

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
MICROESTRUTURAIS DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NIÓBIO-
ZIRCÔNIO PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO E METALURGIA DO
PÓ PARA UTILIZAÇÃO EM IMPLANTES DENTÁRIOS

JOSE HELIO DUVAIZEM

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear-Materiais

Orientador:

Dr. HIDETOSHI TAKIISHI

SÃO PAULO

2009

Aos meus pais, Maria José Lopes Duvaizem e José Duvaizem, e à minha irmã Giulliane Aparecida Duvaizem, pelo carinho, presença e auxílio nos momentos mais necessitados.

Ao meu orientador Dr. Hidetoshi Takiishi e aos amigos do Ipen pelo companheirismo e valiosa ajuda nessa árdua caminhada.

Agradecimentos

Ao Dr. Hidetoshi Takiishi, pela orientação, amizade e confiança depositada.

Aos Dr. Rubens Nunes Faria Jr. e Dr. Ana Helena Bressiani pelo suporte e amizade.

Aos amigos do laboratório: Msc. Edson Soares, Msc. Éliner Affonso, Msc. Suelanny Carvalho, Bruno Gomes, Dr. Élio Perigo, Julio César, Gabriel Galdino, Patrícia, Dra. Luzinete Barbosa, pelo apoio técnico, moral e incentivo na realização deste trabalho.

Aos Técnicos do CCTM Celso, Nildemar, Msc. Glauson, Renê, Pedro, Dr. Vanderlei pela dedicação nas análises solicitadas e pelo suporte.

Ao Dr. Luís Filipe pelas análises de módulo de elasticidade realizadas.

Ao Dr. Luís Genova responsável pelo laboratório de Biomateriais, pelas análises de microdureza realizadas.

Ao Dr. Luís Gallego pelas análises de raios X realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo/USP.

Ao Dr. José Roberto Martinelli responsável pelo laboratório de Vidros e Compósitos Cerâmicos, pelas análises de composição e tamanho de partículas.

À CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/ CNEN – SP, pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos os colegas dos demais Centros do IPEN e da Universidade de São Paulo (USP) que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho.

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS DE
LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NÍOBIO-ZIRCÔNIO PROCESSADOS COM
HIDROGÊNIO E METALURGIA DO PÓ PARA UTILIZAÇÃO EM IMPLANTES
DENTÁRIOS**

**JOSE HELIO DUVAIZEM
RESUMO**

O hidrogênio vem sendo muito utilizado como agente pulverizador de ligas à base de terras raras e metais de transição devido à sua taxa de difusão ser extremamente alta mesmo em baixas temperaturas. Tais materiais são utilizados em dispositivos de estocagem de hidrogênio, geração de eletricidade ou de campos magnéticos, que são produzidos através de um processo cuja primeira etapa é a transformação das ligas em um pó fino através de moagem. Além destas, o hidrogênio também está sendo utilizado para a obtenção de ligas à base de titânio – nióbio – zircônio para sua pulverização. Para a fabricação destas ligas a metalurgia do pó é utilizada, pois com ela é possível obter como resultado peças com superfície porosa, requisito para sua aplicação como biomateriais. Outras vantagens da utilização da metalurgia do pó na fabricação dessas ligas são melhor acabamento superficial e melhor homogeneidade microestrutural. Neste trabalho foram preparadas amostras na composição Ti-13Nb-13Zr. A hidrogenação foi realizada a 700°C, 600°C e a 500°C para o titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. Após a hidrogenação, foram realizadas moagens em moinho do tipo planetário de alta energia utilizando velocidade de 200rpm durante 90 minutos, e moinho convencional de bolas durante 30h. As amostras foram prensadas em prensa uniaxial e em seguida em prensa isostática e então sinterizadas a 1150°C com tempo de patamar de 7 a 13h. As amostras foram caracterizadas microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X. As propriedades estruturais e mecânicas determinadas foram de densidade, microdureza e módulo de elasticidade. A amostra sinterizada a 1150°C por 7h, hidrogenada com pressão de 10.000 mbar e produzida por moagem em moinho planetário de alta energia apresentou melhores propriedades mecânicas e boa homogeneidade microestrutural, obtendo a composição final da liga Ti-13Nb-13Zr.

**STUDY OF THE MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF
TITANIUM-NIOBIUM-ZIRCONIUM BASED ALLOYS PROCESSED WITH
HYDROGEN AND POWDER METALLURGY FOR USE IN DENTAL IMPLANTS**

JOSE HELIO DUVAIZEM

ABSTRACT

Hydrogen has been used as pulverization agent in alloys based on rare earth and transition metals due to its extremely high diffusion rate even on low temperatures. Such materials are used on hydrogen storage dispositives, generation of eletricity or magnetic fields, and are produced by a process which the first step is the transformation of the alloy in fine powder by milling. Besides those, hydrogenium is also being used to obtain alloys based on titanium – niobium – zirconium in the pulverization. Powder metallurgy is utilized on the production of these alloys, making it possible to obtain structures with porous surface as result, requirement for its application as biomaterials. Other advantages of powder metallurgy usage include better surface finish and better microstructural homogeneity. In this work samples were prepared in the Ti-13Nb-13Zr composition. The hydrogenation was performed at 700°C, 600°C, and 500°C for titanium, niobium and zirconium respectively. After hydrogenation, the milling stage was carried out on high energy planetary ball milling with 200rpm during 90 minutes, and also in conventional ball milling for 30 hours. Samples were pressed in uniaxial press, followed by isostatic cold press, and then sintered at 1150°C for 7-13 hours. Microstructural properties of the samples were caracterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrocopy (EDS) and x-ray diffraction. Mechanical and structural properties determined were density, microhardness and moduli of elasticity. The sample sintered at 1150°C for 7h, hydrogenated using 10.000 mbar and produced by milling on high energy planetary ball milling presented the best mechanical properties and microstructural homogeneity.

Sumário		
		Página
	Agradecimentos.....	i
	Resumo.....	ii
	Abstract.....	iii
	Lista de Figuras.....	iv
	Lista de Tabelas.....	viii
1.	Introdução.....	1
2.	Objetivo.....	3
3.	Revisão da Literatura.....	4
3.1.	Hidrogênio em metais.....	4
3.2.	O Tecido Ósseo e o Osso.....	6
3.3.	Funções do Osso.....	6
3.4.	Fratura e regeneração óssea.....	8
3.5.	Biomateriais.....	10
3.6.	Titânio e Ligas de Titânio.....	14
3.7.	Classificação de Ligas de Titânio.....	18
3.8.	Ligas de titânio desenvolvidas para aplicações cirúrgicas....	21
3.9.	Liga Ti-13Nb-13Zr.....	23
3.10.	Propriedades Mecânicas da Liga Ti-13Nb-13Zr obtidas em trabalhos anteriores.....	26
4.	Procedimento Experimental.....	30
4.1.	Hidrogenação dos Materiais.....	30
4.2.	Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos pós.....	32

4.3.	Prensagem dos pós hidrogenados.....	34
4.4.	Sinterização para formação da liga Ti-13Nb-13Zr.....	35
4.5.	Caracterização dos Materiais.....	35
4.5.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
4.5.2.	Difração de Raios X.....	36
4.5.3.	Determinação de Densidade e Porosidade.....	37
4.5.4.	Determinação de Microdureza (Vickers).....	37
4.5.5.	Determinação de Módulo de Elasticidade.....	37
4.5.6.	Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS.....	37
4.5.7.	Análise de Composição por Fluorescência de Raios X.....	38
4.5.8.	Análise Raios X pelo método de Rietveld.....	38
5.	Resultados e Discussões.....	39
5.1.	Composição Química obtida por Fluorescência de Raios X.	39
5.1.1.	Materiais de Partida.....	39
5.1.2.	Particulados após hidrogenação.....	40
5.1.3.	Particulados após moagem.....	42
5.2.	Microscopia eletrônica de varredura – pós hidrogenados.....	43
5.2.1.	Titânio hidrogenado com pressão de 250 MPa durante 3h e cominuído manualmente.....	43
5.2.2.	Nióbio hidrogenado com pressão de 250 MPa durante 3h e cominuído manualmente.....	44
5.2.3.	Zircônio hidrogenado com pressão de 250 MPa durante 1h e cominuído manualmente.....	45
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura – particulados após moagem.....	47

5.3.1.	Pó obtido por HEPBM com velocidade de 200 rpm durante 90 min.....	47
5.3.2.	Pó obtido por CBM durante 30h.....	48
5.3.3.	Pó obtido por 10-HEPBM com velocidade de 200rpm durante 90min.....	49
5.4.	Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS.....	50
5.4.1.	Comparação entre pós obtidos por HEPBM e CBM.....	50
5.4.2.	Comparação entre pós obtidos por 10- HEPBM e HEPBM..	51
5.5.	Microscopia eletrônica de varredura – Liga Ti-13Nb-13Zr Sinterizada.....	52
5.5.1.	Otimização de parâmetros de processo.....	52
5.5.2.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (HEPBM).....	55
5.5.3.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (HEPBM).....	56
5.5.4.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (HEPBM).....	57
5.5.5.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (CBM).....	58
5.5.6.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (CBM).....	60
5.5.7.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (CBM).....	61
5.5.8.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (10-HEPBM).....	62
5.5.9.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (10-HEPBM).....	63
5.5.10.	Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (10-HEPBM).....	64
5.5.11.	Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS...	65
5.6.	Difração de Raios-X.....	67
5.6.1.	Liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir de pó obtido por HEPBM.....	67
5.6.2.	Liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por CBM.....	68

5.6.3.	Análise Raios X pelo método de Rietveld.....	69
5.7.	Densidade, Porosidade, Microdureza e Módulo de Elasticidade.....	70
6.	Conclusão.....	73
7.	Referências Bibliográficas.....	74

Lista de Figuras		
		Página
Figura 1	Estágios de consolidação de uma fratura (Rüedi et al., 2000).....	10
Figura 2	Avaliação Biológica de Metais (a): Citotoxicidade de metais puros e (b): Relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, ligas Co-Cr e aço inoxidável (Kuroda et al., 1998).....	17
Figura 3	Diagrama de fases esquemático de um pseudo binário do titânio e um estabilizador da fase β (Murakami, 1980).....	20
Figura 4	Comparação entre os módulos de elasticidade das ligas de Ti utilizadas em aplicações biomédicas(Kuroda et al., 1998)..	23
Figura 5	Diagrama de fases estimado do Nb-Ti para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fases ternário Ti-Nb-Zr (Davidson et al., 1994).....	25
Figura 6	Dureza Vickers da liga Ti-13Zr-13Nb tratada a (a) 800°C e (b) 650°C e com tratamento de solubilização a diferentes temperaturas por 1h seguido por resfriamento por FC, AC, WQ e envelhecimento da amostra resfriada por WQ a 500°C por 5h. (Majumdar et al., 2008).....	28
Figura 7	Materiais utilizados para a hidrogenação. (a) Titânio comercialmente puro, (b) Cavaco de Nióbio, (c) Esponja de Zircônio.....	30
Figura 8	Sistema de secagem do pó. (1) Bomba de vácuo, (2) medidor Pirani, (3) válvula esfera, (4) dispositivo de transferência do ciclohexano, (5) tampa de vedação, (6) cilindro de N ₂	34
Figura 9	Sistema de prensagem isostática. (1) painel de controle do equipamento, (2) vaso de pressurização.....	35

Figura 10	Micrografias do particulado de titânio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula...	43
Figura 11	Micrografias do particulado de nióbio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula...	44
Figura 12	Micrografias do particulado de zircônio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula...	45
Figura 13	Micrografias da amostra do pó obtido por HEPBM. (a) e (b) Aspecto geral, (c) Material não completamente cominuído.....	47
Figura 14	Micrografias da amostra do pó obtido por CBM. (a) e (b) Aspecto geral, (c) Material não completamente moído.....	48
Figura 15	Micrografias da amostra do pó obtido por 10-HEPBM. (a) e (b) Aspecto geral, (c) Aglomerado.....	49
Figura 16	Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr produzido por HEPBM e CBM.....	50
Figura 17	Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr produzido por 10-HEPBM e HEPBM.....	51
Figura 18	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1050°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.....	52
Figura 19	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1100°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.....	53

Figura 20	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1150°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.....	54
Figura 21	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	55
Figura 22	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	56
Figura 23	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	57
Figura 24	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b), (c) e (d) Aspecto geral.....	58
Figura 25	Micrografia da liga Ti-13Nb-13Zr destacando identificação realizada em região contendo material sem reagir.....	59
Figura 26	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	60
Figura 27	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	61
Figura 28	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	62
Figura 29	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	63

Figura 30	Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.....	64
Figura 31	Difratogramas de raios-X mostrando a evolução das fases presentes nas amostras produzidas a partir do pó obtido por HEPBM e sinterizadas por (a) 7, (b) 10 e (c) 13h.....	67
Figura 32	Difratogramas apresentando a evolução das fases presentes nas amostras produzidas a partir do pó obtido por CBM e sinterizadas por (a) 7, (b) 10 e (c) 13h.....	68

Lista de Tabelas		
		Página
Tabela 1	Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico (Niinomi, 1998).....	22
Tabela 2	Sumário das propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr comparadas as da Ti-6Al-4V (Davidson et al., 1994).....	24
Tabela 3	Valores de Microdureza Vickers obtidos por Geetha et al. (2001).....	26
Tabela 4	Valores de Microdureza Vickers obtidos por Mello (2004) em diferentes ligas.....	28
Tabela 5	Temperatura na qual é feita a hidrogenação de cada material.....	32
Tabela 6	Elementos presentes no titânio utilizado como matéria-prima.....	39
Tabela 7	Elementos presentes no nióbio utilizado como matéria-prima.....	39
Tabela 8	Elementos presentes no zircônio utilizado como matéria-prima.....	39
Tabela 9	Elementos presentes no particulado de titânio após hidrogenação.....	40
Tabela 10	Elementos presentes no particulado de nióbio após hidrogenação.....	41
Tabela 11	Elementos presentes no particulado de zircônio após hidrogenação.....	41
Tabela 12	Elementos presentes no particulado após moagem em alta energia.....	42
Tabela 13	Elementos presentes no particulado após moagem em moinho de bolas convencional.....	42

Tabela 14	Valores semi-quantitativos em α e β obtidos por EDS na liga Ti-13Nb-13Zr produzida por HEPBM e CBM (%peso).....	65
Tabela 15	Valores semi-quantitativos em α e β obtidos por EDS na liga Ti-13Nb-13Zr produzida por 10-HEPBM (%peso)	66
Tabela 16	Parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld.....	69
Tabela 17	Valores de densidade, porosidade, microdureza e módulo de elasticidade obtidos.....	70

1. Introdução

O Hidrogênio vem sendo muito utilizado como agente pulverizador de ligas à base de terras raras e metais de transição, devido à sua taxa de difusão ser extremamente alta mesmo em temperaturas baixas (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980). Estes materiais são usados em dispositivos de estocagem de hidrogênio, geração de eletricidade ou de campos magnéticos, que são produzidos através de um processo cuja primeira etapa é a transformação das ligas por moagem em um pó fino.

A hidrogenação pode ser realizada tanto a baixas temperaturas (Harris et al., 1985), próximas à ambiente, quanto a temperaturas mais elevadas, sendo bem sucedida em todos os casos. Quando realizada em temperaturas mais elevadas, além de ocorrer a decrepitação da liga, há uma redução no tamanho de grão em proporções consideráveis (Takeshita et al., 1989).

Ligas biocompatíveis estão sendo muito estudadas atualmente com grande ênfase no comportamento de resistência à corrosão, propriedades de superfície e biocompatibilidade em implantes (Oliveira et al., 2006).

