impurezas*. Metalurgia-ABM, v. 45, p. 763-767, 1989 v. 25(3), May, p. 389-397, 2005.

VANDERMARK, R. *Opportunities for the titanium industry in bicycles and wheel chairs*, Journal of Metals, v. 49, n. 6, p. 24-27, 1997.

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.

WELSH, G. et al. *Deformation behavior of blended elemental Ti-6Al-4V compacts*, Metallurgical Transactions A, v. 14A, p. 761-769, 1983.

WILDGOOSE, P. et al *Powder metallurgical innovations for improved hot-section alloys in aeroengine applications*, Powder Metallurgy, n. 6, v. 32, 1995.

WILLIAMS, D. F. *Biocompatibility of clinical implant*, Pergamom Press, v.1, p 9-44, 1981.

WU, YJ; LAN, T; ZHOU, L; JIN, SH *Reformation Phenomenon and Microstructure of P/M Ti – 5Al - 2,5Sn (Eli Alloy)*. Rare Metal Materials and Engineering v. 30, Suppl. S, Nov, p. 227-231, 2001.

YANG R.; HAO, Y.L. *Estimation of $(\gamma+\alpha)$ equilibrium in two-phase Ti-Al-X alloys*, Scripta Materialia, n. 3, v. 41, p. 341-346, 1999.

YE, H.Q. *Recent developments in Ti3Al and TiAl intermetallics research in China*, Materials Science and Engineering, v. A263, p. 289-295, 1999.

YU, ZT; ZHOU, L; NIV, IL; CAI, YR; LUO, LJ; HUANG, FQ *Beta Type Titanium Alloys used in Surgical Implant Materials*. Rare Metal Materials and Engineering v. 35, Feb, p. 261-265, 2006.

YUAN, ZF; WANG, XQ; XU, C; LI, WB; KWAIK, M *A New Process for Comprehensive Utilization of Complex Titanio Ore*. Minerals Engineering v. 19(9); Jul; p. 975-975; 2006.

YURI, T, ONO, Y; OGATA T *Notch Effects on Cryogenic Fatigue Properties of Titanium Alloy and Internal Type Fracture*. Journal of the Japan Institute of Metals v. 67(9); Sept, p. 494-498, 2003.

YURI, T, ONO, Y; OGATA T *Notch Effects on High-Cycle Fatigue Properties of Ti - 6Al - 4V Eli Alloy at Cryogenic Temperatures*. Cryogenics. v. 46(1), Jan, p. 30-36, 2006.

ZAPATA, W.C. *Estado atual da metalurgia do pó*. Metalurgia-ABM, v. 43, n. 361, p. 880-890, 1987.

ZHOU, YL, NIINOMI, M; AKANORI, T; FUKUI, H; TODA, M *Corrosion Resistance and Biocompatibility of Ti-Ta Alloys For Biomedical Applications*. Materials Science and Engineering-A v. 398(1-2), May, p. 28-36, 2005.

ZONG, YY; SHAN, DB, LU, Y *Microstructural Evolution of a Ti - 4,5Al - 3Mo - 1V Alloy During Hot Working*. Journal of Material Science v. 41(12), Jun, p. 3753-3760, 2006.