A excelente taxa resistência-peso do titânio, além de elevada resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas fazem com que o titânio tenha uma ampla área de utilização, tanto em aplicações aeroespaciais, quanto em materiais biocompatíveis (Schwanke e Schaeffer, 1999).

Para a obtenção de ligas à base de titânio a metalurgia do pó se faz presente, pois com ela é possível obter como resultado peças com superfície porosa, o que é um requisito para aplicação em implantes dentários. Outras vantagens da utilização da metalurgia do pó na fabricação dessas ligas são melhor acabamento superficial e uma melhor homogeneidade microestrutural (Kutty et al., 1998) (Henriques et al., 2003). Outra grande vantagem é o formato e dimensões finais da peça próximos ao desejado, não sendo necessária posterior usinagem.

Contudo, o emprego de ligas de titânio tem se limitado à liga titânio-alumínio-vanádio, Ti-6Al-4V, e ao titânio comercialmente puro, T1cp, devido a ambos apresentarem as características necessárias para um bom material biocompatível (Eisenbarth et al., 2004).

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida pela empresa Smith & Neph, EUA, e começou a ser comercializada no início da década de 90 na forma de materiais para implantes ortopédicos (Semiatin et al., 1997) (Wang, 1996).

2. Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr obtida por hidrogenação dos seus componentes e metalurgia do pó. Para tanto, é necessário que a liga possua uma boa homogeneidade microestrutural, além de apresentar propriedades mecânicas compatíveis com sua aplicação como biomaterial para implantes.

3. Revisão da Literatura

3.1. Hidrogênio em metais

Geralmente, os hidretos são classificados pela natureza da ligação em três principais categorias: covalente ou volátil, iônica ou salina, e metálica, cada uma com propriedades distintas (Mueller et al., 1968).

Hidretos covalentes podem ser sólidos (habitualmente polimérico), líquidos ou gasosos, e exibem considerável similaridade em suas propriedades. A ligação entre o hidrogênio e o elemento é do tipo não-polar onde os elétrons de valência são compartilhados com bastante igualdade entre os elementos presentes na ligação e não existem grandes diferenças de carga elétrica. Em geral as moléculas de hidretos covalentes não são muito fortemente ligadas umas às outras e essa ausência de grandes forças intermoleculares resulta na alta volatilidade e baixo ponto de fusão dos mesmos (Mueller et al., 1968).

Hidretos iônicos são formados pela reação entre os fortemente eletropositivos metais alcalinos e alcalino-terrosos com hidrogênio, que devido à transferência de elétrons se torna fortemente eletronegativo. Em contraste com os hidretos covalentes, a ligação dos hidretos iônicos resulta das grandes forças eletrostáticas existentes entre a desigualdade das cargas elétricas dos dois íons, portanto altamente polares. Estes hidretos são cristalinos, exibem altas temperaturas de formação e alto ponto de fusão e são condutores elétricos no estado fundido (Mueller et al., 1968).

Hidretos metálicos são formados pelos metais de transição e geralmente apresentam propriedades metálicas, que incluem alta condutividade térmica e resistividade elétrica, dureza, brilho e em alguns casos propriedades mecânicas proveitosas. Contudo, ao contrário dos metais, geralmente os hidretos metálicos são bem frágeis (Mueller et al., 1968).

O fenômeno da fragilização por hidrogênio foi notado no aço por Heyn na virada do século, porém apenas em 1926 começou a ser estudado com mais ênfase. Com o advento da era nuclear e espacial, metais como vanádio, nióbio, titânio, tântalo e zircônio usados como materiais de construção apresentavam sérios problemas de fragilização por hidrogênio (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980).

A fragilidade é normalmente introduzida nas etapas de decapagem e galvanoplastia. No caso de aços de alta resistência a presença de vapor de água durante a soldagem ou contato com atmosfera contendo hidrogênio pode causar a fragilização (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980).

Uma primeira definição da fragilização por hidrogênio é a redução da ductilidade do metal com a entrada do hidrogênio, porém todos os tipos de danos que o hidrogênio traz ao material metálico são chamados livremente de fragilização por hidrogênio. Dependendo do tipo de efeito causado pelo hidrogênio às propriedades mecânicas do metal, o fenômeno de fragilização pode ser classificado como reversível ou irreversível (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980).

Na fragilização irreversível o hidrogênio absorvido provoca danos consideráveis ao metal, diminuindo sua ductilidade e resistência e, mesmo após a retirada completa do hidrogênio, os danos permanecem. Exemplos são: blistering, ataque com hidrogênio e fragilização por formação de hidretos. Blistering é um defeito superficial que ocorre à temperatura ambiente. O ataque com hidrogênio é a perda de resistência resultante do ataque do hidrogênio às partículas de carboneto da matriz produzindo CH_4 , o que ocorre apenas na presença de hidrogênio em temperaturas elevadas. Fragilização por formação de hidretos é exibido pelos metais que dissolvem grandes quantidades de hidrogênio exotermicamente como zircônio, titânio, vanádio, tântalo e nióbio. Os hidretos precipitam na matriz e são partículas frágeis de baixa resistência, que quebram e propagam a falha em fraturas de estresse muito abaixo da resistência normal à fratura quando sem hidrogênio (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980).

A fragilização reversível é observada quando a perda de ductilidade exibida por um material fragilizado por hidrogênio é restaurada após a retirada do hidrogênio

e o grau de fragilização é relacionado ao teor de hidrogênio e à resistência do material (Rengaswamy e Rajagopalan, 1980).

3.2. O Tecido Ósseo e o Osso

O tecido ósseo é um tecido de sustentação altamente especializado, capaz de modificar a sua própria arquitetura para atender a fatores físicos e hormonais. A manutenção deste tecido, como no processo de remodelação óssea, exige uma interação e o trabalho conjunto entre as células ósseas como: osteoblastos, osteócitos e osteoclastos. (Junqueira e Carneiro, 1995) (Goia, 2008)

A nutrição e fornecimento de células osteoprogenitoras são responsabilidades do periósteo e endósteo, que em um processo de reparo, permitem a formação do tecido ósseo imaturo. Por proporcionar as características de osteointegração, o osso é o órgão receptor de todos os sistemas de implantes ortopédicos e dentais, mantendo a estabilidade e sustentação do organismo. O conhecimento da sua estrutura e propriedades são extremamente importantes quando se pretende desenvolver um biomaterial. (Spencer, 1991) (Weinlaender, 1991) (Goia, 2008)

3.3. Funções do Osso

O esqueleto, do ponto de vista biomecânico, é um sistema constituído por ossos individuais e por tecidos que permitem a ligação entre eles. O osso é um tecido altamente complexo sendo caracterizado pelo seu alto conteúdo de minerais, que combinados com a matriz orgânica oferecem ao organismo as principais funções de proteção e sustentação. Outra função importante do esqueleto é o funcionamento como alavanca e apoio para os músculos, aumentando a coordenação e a força do movimento proporcionado pela contração do tecido muscular (Junqueira e Carneiro, 1995) (Watkins, 2001) (Goia, 2008).

Para atender a função de suportar cargas, o osso apresenta características biomecânicas de rigidez e dureza. A matriz inorgânica ou mineralizada é responsável por estas qualidades por conter principalmente íons fosfato e cálcio, formando cristais de hidroxiapatita (HA). Esta estrutura inorgânica permite ao

esqueleto dar sustentação ao sistema musculoesquelético mantendo a forma do corpo; dar proteção aos órgãos internos vitais e medula óssea; e transmitir forças de contração muscular durante o movimento. Mecanicamente, os ossos são muito resistentes às forças de compressão, mas são frágeis às forças de tensão e deformação (Junqueira e Carneiro, 1995) (Schwartzmann e Teloken, 2003) (Goia, 2008).

A matriz orgânica, compostas de fibras colágenas, complementa as características de flexibilidade e elasticidade ao osso. Trata-se de um tecido conjuntivo especializado, formado por osteócitos, matriz extracelular de fibra orgânica (90% colágeno) e uma substância fundamental. Essa substância é produzida pelos osteócitos servindo de cimentação para o colágeno mineralizado; na qual é formada por glicosaminoglicanos [GAG] que são polissacarídeos protéicos em forma de proteoglicanos. A água representa 25% do total da constituição óssea, dos quais 85% encontram-se na matriz orgânica das células e hidratação em torno dos cristais (Watkins, 2001) (Goia, 2008).

Do ponto de vista metabólico, o osso é um reservatório de cálcio que trabalha para manter a hematopoiese (formação de células sanguíneas) e homeostase do corpo. O cálcio presente no organismo está majoritariamente no osso representando 98% do total, sendo os 2% restante encontrados na circulação sanguínea. O osso possui a característica de ser auto-reparador, no qual 40% do osso trabecular e 10% do osso cortical são reciclados anualmente. Esta habilidade capacita o osso a adaptar a sua massa, forma e propriedades às mudanças mecânicas e metabólicas (Cachinho, 2006). O osso funciona também como uma linha de defesa, absorvendo toxinas e metais pesados minimizando seus efeitos adversos nos outros tecidos do corpo (Carvalho e Collares-Buzato, 2005) (Goia, 2008).

Portanto, o esqueleto além de proteger os órgãos internos, facilita a ação muscular e o movimento corporal devido as propriedades mecânicas e estruturais. O esqueleto está entre as mais rígidas estruturas do corpo, é um dos tecidos mais dinâmicos e metabolicamente ativos, ricamente vascularizado e com enorme capacidade de auto-reparação por meio da "remodelação óssea". Ele pode alterar as suas propriedades e configurações em resposta às "exigências mecânicas", as quais

podem afetar sua morfologia conforme o aumento do uso ou desuso, de acordo com a intensidade e frequência exigida (Schneider et al., 1995) (Goia, 2008).

3.4. Fratura e regeneração óssea

A formação de osso novo pode ocorrer por crescimento normal, o que acontece durante toda a vida até aos 50 anos, ou por crescimento induzido pela ocorrência de uma fratura (Reyes, 2000) (Cachinho, 2006).

O osso é um tecido único caracterizado pela capacidade que tem de se auto-reparar após ferimento. A consolidação ou cura de uma fratura ocorre com a formação do chamado calo de fratura cujo processo de formação, Figura 1, pode ser dividido em 6 estágios:

- *hematoma*: imediatamente após a fratura há formação de um coágulo de sangue (hematoma) por ruptura dos vasos sanguíneos. O osso, agora desvascularizado, morre. O mesmo acontece com os componentes celulares do osso (osteócitos, medula óssea, etc.), deixando espaços vazios;

- *inflamação*: 1 a 7 dias após a fratura inicia-se o processo de inflamação, que permanece até que comece a ocorrer a formação de cartilagem ou de osso. As células envolvidas neste estágio são os neutrófilos polimorfonucleados, macrófagos e, mais tarde, fibroblastos;

- *tecido granuloso (ou de granulação)*: é a fase de formação de tecido granuloso, que corresponde à evolução natural de qualquer dano tecidular e decorre da proliferação e estimulação de células mesenquimais multipotenciais (com capacidade de diferenciação em várias linhagens celulares);

- *calo mole*: este estágio ocorre 3 semanas após a fratura. Nesta altura os fragmentos começam a apresentar alguma estabilidade. O calo mole é caracterizado por um aumento na vascularidade e neocrescimento de capilares para dentro do calo da fratura e por um maior aumento na celularidade;

- *calo duro*: quando as extremidades da fratura estiverem unidas pelo calo mole, inicia-se o estágio de calo duro, estendendo-se até que os fragmentos estejam firmemente unidos por neoformação óssea (3 a 4 meses). O calo mole é convertido em tecido calcificado e rígido por meio de ossificação endocondral e formação óssea intramembranosa;

- *remodelação*: este estágio dura até que o osso retorne completamente à sua morfologia original, incluído a restauração do canal medular. Este processo pode ir desde alguns meses até vários anos (Schwartzmann e Teloken, 2003) (Rüedi et al., 2000) (Cachinho, 2006).

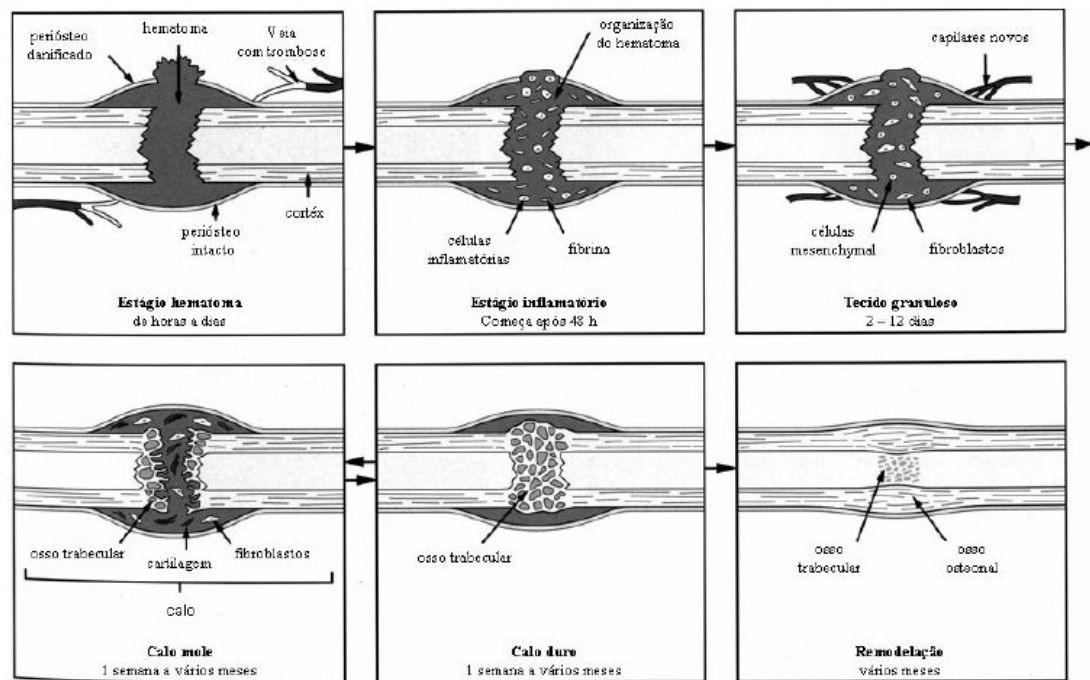


Figura 1 - Estágios de consolidação de uma fratura (Rüedi et al., 2000).

A consolidação de uma fratura, embora seja um processo biológico, pode ser acompanhada por um tratamento não cirúrgico, por exemplo a utilização de gesso, ou cirúrgico, com recurso a implantes, dependendo da gravidade da situação (Schwartzmann e Teloken, 2003). O implante serve como uma malha onde ocorrerá a formação do novo osso. No caso de implantes degradáveis a malha será reabsorvida e substituída pela deposição do novo osso. Este processo designa-se por osteointegração e depende não só das propriedades do implante mas também

das características e capacidade regenerativa do osso hospedeiro (Reyes, 2000) (Fini et al., 2004) (Cachinho, 2006).

3.5. Biomateriais

Alguns materiais apresentam características físicas, químicas e biológicas apropriadas à reposição de partes do corpo humano em substituição a ossos e dentes, ou em próteses e implantes que restaurem total ou parcialmente as funções originais do corpo humano (Schneider, 2001).

Implantes metálicos são amplamente usados no corpo humano e assim como outros componentes estruturais, estão sujeitos à fratura mecânica, ao desgaste e à corrosão, ou mais importante, à combinação desses fatores. Muitos implantes são expostos a cargas e desgastes intensos como consequência do movimento do paciente e que são repetidos inúmeras vezes (Hoepfner and Chandrasekaran, 1994) (Schneider, 2001).

Sabe-se que as próteses das extremidades inferiores do corpo humano, como por exemplo a prótese total de quadril, estão sujeitas a esforços mecânicos cíclicos da ordem de três ou mais vezes o peso do indivíduo. Considerando que uma prótese pode estar sujeita a mais de um milhão de ciclos por ano (dependendo de sua função), conclui-se que resistência à fadiga é um aspecto importante do componente implantado (Margolin, 1980), (Lopez, 1993), (Giordani et al., 2000) (Schneider, 2001).

Na área da Odontologia, as variações das intensidades das forças de mastigação dependem do indivíduo, isto é, a mordida dos homens é maior que das mulheres e dos jovens é maior que das crianças. Além disso, a intensidade da força de mastigação varia conforme a localização. Na região molar pode variar de 41 a 91 kgf (1kgf = 9,806 N), na área pré-molar de 23 a 46 kgf, por isso considera-se, como critério de projeto, um valor médio de 77 kgf (Black, 1992) (Schneider, 2001).

A substituição e recuperação de partes do corpo humano por materiais, sejam do tipo metálico, polimérico, cerâmico ou compósito, englobam alguns aspectos como (Willians, 1994):

- reação do tecido ao implante,
- corrosão do implante,
- capacidade funcional e de projeto,
- propriedades mecânicas
- implicações cirúrgicas.

Os estudos mostram que não existe um único material, ou um conjunto pequeno deles, que satisfaça a todas as condições. Portanto, deve-se considerar os requisitos necessários e identificar os elementos importantes na sua seleção (Schneider, 2001).

A seleção e avaliação de um material ou dispositivo para implante envolvem um estudo detalhado das propriedades físicas e biológicas do mesmo. A avaliação biológica encontra-se descrita na norma ISO 10993-1 (1993), onde os testes são classificados como iniciais e complementares. Dentre os testes de avaliação biológica inicial encontram-se:

- citotoxicidade: um dos testes "in vitro", que utiliza técnicas de cultura de células, esse teste determina a morte, crescimento e outros efeitos, sobre as células, devido á presença do implante ou seu extrato;
- biocompatibilidade: teste "in vivo", esse teste avalia efeitos patológicos locais sobre o tecido vivo, tanto no nível macro como microscópico, da amostra ou produto final que é implantado cirurgicamente ou introduzido no tecido ou região de interesse.

Entretanto, todos os aspectos considerados na seleção de qualquer material para ser utilizado no corpo humano podem ser resumidos na necessidade que ele seja compatível com o meio no qual será implantado e que permita a recuperação da função perdida. É do cumprimento de cada um desses requisitos que se tem o

conceito de biocompatibilidade e de biofuncionalidade (Boschi, 1996) (Schneider, 2001).

Biocompatibilidade é a capacidade de um material, que quando em contato com o meio biológico deve ter um desempenho satisfatório em uma aplicação específica (Willians, 1981). A biocompatibilidade refere-se à situação criada quando o biomaterial é implantado num organismo vivo, no qual não deve exercer nenhuma influência negativa e nem ser influenciado pelo meio que o cerca. É grande o número de variáveis que afetam a compatibilidade entre um determinado material e o meio biológico no qual está inserido, dificultando a sua definição e mensuração (Boschi, 1996) (Schneider, 2001).

Biofuncionalidade é um conjunto de propriedades que deve estar presente em um dispositivo para que esse possa desenvolver a função desejada. Está relacionada com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e biológicas que permitem ao implante o desempenho de sua função (Boschi, 1996) e (Black, 1992) (Schneider, 2001).

Os materiais são considerados biocompatíveis quando não causam a rejeição do meio biológico vivo e podem ser classificados, quanto à interface implante/tecido, como (Bose, 1993), (Zitter et al., 1990) e (Schroeder et al., 1994):

- bioinertes ou biotoleráveis e
- bioativos.

Os materiais bioinertes ou biotoleráveis são aqueles que não interagem com o meio biológico, isto é, não sofrem rejeição durante toda a vida do implante e mantêm suas propriedades físicas e mecânicas, por exemplo (Willians, 1992):

- metais puros (ouro, titânio e platina);
- ligas metálicas (Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo, Co-Cr-Ni, Pt-Rh);
- cerâmicas (Alumina, porcelanas, carbono vítreo, grafite pirolítico);
- termoplásticos (polietileno, polipropileno, polimetil metacrilato);
- elastômeros (silicones);

- e compósitos (dimetacrilato, quartzo).

Os materiais bioativos são aqueles que interagem com os tecidos adjacentes de forma semelhante à da parte natural que eles substituem, ou seja, desenvolvem ligações químicas com o tecido adjacente auxiliando no processo de união e fixação do implante. Exemplo: hidroxiapatita, fluorapatita e tricalciofosfato (reabsorvíveis); biovidros e hidroxiapatita de altíssima densidade (não reabsorvíveis) (Boschi, 1996) (Schneider, 2001).

Segundo Hench e Wilson (1993), a biocompatibilidade de um material é considerada ótima quando promove a formação de tecido normal na sua superfície e também estabelece com o meio biológico adjacente uma interface contínua capaz de suportar os esforços a que o local do implante está submetido. Nessa nova visão de biocompatibilidade a interação tecido/implante é um requisito necessário e foi a partir desse enfoque que surgiram os dois novos conceitos: bioinércia e bioatividade (Schneider, 2001).

Portanto, pode-se dizer que um material ideal para confecção de dispositivos cirúrgicos seria aquele que fosse ao mesmo tempo biocompatível, bioativo e apresentasse a biofuncionalidade necessária. No entanto, infelizmente ainda hoje essa combinação não é facilmente alcançada (Hench, 1997) (Schneider, 2001).

3.6. Titânio e Ligas de Titânio

O titânio e suas ligas, por apresentarem excelente relação resistência/massa específica, estão entre os materiais mais adequados ao emprego estrutural, especialmente em situações em que a redução de peso de um componente é um fator crítico. O titânio puro possui peso específico de $4,51 \text{ g/cm}^3$ que é aproximadamente metade daqueles dos demais metais de implante. Além disso, suas características de biocompatibilidade e excelente resistência à corrosão favorecem seu emprego em diversos setores da indústria química e setor biomédico (Seagle et al., 1996) (Schneider, 2001).

Na temperatura ambiente, o Ti puro apresenta-se na fase α com estrutura cristalina hexagonal compacta - hcp, a qual se transforma alotrópicamente na fase β , cúbica de corpo centrado - ccc, a 882°C (Seagle et al., 1996) (Schneider, 2001).

A adição de elementos de liga visa basicamente a manutenção da fase α ou β . A manipulação microestrutural das ligas de titânio por meio de tratamentos térmicos baseia-se na nucleação e crescimento da fase α a partir de β ao se resfriar o material (Murakami, 1980). A transformação martensítica é possível quando a fase β é resfriada rapidamente. Dois tipos de martensita podem ser formadas: α' (hexagonal compacta) e α'' (ortorrômbica) (Donachie, 1988) (Schneider 2001).

O ano de 1940 marca o início do desenvolvimento do titânio para utilização comercial e, quase que simultaneamente, a sua evolução como material para implante cirúrgico. Os primeiros experimentos utilizando o titânio como material de implante em animais foram realizados por Bothe et al e Leventhal, com resultados de compatibilidade com o tecido bastante favoráveis (Wang, 1996). Em 1950 foi utilizado nos EUA como material de fixação em pequenas fraturas, de forma pouco expressiva. Enquanto que na Inglaterra, em 1960, as ligas de titânio foram empregadas, mais extensivamente, como material de implante (Collings, 1984) (Schneider, 2001).

O uso do titânio e suas ligas para aplicações como material de implante começou a ser difundido no início de 1970 (Okazaki et al., 1993). O Ti comercialmente puro (Ticp), a liga Ti-6Al-4V e a liga Ti-6Al-4V ELI (Extra Low Intersticial) foram desenvolvidas originalmente como materiais estruturais para aplicação na indústria aeroespacial mas passaram a ser os principais materiais para aplicações como implantes cirúrgicos (Schneider, 2001).

O Ticp possui maior resistência à corrosão e tolerância do tecido que o aço inoxidável, tradicionalmente utilizado nos implantes. A liga de Ti de maior interesse, até o momento, para próteses de reposição total é a Ti-6Al-4V por causa de sua alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão e boa tolerância do tecido. Tais aplicações incluem próteses de quadril e joelho,

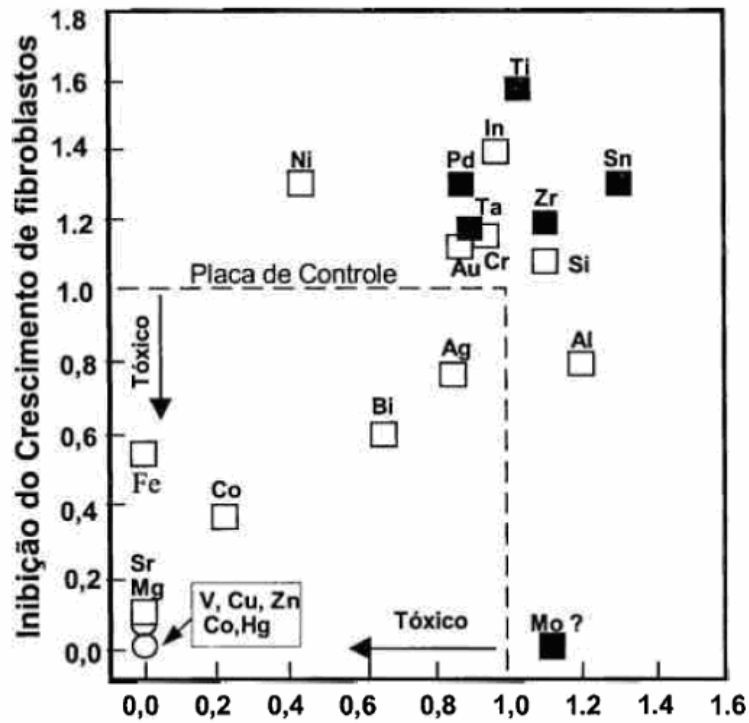
peças de fixação (chapas, parafusos, fios), instrumentos e implantes dentais (Long, 1998) e (Zitter e Plenk, 1987) (Schneider 2001).

Entretanto, altos níveis de Ti, V e Al foram detectados no tecido próximo à região do implante, da liga Ti-6Al-4V, principalmente quando submetido a grande esforço de impacto e atrito (joelho e cabeça do fêmur) (Okazaki et al., 1993) e (Bianco et al., 1997). Por causa de sua baixa resistência ao desgaste a liga Ti-6Al-4V não é aconselhada para essas aplicações sem um revestimento ou tratamento superficial (Kuroda et al., 1998) e (Niinomi et al., 1999) (Schneider 2001).

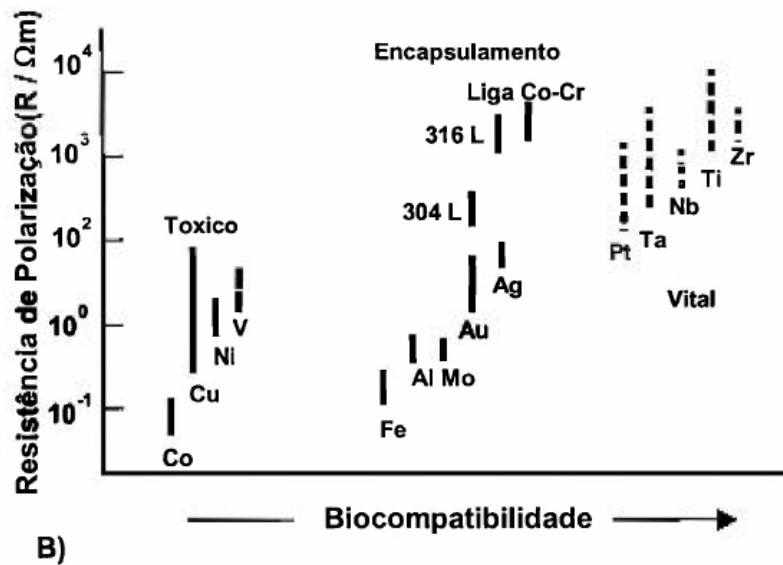
Torna-se importante uma avaliação da citotoxicidade e a relação entre biocompatibilidade e resistência de polarização de metais puros e materiais de implante cirúrgico, como parâmetros de projeto. Estudos realizados por Kawahara (1963) e Steinemann (1980) sobre este enfoque demonstraram a alta toxicidade do V e a resposta do tecido tipo encapsulado (cicatriz) devido ao Al, enquanto Ti, Nb, Ta e Zr exibiram excelente biocompatibilidade e pertencem ao grupo cuja reação do tecido é classificada como conjuntivo frouxo vascularizado (vital). Os resultados publicados por Steinemann e Kawahara são mostrados na Figura 2 (a) e (b).

Os projetos de novas ligas de Ti tipo β com baixo módulo de elasticidade, maior resistência mecânica e maior resistência à corrosão passaram a conter elementos não citotóxicos que foram selecionados a partir desses resultados, tais como Nb, Ta, Zr, Mo e Sn (Kuroda et al., 1998) (Khan et al., 1996) (Schneider, 2001).

Em meados dos anos 80 as pesquisas tinham como objetivo a obtenção de ligas de Ti sem os elementos Al e V, visando aplicações ortopédicas, devido aos resultados de biocompatibilidade (Okazaki et al., 1998) (Pypen et al., 1998). A nova meta a ser alcançada era a obtenção de uma liga que reunisse as seguintes propriedades: baixo módulo de elasticidade, excelente resistência mecânica, boa resistência à corrosão, de fácil conformabilidade e sem a presença de elementos tóxicos (Okazaki et al., 1996) (Niinomi, 1998) (Song et al., 1999) (Schneider, 2001).



A) Crescimento relativo ao das Células L929



B)

Figura 2 - Avaliação Biológica de Metais (a): Citotoxicidade de metais puros e (b): Relação entre resistência de polarização e biocompatibilidade de metais puros, ligas Co-Cr e aço inoxidável (Kuroda et al., 1998).

3.7. Classificação de Ligas de Titânio

As ligas de titânio podem ser classificadas em α , próximo α , $\alpha+\beta$, β metaestável e β estável, dependendo da sua composição e processamentos térmico e mecânico. As composições α/β ricas em β também são comumente designadas como ligas Ti- β (Margolin et al., 1980) e (Seagle et al., 1999) (Schneider, 2001).

Os elementos de liga conhecidos como estabilizadores da fase α são Al, O, N, C e, os estabilizadores da fase β classificam-se como isomorfos e eutetóides. Os isomorfos são Mo, V, Nb, Ta e W e os eutetóides são Fe, Cr, Si, Ni, Co, Cu e Mn. E existem ainda os neutros tais como o Zr (Bania, 1994) (Schneider, 2001).

Sabe-se que as propriedades mecânicas estão associadas à microestrutura do material, sendo assim, as ligas Ti- α e próximo de α exibem resistência a corrosão superior, mas sua aplicação como biomaterial é limitada por sua resistência mecânica relativamente baixa a temperatura ambiente. Por outro lado as ligas Ti- $\alpha+\beta$ possuem valores de resistência mecânica mais elevados e suas propriedades dependem , além da proporção α/β , das condições de tratamentos térmicos ou processamentos termo-mecânicos (Long, 1998), (Weiss e Semiatin, 1998) e (Murthy e Sundaresan, 1998) (Schneider, 2001).

Segundo Bania (1994), denomina-se liga Ti- β qualquer liga que possua estabilizador β suficiente para reter 100% desta fase quando resfriada rapidamente a partir da temperatura de transição β (limite entre a região β e a $\alpha+\beta$). A Figura 3 mostra um diagrama pseudo binário esquemático do titânio e um estabilizador da fase β (Murakami, 1980). Observa-se que existe uma quantidade de estabilizador da fase β suficiente para evitar a transformação martensítica (M_s) após resfriamento rápido, impedindo a formação martensítica. As ligas que estão entre o nível crítico mínimo de quantidade β (β_c) e o ponto estável β_s estão dentro da região de duas fases $\alpha+\beta$. Mas, embora essas ligas possam reter 100% β após resfriamento rápido, a fase β é metaestável e precipitará a fase α após envelhecimento. As ligas à direita de β_s são consideradas estáveis e teoricamente não ocorrem precipitações (Schneider, 2001).

O controle do crescimento de grãos equiaxiais e de partículas α ocorre por meio de tratamento de solubilização em temperaturas acima ou abaixo da temperatura de solubilização β que são denominados tratamento de solubilização β e tratamento de solubilização $\alpha+\beta$, respectivamente. Os tratamentos de solubilização quando seguidos de envelhecimento em temperaturas mais baixas causam um aumento de resistência devido à formação de precipitados submicroscópicos α secundário (α'') (Donachie, 1998) (Schneider, 2001).

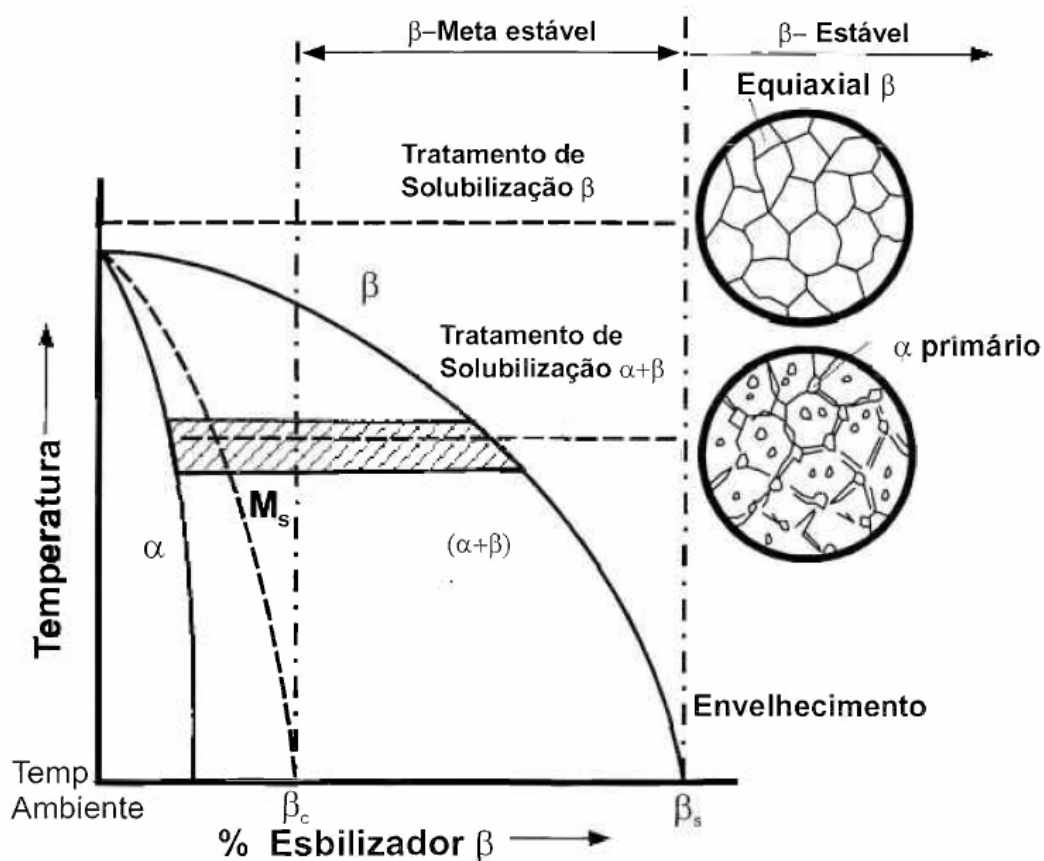


Figura 3 - Diagrama de fases esquemático de um pseudo binário do titânio e um estabilizador da fase β (Murakami, 1980).

As ligas Ti- β apresentam as maiores relações resistência/peso dentre todas as ligas de titânio, embora possuam também densidades ligeiramente superiores às demais ligas. Elas tendem também a apresentar menores valores do módulo elástico, o que é desejável no caso de aplicações biomédicas (Ankem e Greene, 1999). Apesar de possuírem mais vantagens que desvantagens, as ligas Ti- β ainda têm uma participação inexpressiva no mercado de ligas de titânio, do qual a liga $\alpha+\beta$

(Ti-6Al-4V) responde por 65%. É de grande interesse, portanto, o estudo do comportamento mecânico desses materiais, relacionando-o à microestrutura e ao processamento térmico e mecânico (Schneider, 2001).

As ligas Ti- β podem ser obtidas com maiores níveis de resistência mecânica, melhor usinabilidade e tenacidade à fratura do que as ligas $\alpha+\beta$. Estas ligas foram projetadas contendo elementos de liga tais como molibdênio, zircônio, nióbio, tântalo e ferro podendo exibir módulo elástico menor que o da liga Ti-6Al-4V e, portanto, mais próximo ao do osso (Eylon et al., 1994) e (Wang, 1996) (Schneider, 2001).

3.8. Ligas de titânio desenvolvidas para aplicações cirúrgicas

Devido ao problema de toxicidade dos elementos de liga V e Al (McKay et al., 1996) e (Sanchez et al., 1998) foram desenvolvidas novas ligas Ti- $\alpha+\beta$, primeiramente sem V, como por exemplo Ti-6Al-7Nb e Ti-5Al-2,5Fe, cujos módulos de elasticidade são 114 e 112 GPa, respectivamente. Posteriormente outras ligas do tipo Ti- $\alpha+\beta$, mas sem os elementos Al e V, como Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd (módulo de elasticidade 105 GPa) e Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd (módulo de elasticidade 100 GPa), foram estudadas. Ligas com módulos elásticos mais próximos ao do osso (17 a 35 GPa) são consideradas, por alguns pesquisadores, como uma vantagem por ajudar a suavizar a incompatibilidade mecânica do implante com o osso (Newman, 1980) e (Willians, 1981). Visando melhorar a compatibilidade mecânica e citotóxica, recentemente as ligas Ti- β estão sendo desenvolvidas utilizando elementos não tóxicos, como Nb, Ta, Zr e outros, apresentando melhor biocompatibilidade e menor módulo de elasticidade, além de uma maior resistência comparada às ligas Ti- $\alpha+\beta$ (Kuroda, 1998) e (Niinomi, 1998) (Schneider, 2001).

As ligas de Ti utilizadas para aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas são apresentadas na Tabela 1, onde destacam-se aquelas desenvolvidas especificamente com este objetivo (Niinomi, 1998) (Schneider, 2001).

Observa-se dos resultados das propriedades mecânicas destas ligas de Ti (α , $\alpha+\beta$ e β) que a resistência encontra-se entre 500 e 1000 MPa e o alongamento entre

10 e 20%, estando dentro de valores considerados satisfatórios para aplicações cirúrgicas (Niinomi, 1998) (Schneider, 2001).

Tabela 1 - Ligas de Ti desenvolvidas para aplicação como material de implante cirúrgico (Niinomi, 1998).

DENOMINAÇÃO	TIPO	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (Gpa)
Ti puro grau 1	α	240	170	24	102,7
Ti puro grau 2	α	345	275	20	102,7
Ti puro grau 3	α	450	380	18	103,4
Ti puro grau 4	α	550	485	15	104,1
Ti-6Al-4V ELI	$\alpha+\beta$	860-965	795-875	10-15	101-110
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	895-930	825-869	6-10	110-114
Ti-6Al-7Nb ^a	$\alpha+\beta$	900-1050	880-950	8,1-15	114
Ti-5Al-2,5Fe ^a	$\alpha+\beta$ rica em β	102	895	15	112
Ti-5Al-3Mo-4Zr ^a	$\alpha+\beta$	925-1080	820-930	15-17	110
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd ^a	$\alpha+\beta$	860-1109	790	21-10	89-103
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd ^a	$\alpha+\beta$	715-919	1020	28-18	94-99
Ti-13Nb-13Zr ^a	próximo β	973-1037	693-806	10-16	79-84
Ti-12Mo-6Zr-2Fe ^a	β	1060-1100	836-908	18-22	74-85
Ti-15Mo ^a	β	874	1000-1060	21	78
Ti-16Nb-10Hf ^a	β	851	544-736	10	81
Ti-15Mo-5Zr-3Al	β	852-1100	838-1060	25-22	80
Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si ^a	β	979-999	945-987	16-18	83
Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr ^a	β	596,5	547,1	19	55,0
Ti-29Nb-4,6Zr ^a	β	911	864	13,2	80

Onde ^a refere-se as ligas desenvolvidas para aplicação biomédica.

Os módulos de elasticidade dos biomateriais mais usados como o aço inoxidável e as liga de Co são 206 e 240 GPa, respectivamente. As ligas de Ti possuem módulo de elasticidade muito menores, como mostra a Figura 4,

destacando as ligas Ti- β cujos módulos encontram-se entre 55 e 80 GPa (Kuroda, 1998). Porém todos eles ainda estão muito longe do valor do módulo de elasticidade do osso, obtido por meio do ensaio de tração, que se encontra entre 17 a 35 GPa (Zavaglia, 1993) (Schneider, 2001).

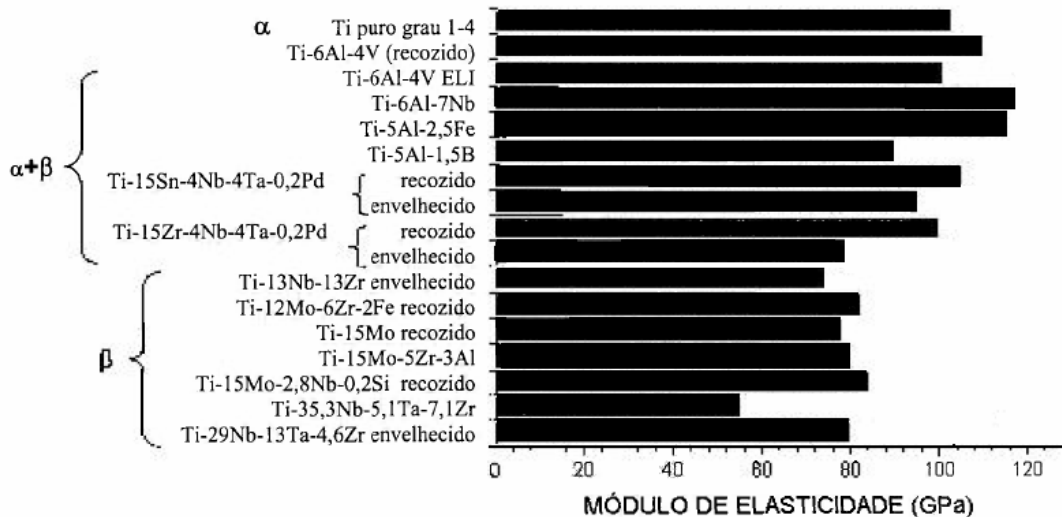


Figura 4 - Comparação entre os módulos de elasticidade das ligas de Ti utilizadas em aplicações biomédicas (Kuroda et al., 1998).

3.9. Liga Ti-13Nb-13Zr

A liga Ti-13Nb-13Zr foi desenvolvida por Smith e Nephew Richards para aplicações ortopédicas. Em 1992 começou a ser comercializada pela companhia Smith & Neph (USA) conforme citado por Wang (1996) e Weiss and Semiatin (1998) (Schneider, 2001).

Pesquisas sobre a liga Ti-13Nb-13Zr mostram que suas propriedades podem ser controladas por meio da deformação a quente, tratamentos térmicos e deformação a frio, conforme mostra a Tabela 2. O seu módulo de elasticidade, por exemplo, pode variar entre 41 e 83 GPa aproximadamente (módulo de elasticidade do osso é 17 a 35 GPa) e valores de resistência tão altos quanto 1330 MPa podem ser obtidos (Davidson et al., 1994); (Mishra et al., 1993) e (Niinomi, 1998). Além do fato de possuir resistência à corrosão superior à das ligas Ti-6Al-4V e Ti-6Al-7Nb

utilizadas como implante cirúrgico (Khan et al., 1996) e (Yu e Scully, 1997) (Schneider, 2001).

Tabela 2 - Sumário das propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr comparadas com as da Ti-6Al-4V (Davidson et al., 1994).

Propriedades	Ti-6Al-4V (recozido)	Ti-13Nb-13Zr	
		Temperado em água/envelhecido	50-70% Trabalhado a frio
Limite de Resistência (MPa)	985	1030	1050-1100
Limite de Escoamento (MPa)	860	900	950-1050
Módulo de elasticidade (GPa)	115	79	45-50
Alongamento (%)	12	15	10-15

A Figura 5, mostra o diagrama de fases estimado do sistema Ti-Nb-Zr para 13% em peso de Zr. Observa-se que a temperatura de equilíbrio (i.e., resfriamento lento no forno) da transição $\beta \rightarrow \alpha$ é de 735°C para a liga Ti-13Nb-13Zr. Para condições de resfriamento mais rápida, ao ar, a temperatura de transição decresce para 575°C. Quando o resfriamento é ainda mais rápido, em água, ocorre a transformação $\beta \rightarrow \alpha$ que se inicia em 550 °C (Mi) e termina em 485°C (Mf), ficando mais próximas uma da outra, ocorrendo a transformação de Ti- β para a estrutura não estabilizada α' martensítica (hcp) (Davidson et al., 1994) (Schneider, 2001).

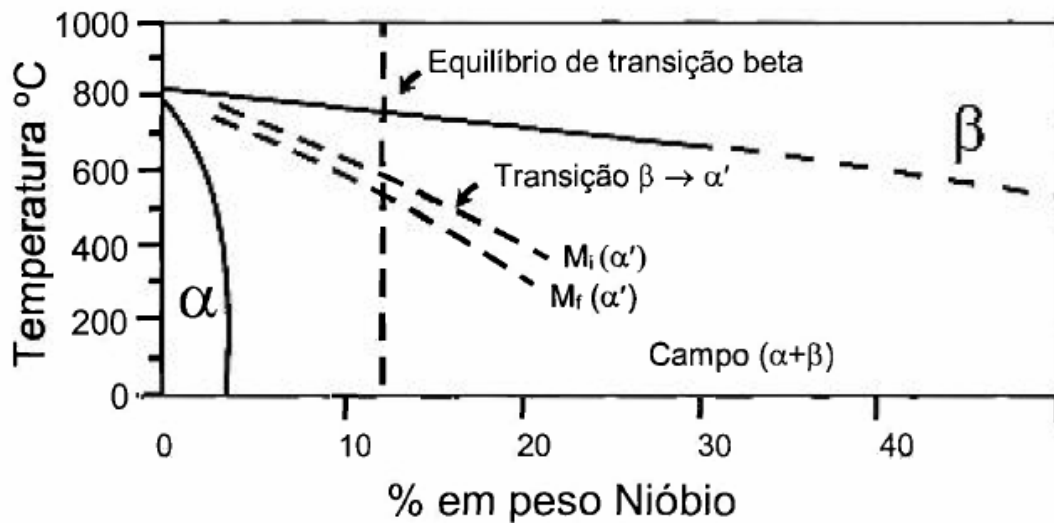


Figura 5 - Diagrama de fases estimado do Nb-Ti para 13% em peso de Zr a partir do diagrama de fases ternário Ti-Nb-Zr (Davidson et al., 1994).

Os resultados apresentados na literatura mostram que a microestrutura da liga Ti-13Nb-13Zr resfriada em água é martensítica α' (hcp). A liga tratada termicamente (temperada + envelhecida) é martensítica α' (hcp) com uma fina dispersão de precipitados β . O tratamento de envelhecimento tende a aumentar desnecessariamente a forma acicular α' não alterando o tamanho de grão β . Os precipitados β endurecem o material por dispersão (Wang, 1996) (Schneider, 2001).

Normalmente o tratamento de envelhecimento resulta na conversão da martensita α' (hcp) em uma mistura $\alpha+\beta$ para ligas Ti- β (ligas β -estável e β metaestável) (Duerig and Williams, 1980). Mas como a fase α é também hcp não é possível diferenciá-la da α' . Porém, é possível que a fase α precipite durante o envelhecimento sendo, também, responsável pelo endurecimento da liga por dispersão juntamente com a fase β . Ambas as microestruturas martensíticas da liga, estabilizada e não estabilizada, têm forma acicular. A transformação martensítica de β para α' causa tensões internas que são, em parte, acomodadas pelo processo de maclação. Embora os metais hcp apresentem menor possibilidade de deslizamento, estes são suficientes para uma considerável acomodação da tensão. Ainda assim, a maclação é um fenômeno comum nestes metais (Davidson et al., 1994). A presença da martensita na liga Ti-13Nb-13Zr indica que ela é semelhante a uma liga α - β ao invés de próximo- β (Wang, 1996) (Schneider, 2001).

A liga Ti-13Nb-13Zr, na condição envelhecida, apresenta maior limite de resistência, menor módulo elástico e maior tenacidade que a liga Ti-6Al-4V recozida (Wang, 1996) (Schneider, 2001).

3.10. Propriedades Mecânicas da Liga Ti-13Nb-13Zr obtidas em trabalhos anteriores

Geetha et al. (2001) estudou o efeito do processamento termomecânico na microestrutura da liga Ti-13Nb-13Zr, produzida por fusão a arco não consumível. Foram realizados tratamentos térmicos em diferentes temperaturas pertencentes aos campos β e $\alpha+\beta$ do diagrama de fases, e resfriamento ao ar (AC), no forno (FC) e resfriamento rápido com água (WQ). As fases observadas e valores de dureza obtidos são apresentados na Tabela 3 (Geetha et al., 2001).

Tabela 3 – Valores de Microdureza Vickers obtidos por Geetha et al. (2001).

Tratamento Térmico	Fases Observadas	Dureza 1000g HV
760°C/1h + WQ	α'	235
760°C/1h + AC	α, β	288
760°C/1h + FC	α, β	250
β ST WQ + 500°C/4h + AC	α, β	284
β ST WQ + 550°C/4h + AC	α, β	274
β ST WQ + 600°C/4h + AC	α, β	267
β ST AC + 550°C/4h + AC	α, β	275
β ST AC + 550°C/4h + AC	α, β	243
680°C/1h + WQ	α'', α, β	230
680°C/1h + AC	α'', α, β	265
680°C/1h + FC	α, β	251
$\alpha+$ β ST WQ + 500°C/4h + AC	α, β	298
$\alpha+$ β ST WQ + 550°C/4h + AC	α, β	274
$\alpha+$ β ST WQ + 600°C/4h + AC	α, β	272
$\alpha+$ β ST AC + 550°C/4h + AC	α, β	281
$\alpha+$ β ST FC + 550°C/4h + AC	α, β	242

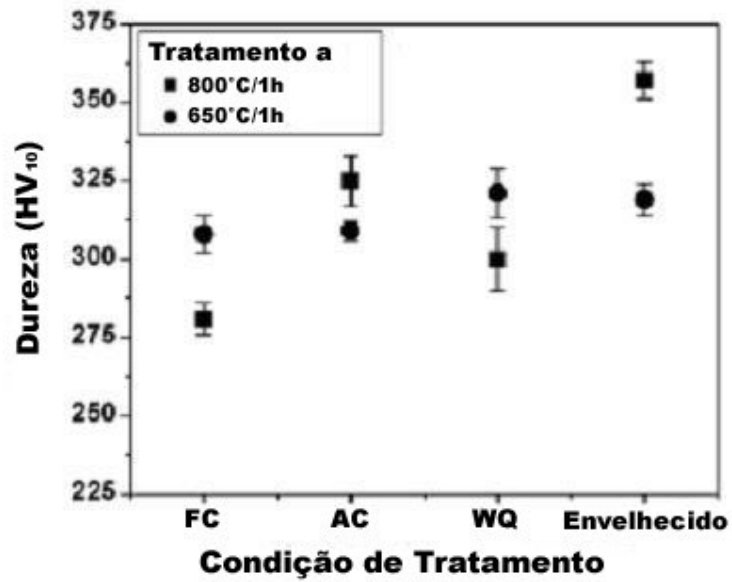
A dureza da liga variou entre 230 VHN e 298 VHN e foi dependente do tratamento térmico. Em condições de tratamento em solução, a dureza foi maximizada com uma taxa de resfriamento intermediária, ao ar. Em condições de envelhecimento, o envelhecimento em menores temperaturas resultou em durezas maiores que a temperaturas maiores, o que foi associado a características microestruturais mais refinadas obtidas em menores temperaturas de envelhecimento. Contudo, os valores de dureza para a liga são baixos e o tratamento térmico aumenta apenas marginalmente seus valores. (Geetha et al., 2001).

Mello (2004) realizou estudos das propriedades mecânicas em diferentes ligas, produzidas por fusão e homogeneizadas a 1000 °C durante 8h e obteve os resultados de dureza apresentados na Tabela 4, onde foi observado que há uma diminuição no valor de dureza conforme o aumento do teor de nióbio.

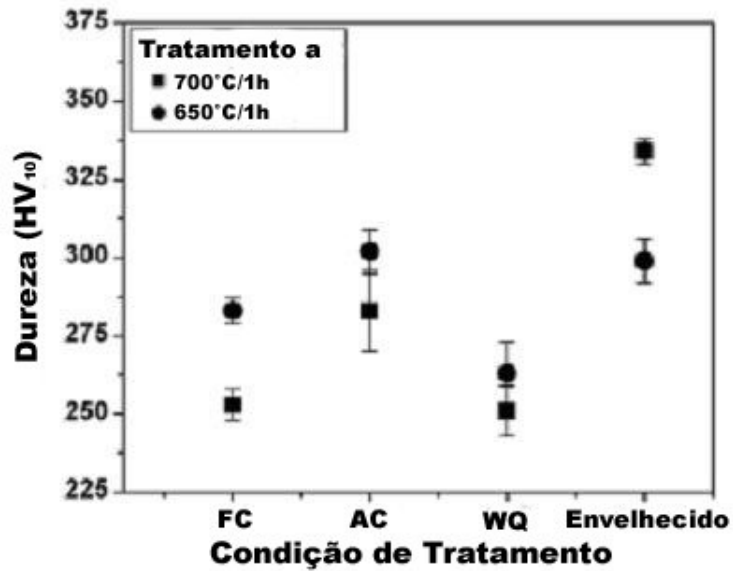
Tabela 4 – Valores de Microdureza Vickers obtidos por Mello (2004) em diferentes ligas.

Liga (% em peso)	Dureza HV	
	Bruta de fusão	Homogeneizada
Ti-35Nb-2,5Ta	230,5 ± 2,5	210,4 ± 6,1
Ti-35Nb-5Ta	246,8 ± 3,1	216,5 ± 5,8
Ti-35Nb-7,5Ta	263,6 ± 4,8	220,0 ± 6,7
Ti-35Nb-5Ta-7Zr	242,1 ± 6,2	231,2 ± 7,2
Ti-25Nb-5Ta-7Zr	319,7 ± 4,3	306,8 ± 5,4
Ti-6Al-4V Rec.	346	

Majumdar et. al (2008) estudou também a influência de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr, realizando tratamentos em temperatura acima e abaixo da temperatura de transição β . Foram utilizados diferentes tipos de resfriamento, como resfriamento no forno (FC), ao ar (AC) e resfriamento rápido em água (WQ) e, os valores obtidos de dureza são apresentados na Figura 6.



(a)



(b)

Figura 6 – Dureza Vickers da liga Ti–13Zr–13Nb tratada a (a) 800°C e (b) 650°C e com tratamento de solubilização a diferentes temperaturas por 1h seguido por resfriamento por FC, AC, WQ e envelhecimento da amostra resfriada por WQ a 500°C por 5h. (Majumdar et al., 2008)

Foi observado que as amostras resfriadas por AC obtiveram maiores valores de dureza quando comparadas às resfriadas por FC e WQ, e o tratamento de envelhecimento aumentou a dureza expressivamente. O autor cita que de acordo com estudos reportados anteriormente, a precipitação da fase α na matriz aumenta a dureza de ligas Ti- β (Majumdar et al., 2008) (Ikeda et al., 2002) (Kuroda et al., 2005).

4. Procedimento Experimental

De modo a cumprir os objetivos deste trabalho, as seguintes etapas são necessárias:

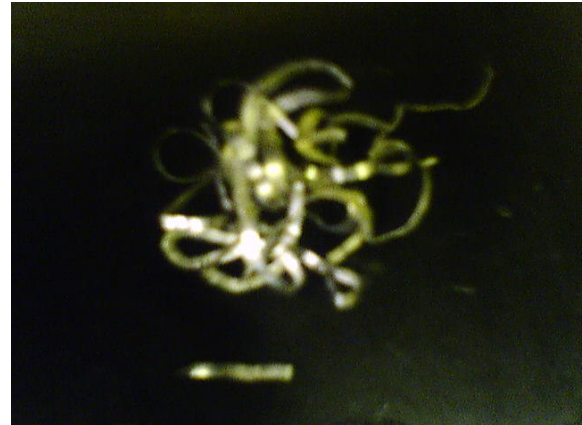
- Hidrogenação dos Materiais, Ti, Nb, Zr;
- Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos pós;
- Prensagem dos pós hidrogenados;
- Sinterização para formação da liga Ti-13Nb-13Zr;
- Caracterização dos materiais.

4.1. Hidrogenação dos Materiais

Os materiais utilizados no processo de hidrogenação são apresentados na Figura 7. É importante observar a forma em que cada material foi disponibilizado, pois isto influencia razoavelmente no processo, tornando-o mais fácil e eficaz ou dificultando-o.



(a)



(b)



(c)

Figura 7 - Materiais utilizados para a hidrogenação. (a) Titânio comercialmente puro, (b) Cavaco de Nióbio, (c) Esponja de Zircônio.

A hidrogenação dos materiais foi realizada inicialmente pesando-se 7g de cada um dos materiais, titânio, nióbio e zircônio, individualmente. Em seguida é colocado em um banho ultra-sônico durante 10 minutos com o objetivo de remover impurezas que estejam presentes e possam comprometer o processo de hidrogenação.

Após isso, o material a ser hidrogenado é colocado em um cadinho de aço inox e então em uma retorta, onde é feito vácuo até a pressão de 1 Pa e, ao atingir esta pressão, isola-se o sistema e injeta-se hidrogênio até a pressão de 80 MPa, restabelecendo o vácuo em seguida. A temperatura do sistema é elevada até 300°C, mantendo-se nesse patamar durante 5 minutos e sendo resfriado até a temperatura ambiente em seguida, o que constitui a etapa de limpeza do sistema, que visa também a eliminação de possíveis camadas de óxidos presentes.

Atingindo a temperatura ambiente, injeta-se hidrogênio novamente no sistema até a pressão de 250 MPa. A temperatura do sistema é então elevada para os valores descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Temperatura na qual é feita a hidrogenação de cada material.

Material	Temperatura (°C)
Ti	700
Nb	600
Zr	500

A literatura apresenta valores de 500°C para o titânio e 800°C para o nióbio e zircônio (Henriques et al., 2003), porém foram realizadas análises anteriores que constataram estas como melhores condições de processo para os materiais na forma em que estavam disponíveis.

Atingido o patamar de temperatura, as condições de processo são mantidas durante três horas para o Ti e Nb, e uma hora para o Zr, havendo nova injeção de hidrogênio quando observado redução de pressão e, terminado o tempo, o sistema é resfriado até a temperatura ambiente, encerrando o processo de hidrogenação dos materiais.

É realizada também a hidrogenação de Ti e Nb sob pressão de 1 GPa, com intuito de redução de tempo de hidrogenação e maior efetividade e facilidade de moagem. O tempo de patamar foi reduzido para 30min.

4.2. Moagem dos materiais hidrogenados para obtenção dos pós

Primeiramente usa-se um pistão revestido de aço inox para quebrar os pedaços maiores do material recém hidrogenado e uma peneira de 40 mesh (<425µm), para separar e ao mesmo tempo selecionar particulados que estejam com tamanho ideal para a moagem.

É feito um processo de decapagem nos particulados para remover contaminantes como o cloro, magnésio e óxidos presentes no zircônio, e óxidos no titânio e nióbio provenientes de seu método de obtenção e de estocagem.

Este processo consiste em mergulhar os particulados em uma solução de 100ml de água destilada e 10ml de ácido nítrico, fazendo lavagem com água destilada em seguida, até que todo o ácido seja removido. Para remover a água é feita lavagem dos particulados com álcool e, em seguida, os particulados são lavados com acetona.

Após secagem a 40°C em estufa, os particulados são colocados em um moinho que contém ciclohexano (C_6H_{12}) e bolas de tungstênio na proporção de 10 vezes o peso do material hidrogenado. O moinho é levado ao equipamento fabricado pela FRITSCH, um moinho do tipo planetário de alta energia (High Energy Planetary Ball Milling - HEPBM), durante 90 minutos com velocidade de 200 rpm. É realizada também moagem em moinho de bolas convencional (Conventional Ball Milling - CBM) durante 30h. Os hidretos produzidos por hidrogenação sob pressão de 1 GPa (10 bar) são processados por HEPBM com velocidade de 200rpm durante 90min (10-HEPBM).

Ao término da moagem, faz-se a secagem dos pós reduzindo a pressão no interior do moinho para evaporação do ciclohexano com o auxílio do sistema apresentado na Figura 8.

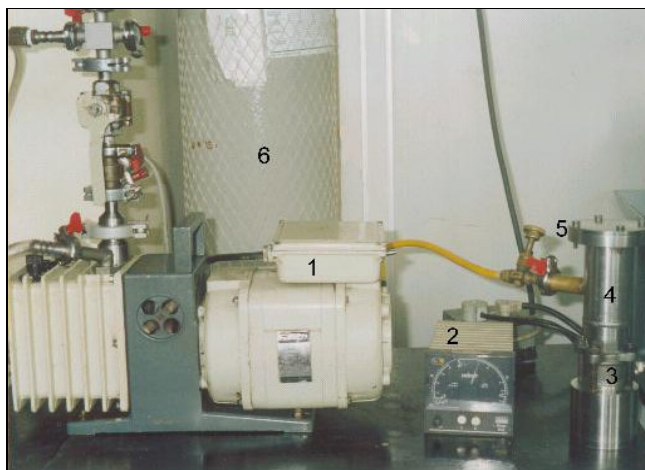


Figura 8 - Sistema de secagem do pó. (1) Bomba de vácuo, (2) medidor Pirani, (3) válvula esférica, (4) dispositivo de transferência do ciclohexano, (5) tampa de vedação, (6) cilindro de N_2 .

Utilizando uma bomba de vácuo mecânica, foi realizada a limpeza do sistema com uma pressão de 20 Pa. A seguir a válvula esfera situada acima do moinho foi aberta, liberando a passagem do ciclohexano. Foi feito vácuo durante aproximadamente 90min para retirar o ciclohexano, até o sistema atingir uma pressão final de 20 Pa, indicando a total vaporização do ciclohexano.

4.3. Prensagem dos pós hidrogenados

Para realizar a prensagem dos pós é utilizada uma matriz retangular de dimensões 60X12mm. O pó é colocado na matriz e compactado em prensa uniaxial com pressão de aproximadamente 150 MPa. A peça em forma de barra é colocada em um receptáculo de látex, onde é feito vácuo, sendo realizada prensagem isostática a frio apresentada na Figura 9, com pressão de 200 MPa posteriormente.



Figura 9 - Sistema de prensagem isostática. (1) painel de controle do equipamento, (2) vaso de pressurização.

4.4. Sinterização para formação da liga Ti-13Nb-13Zr

A amostra prensada é colocada em uma navícula de alumina (Al_2O_3) e então em um tubo de quartzo, que é usado para resistir às altas temperaturas de processo.

A sinterização é realizada utilizando temperatura de 1150°C, com tempo de patamar de 7, 10 e 13h, e, a pressão de processo é de 10^{-3} Pa, alto vácuo. A taxa de

aquecimento do forno é de 10°C/min. É utilizado um patamar de 1h a 700°C para liberação de hidrogênio da liga, visto que a liberação na ausência deste patamar seria abrupta, resultando na desintegração da amostra.

4.5. Caracterização dos Materiais

As amostras são caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de Raios-X, determinação de densidade, porosidade, microdureza, módulo de elasticidade e distribuição de tamanho médio de partículas.

4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

É realizado o procedimento padrão utilizado na metalografia, que consiste no embutimento, lixamento e polimento da amostra.

As amostras são embutidas com baquelite utilizando o equipamento PRES-30S fabricado pela Arotec. A seqüência de lixas usadas para desbaste é 600 e 2400 mesh, seguido de polimento com pasta de diamante com granulometria de 6µm e por fim o polimento com sílica coloidal.

No intervalo entre lixas as amostras são observadas em um microscópio ótico ZEISS e, após o polimento final, deposita-se uma camada de aproximadamente 5µm de ouro sobre a superfície da amostra para poder se obter as micrografias. As amostras são submetidas então ao MEV, equipamento de modelo XL30 fabricado pela Philips, onde é realizada também a análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

É também feita uma análise dos pós da liga Ti-13Nb-13Zr, onde o particulado é colocado sobre uma pequena lâmina, depositando-se uma fina camada de ouro sobre ele em seguida para a obtenção das micrografias.

4.5.2. Difração de Raios X

Este ensaio foi realizado nos materiais antes e após a etapa de hidrogenação utilizando comprimento de onda de 1,54Å, gerado por tubo Cu-K α com intervalo 2 θ variando entre 30 e 150°.

Foi realizado também em amostras sinterizadas utilizando comprimento de onda de 1,54Å, gerado por tubo Cu-K α com intervalo 2 θ variando entre 25 e 90°.

4.5.3. Determinação de Densidade e Porosidade

Para a determinação da densidade e porosidade das amostras, foi utilizado o método de Arquimedes, onde primeiramente obtém-se o valor da massa seca em uma balança analítica. A seguir, são medidas as massas imersa e úmida das amostras e com as Eq. (4.1) e Eq. (4.2) obtém-se os valores de densidade (g/cm³) e porosidade (%), respectivamente.

$$d = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \cdot dH_2O \quad (4.1)$$

$$P = \frac{m_{seca} - m_{úmida}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

4.5.4. Determinação de Microdureza (Vickers)

Para a determinação da microdureza das amostras foi utilizado um indentador produzido pela Buehler modelo MacroVickers 5112 e, a análise realizada fazendo-se 7 identificações com carga de 1kgf, obtendo-se a média e o desvio padrão.

4.5.5. Determinação de Módulo de Elasticidade

Para a determinação do módulo de elasticidade das amostras foi utilizado um Analisador Dinâmico Mecânico (DMA), realizado por ensaio de flexão em três pontos. As dimensões da amostra em forma de barra eram de 45 X 4 X 1,4 mm.

4.5.6. Distribuição de Tamanho de Partículas - CILAS

Para a determinação da distribuição do tamanho médio de partículas foi utilizado o equipamento CILAS 1064, com Pirofosfato de Sódio como agente dispersante e ultra-som por 3min anterior à análise, continuando durante a mesma.

4.5.7. Análise de Composição por Fluorescência de Raios X

A análise de composição por fluorescência de raios X foi realizada nos materiais de partida, antes e após a etapa de hidrogenação, e nos pós após a etapa moagem.

4.5.8. Análise de Raios X e cálculo de parâmetros de rede pelo método de Rietveld

Os difratogramas foram analisados por meio do programa Search-Match para o tratamento dos dados e identificação de fases por meio da comparação com os padrões de difração do banco de dados ICDD-PDF2 (Powder Diffraction File, 2003). A análise de Rietveld (Rietveld, 1969) dos dados de difração foi feita por meio do programa GSAS (Larson e Von Dreele, 2004) operando através da interface EXPGUI (Toby, 2001).

5. Resultados e Discussões

5.1. Composição Química obtida por Fluorescência de Raios X

5.1.1. Materiais de Partida

Tabela 6 – Elementos presentes no titânio utilizado como matéria-prima.

Elemento	Porcentagem
Ti	99,89
Outros	< 0,2

Tabela 7 – Elementos presentes no nióbio utilizado como matéria-prima.

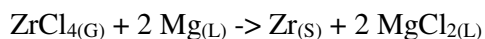
Elemento	Porcentagem
Nb	98,71
Outros	< 1,3

Tabela 8 – Elementos presentes no zircônio utilizado como matéria-prima.

Elemento	Porcentagem
Zr	96,63
Hf	2,62
Mg	0,03
Cl	0,11
Outros	< 0,6

Os resultados da análise por fluorescência de raios X acusam a presença além do háfnio, muito difícil de ser separado do zircônio devido à similaridade química, da substância cloreto de magnésio (MgCl₂) no zircônio, que é resíduo do processo de obtenção do zircônio metálico, Processo Kroll, com a redução do tetracloreto de zircônio (ZrCl₄) com magnésio fundido, em uma atmosfera de gás inerte (Monzani e Paschoal, 1988).

A reação é dada pela equação:



Como discutido anteriormente, após o processo de decapagem que antecede a moagem, a maior parte destas impurezas foi removida.

Os materiais Ti e Nb apresentam bom nível de pureza, apresentando baixos teores de impurezas.

5.1.2. Particulados após hidrogenação

Tabela 9 – Elementos presentes no particulado de titânio após hidrogenação.

Elemento	Porcentagem
Ti	99,86
Fe	< 0,2

Tabela 10 – Elementos presentes no particulado de nióbio após hidrogenação.

Elemento	Porcentagem
Nb	96,41
Ti	1,61
Fe	< 2,0

Tabela 11 – Elementos presentes no particulado de zircônio após hidrogenação.

Elemento	Porcentagem
Zr	96,50
Hf	2,13
Mg	0,007
Cl	0,28
Ti	0,15
Nb	0,35
Fe	< 0,6

Observando a composição dos materiais após a hidrogenação, pode-se notar que houve a contaminação com Ti nas amostras de Nb e Zr devido à utilização de um mesmo cadinho para os três materiais, porém isto não é prejudicial ao desenvolvimento do trabalho.

5.1.3. Particulados após moagem

Tabela 12 – Elementos presentes no particulado após moagem em alta energia.

Elemento	Porcentagem
Ti	71,24
Nb	13,56
Zr	13,10
Fe	< 2,2

Tabela 13 – Elementos presentes no particulado após moagem em moinho de bolas convencional.

Elemento	Porcentagem
Ti	70,56
Nb	12,20
Zr	14,44
Outros (Fe, W)	< 2,9

Analisando as tabelas 12 e 13, nota-se que a moagem em moinho de bolas convencional introduz uma maior quantidade de impurezas devido ao longo tempo de processamento, onde além das paredes internas do moinho, as bolas utilizadas começam a se desgastar.

5.2. Microscopia eletrônica de varredura – pós hidrogenados

5.2.1. Titânio hidrogenado com pressão de 250 MPa durante 3h e cominuído manualmente

O particulado do titânio hidrogenado após cominuição manual e seleção com peneira 40 mesh (<425 μ m) é apresentado na Figura 10.

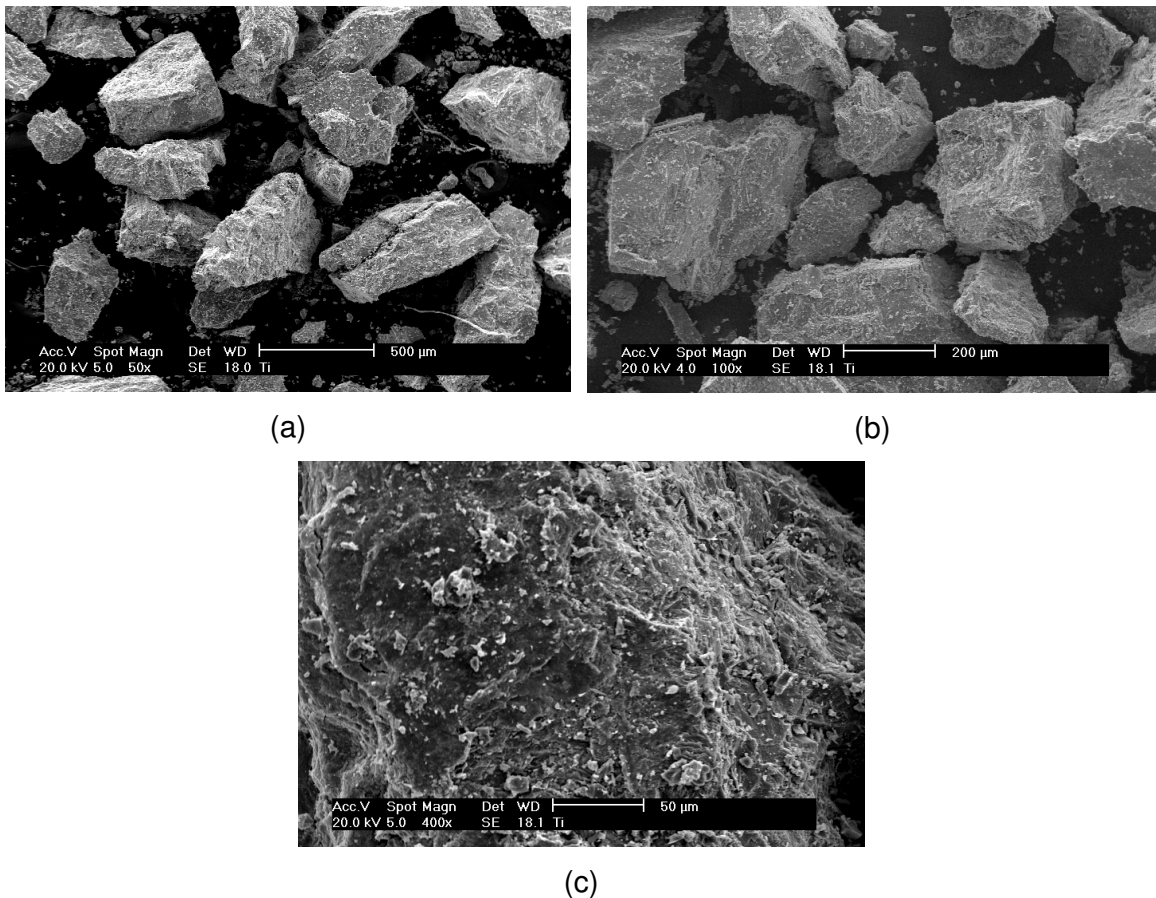
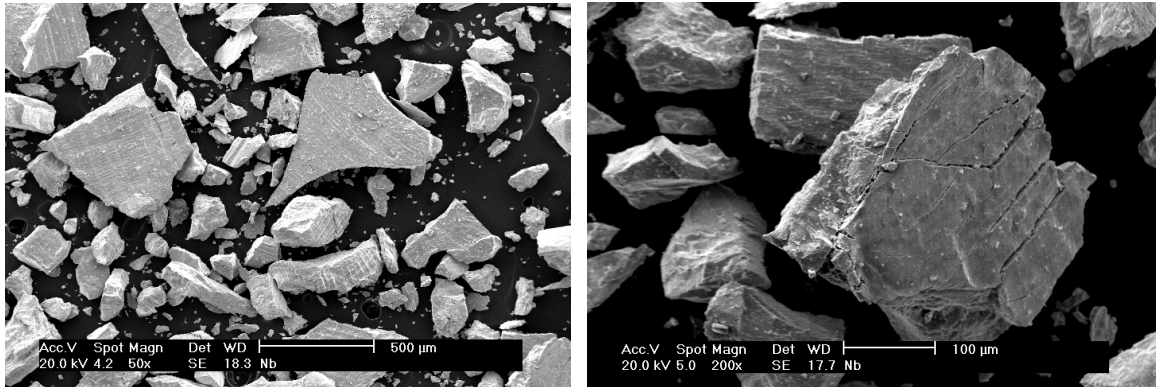


Figura 10 - Micrografias do particulado de titânio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula.

A Figura 10 apresenta o aspecto geral e a forma do particulado de titânio após cominuição manual, onde se pode notar que há partículas que não foram suficientemente fragilizadas, o que gerou uma dificuldade maior na cominuição, resultando em particulados de maior tamanho. A forma de partícula é do tipo irregular.

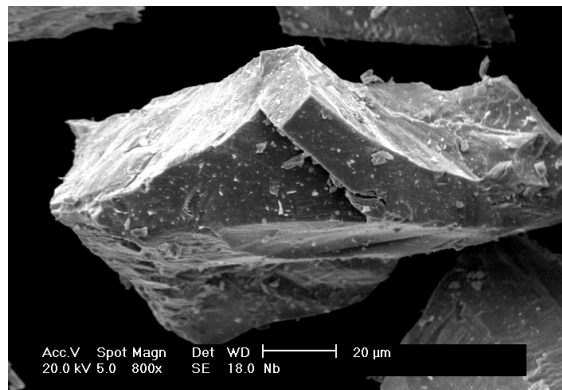
5.2.2. Nióbio hidrogenado com pressão de 250 MPa durante 3h e cominuído manualmente

O particulado do nióbio hidrogenado após seleção para moagem com peneira 40 mesh é apresentado na Figura 11.



(a)

(b)



(c)

Figura 11 - Micrografias do particulado de nióbio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula.

A Figura 11 apresenta o aspecto geral e a forma do particulado de nióbio após cominuição manual, onde a quantidade de partículas que não foram suficientemente fragilizadas é menor se comparado ao particulado de titânio. O particulado se apresenta em forma de placas.

5.2.3. Zircônio hydrogenado com pressão de 250 MPa durante 1h e cominuído manualmente

O pó de zircônio obtido por hidrogenação e subsequente cominuição manual, foi caracterizado por MEV e as micrografias são apresentadas na Figura 12.

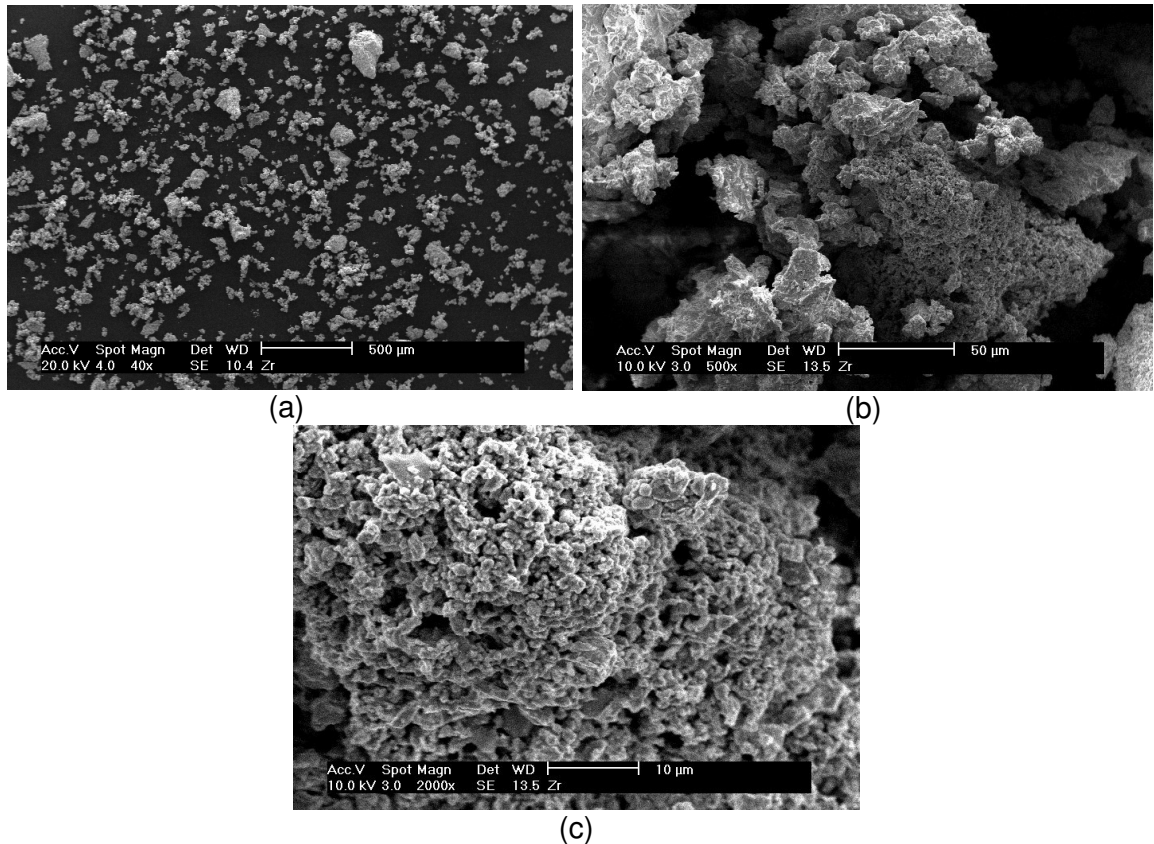


Figura 12 - Micrografias do particulado de zircônio após hidrogenação e cominuição manual. (a) Aspecto geral e tamanho de partícula, (b) Tamanho de partícula, (c) Forma de partícula.

A Figura 12 (a) apresenta o aspecto geral do material após cominuição manual, onde se pode notar a presença de particulados maiores, que podem ser caracterizados como aglomerados ou particulados que não foram suficientemente pulverizados. De modo geral, as partículas de zircônio foram as mais fragilizadas pela hidrogenação em comparação com as de titânio e nióbio, resultando em um particulado de menores dimensões após a etapa cominuição manual. O pó possui forma esponjosa, assim como o material inicial, contendo um grande volume de

poros, o que influenciou no processo de hidrogenação, facilitando a adsorção de maiores quantidades de hidrogênio no material.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura – particulados após moagem

5.3.1. Pó obtido por HEPBM com velocidade de 200 rpm durante 90 min

Os pós produzidos por moagem, em moinho planetário de alta energia (HEPBM) com velocidade de 200 rpm durante 90min, foram caracterizados por MEV e as micrografias são apresentadas na Figura 13.

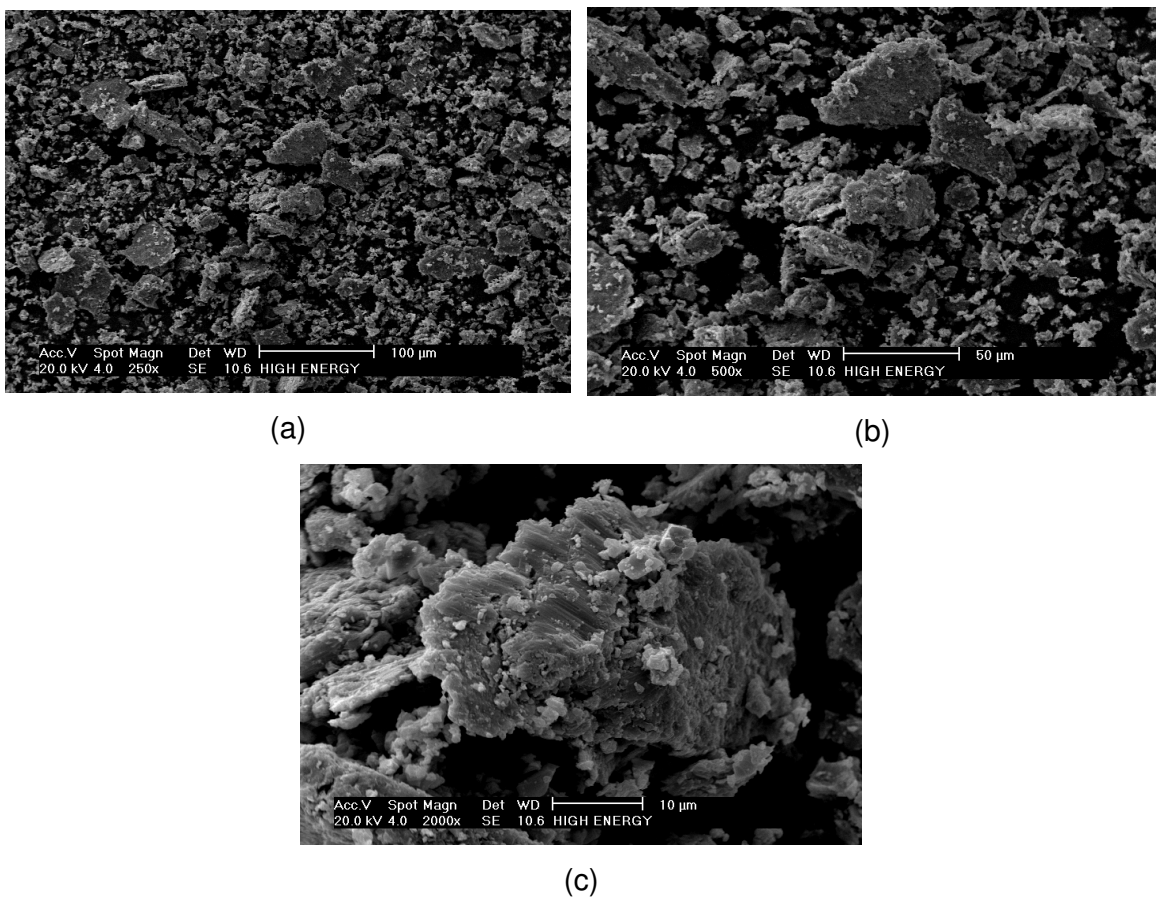


Figura 13 - Micrografias da amostra do pó da liga Ti-13Nb-13Zr obtido por HEPBM.

(a) e (b) Aspecto geral, (c) Material não completamente moído.

A Figura 13 (a) e (b) apresenta o aspecto geral do material após moagem, onde nota-se que apesar de a maior parte do material ter sido pulverizada, há ainda partículas que não foram suficientemente moídas, como resultado das partículas não

suficientemente fragilizadas durante a etapa de hidrogenação conforme discutido anteriormente, Figura 13 (c).

5.3.2. Pó obtido por CBM durante 30h

Os pós produzidos por moagem em moinho de bolas convencional (CBM) durante 30 horas foram caracterizados por MEV e as micrografias são apresentadas na Figura 14.

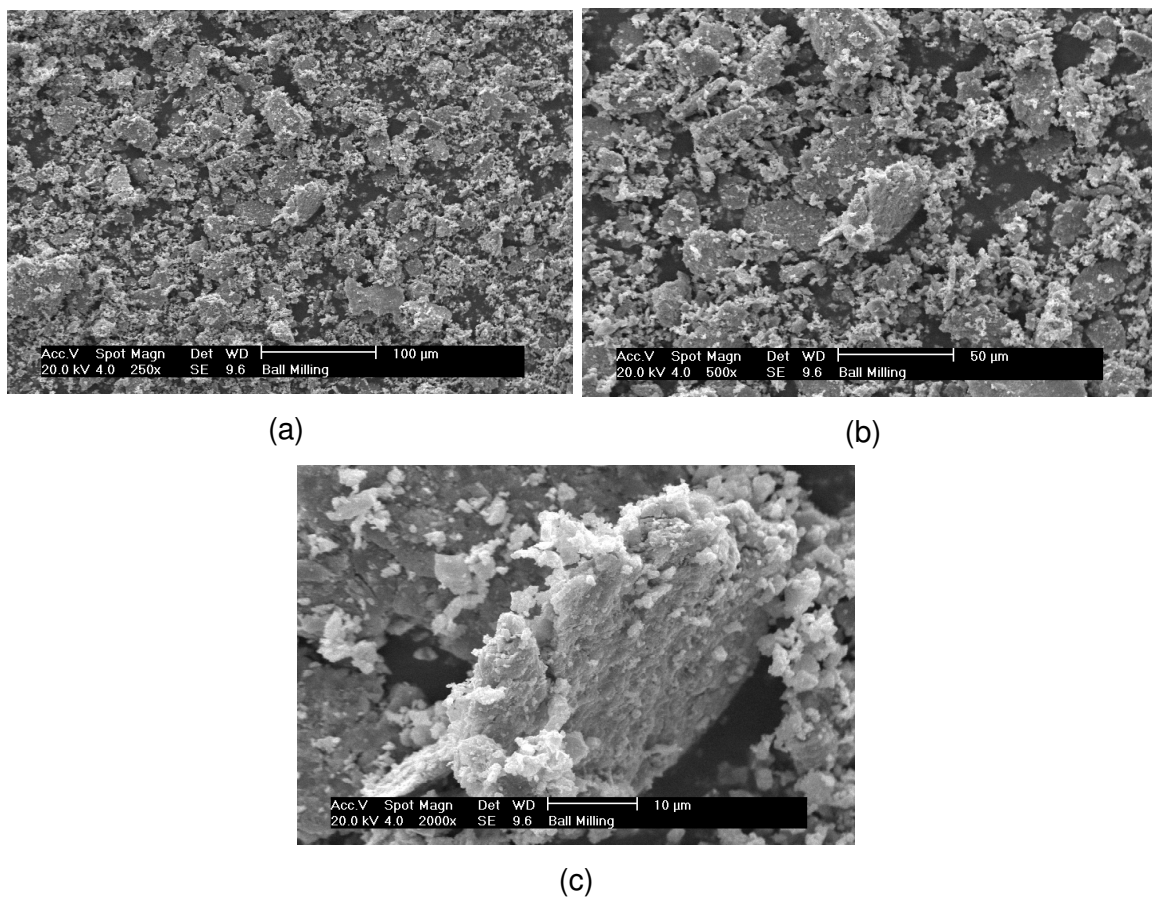


Figura 14 - Micrografias da amostra do pó da liga Ti-13Nb-13Zr obtido por CBM. (a) e (b) Aspecto geral, (c) Material não completamente moído.

Observa-se a presença de placas que foram identificadas como Ti e Nb, com dimensões acima da média de outras partículas, resultado da hidrogenação não ter sido totalmente efetiva. Nota-se ainda grande quantidade de particulados finos devido ao tempo de moagem.

5.3.3. Pó obtido por 10-HEPBM com velocidade de 200rpm durante 90min

O pó hidrogenado sob pressão de 1 GPa (10 bar) e produzido por moagem em moinho planetário de alta energia com velocidade de 200rpm durante 90min (10-HEPBM) foram caracterizados por MEV e as micrografias são apresentadas na Figura 15.

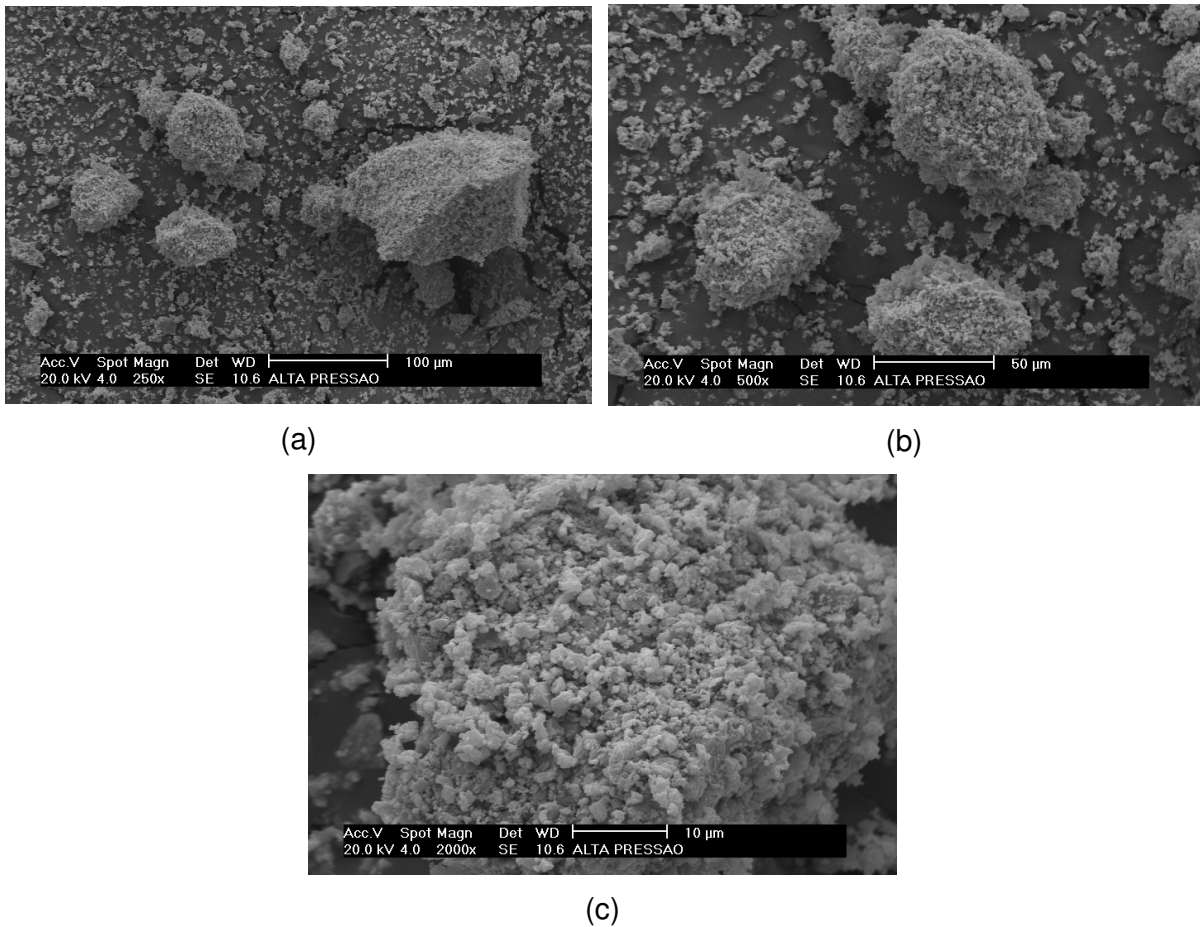


Figura 15 - Micrografias da amostra do pó da liga Ti-13Nb-13Zr obtido por 10-HEPBM. (a) e (b) Aspecto geral, (c) Aglomerado.

Percebe-se que a hidrogenação sob pressão de 1 GPa proporcionou uma maior fragilidade aos materiais tornando a moagem mais eficaz, reduzindo o tamanho médio de partículas para um mesmo tempo de moagem. Nota-se também a presença de grandes aglomerados formados pelos particulados de menor tamanho.

5.4. Distribuição de Tamanho de Partículas – CILAS

5.4.1. Comparação entre pós obtidos por HEPBM e CBM

A Figura 16 apresenta a distribuição de tamanho de partículas dos pós produzidos por HEPBM e CBM obtida por CILAS. O pó produzido por CBM possui distribuição de tamanho de partículas mais larga que o produzido por HEPBM. A alta concentração de finos é atribuída ao tempo de moagem. Apesar de o tamanho médio de partículas ser maior para o pó produzido por HEPBM, a distribuição é mais uniforme se comparada à do pó produzido por CBM.

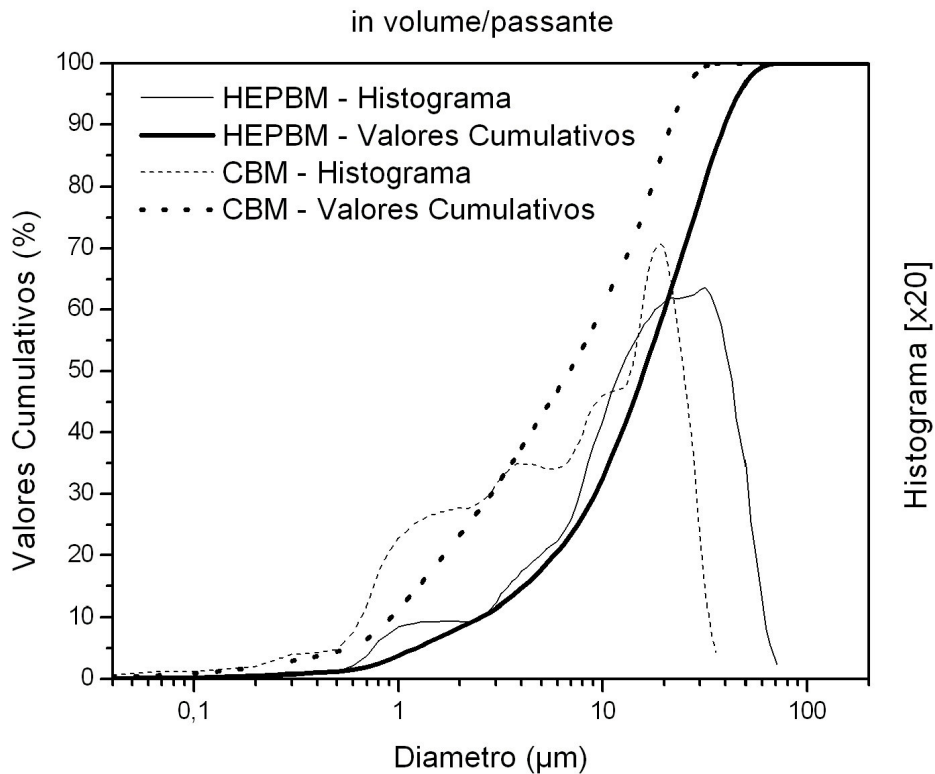


Figura 16 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr produzido por HEPBM e CBM.

5.4.2. Comparação entre pós obtidos por 10- HEPBM e HEPBM

A Figura 17 apresenta a distribuição de tamanho de partículas dos pós produzidos por 10-HEPBM e HEPBM obtida por CILAS.

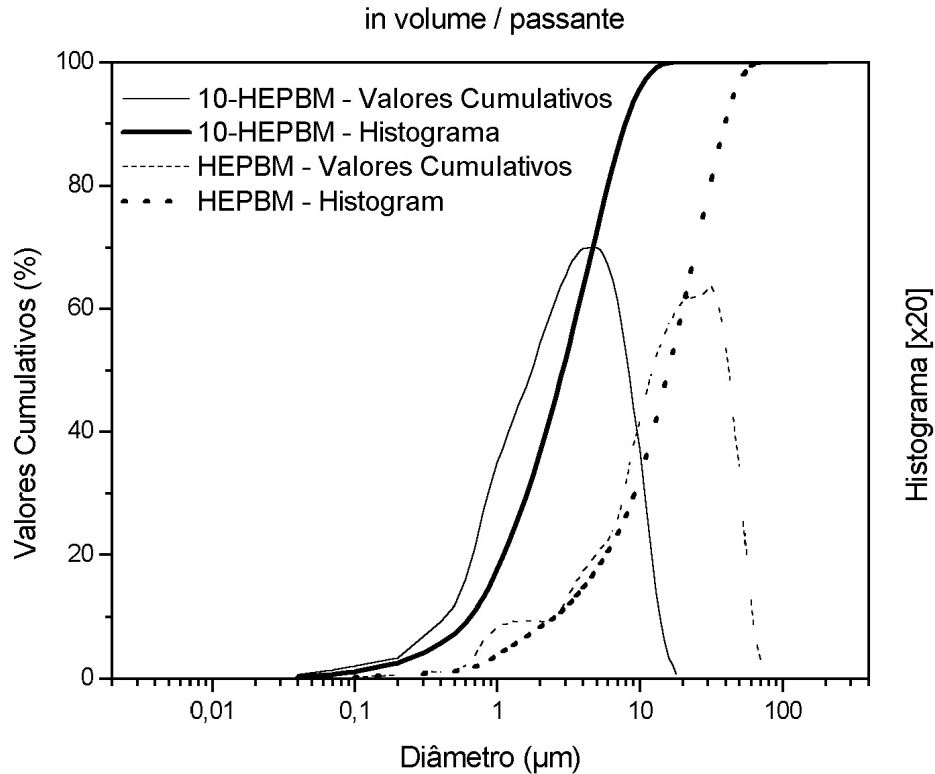


Figura 17 – Distribuição de tamanho de partículas obtida por CILAS para o pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr produzido por 10-HEPBM e HEPBM.

Como observado nas micrografias do pó apresentadas na Figura 15, a hidrogenação sob pressão de 1 GPa foi mais eficaz, tornando os materiais mais frágeis, facilitando a moagem e produzindo um particulado de tamanho médio aproximadamente 7 vezes menor.

Nota-se ainda uma distribuição de tamanho de partículas com melhor uniformidade para o pó produzido por 10-HEPBM.

5.5. Microscopia eletrônica de varredura – Liga Ti-13Nb-13Zr Sinterizada

5.5.1. Otimização de parâmetros de processo

Experimentos foram realizados visando a otimização de parâmetros de processo como temperatura de sinterização (de 1050 a 1150 °C) e pressão de compactação, e as micrografias obtidas por MEV são mostradas a seguir.

Primeiramente foi realizado um ensaio utilizando as seguintes condições de processo: hidrogenação dos materiais de partida com pressão de 250 MPa, moagem em moinho planetário de alta energia durante 90 min, pressão de compactação de 100 MPa, tempo de sinterização de 7h e temperatura de sinterização de 1050°C. A Figura 18 apresenta as micrografias obtidas por MEV para a liga Ti-13Nb-13Zr produzida nestas condições.

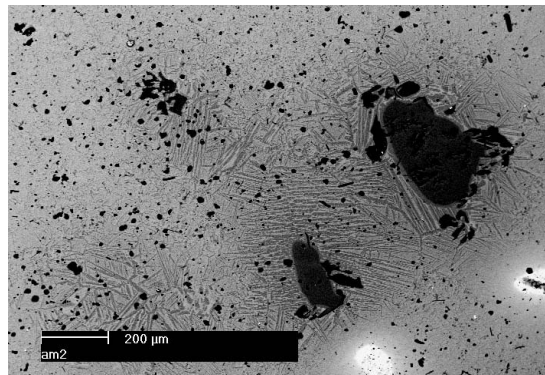


Figura 18 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1050°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.

Foram observadas grandes regiões contendo materiais sem reagir e elevado grau de porosidade nas micrografias analisadas, conforme apresentado na Figura 18.

No ensaio seguinte o parâmetro de processo alterado foi a temperatura de sinterização, que foi elevada para 1100°C, mantendo o tempo de patamar de 7h e os

outros parâmetros inalterados, e as micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 19.

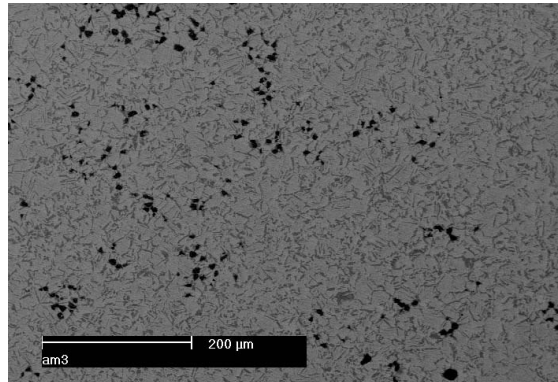


Figura 19 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1100°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.

A liga Ti-13Nb-13Zr produzida com temperatura de sinterização de 1100°C apresentou uma redução no total de regiões contendo material sem reagir e na fração de porosidade, porém ainda apresentou resultados insatisfatórios.

Assim, a temperatura de sinterização foi elevada novamente no ensaio seguinte, para 1150°C, mantendo inalterados os outros parâmetros. As micrografias obtidas por MEV são apresentadas na Figura 20.

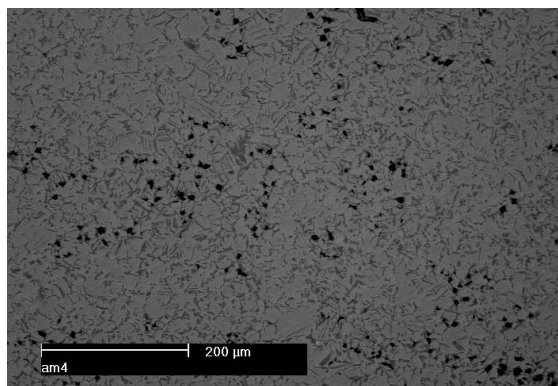
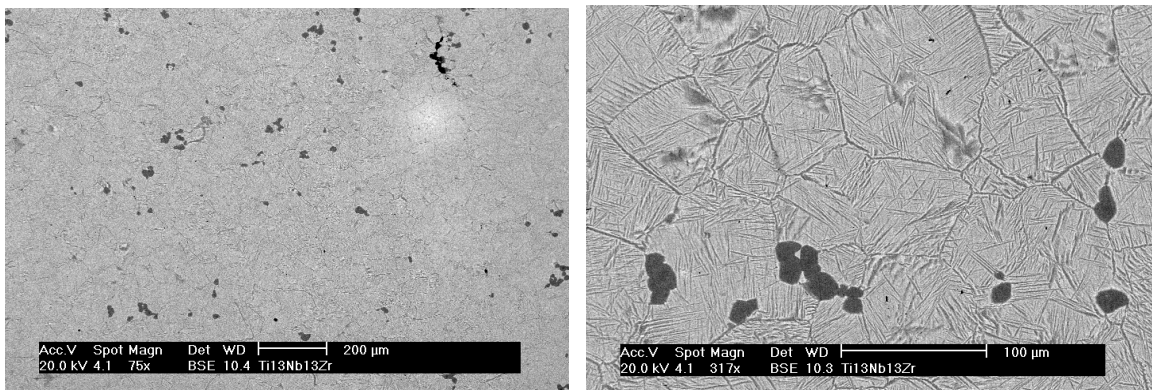


Figura 20 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por moagem em moinho de alta energia por 90 min com temperatura de sinterização de 1150°C, tempo de patamar de 7h e pressão de compactação de 100 MPa.

Com o aumento da temperatura de sinterização para houve a eliminação quase total de regiões que continham material sem reagir, porém ainda foi observado um alto teor de porosidade e, visando sua redução, a pressão de prensagem utilizada foi elevada para 200 MPa.

5.5.2. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 7h e, produzida a partir do pó obtido por HEPBM hidrogenado com pressão de 250 MPa são apresentadas na Figura 21.



(a)

(b)

Figura 21 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) Aspecto geral.

Nota-se na Figura 21 (a) uma pequena região clara correspondente ao nióbio que não reagiu durante a sinterização. Pode-se notar também pequenas regiões com porosidade e algumas regiões cinza escuro, que correspondem à fase α . A fase α se encontra presente também no contorno de grão. A fase β , região cinza claro, é a matriz.

5.5.3. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 10h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM são apresentadas na Figura 22.

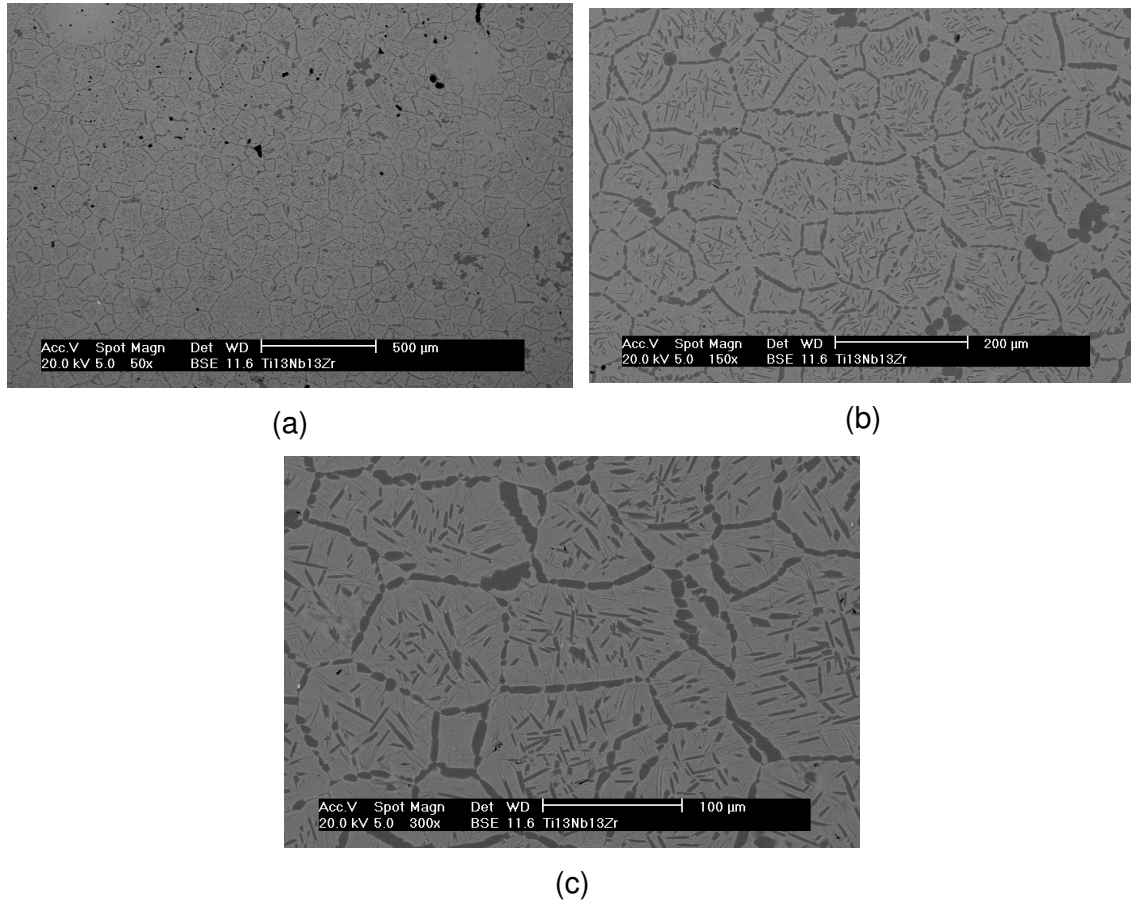


Figura 22 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Comparando-se a Figura 22 com a Figura 21 é possível observar a evolução das fases, que agora estão mais distintas, sendo α a região mais escura e β a região mais clara.

Observa-se também que não há regiões que contenham material sem reagir, indicando a boa eficiência do processo de moagem por alta energia.

5.5.4. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 13h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM são apresentadas na Figura 23.

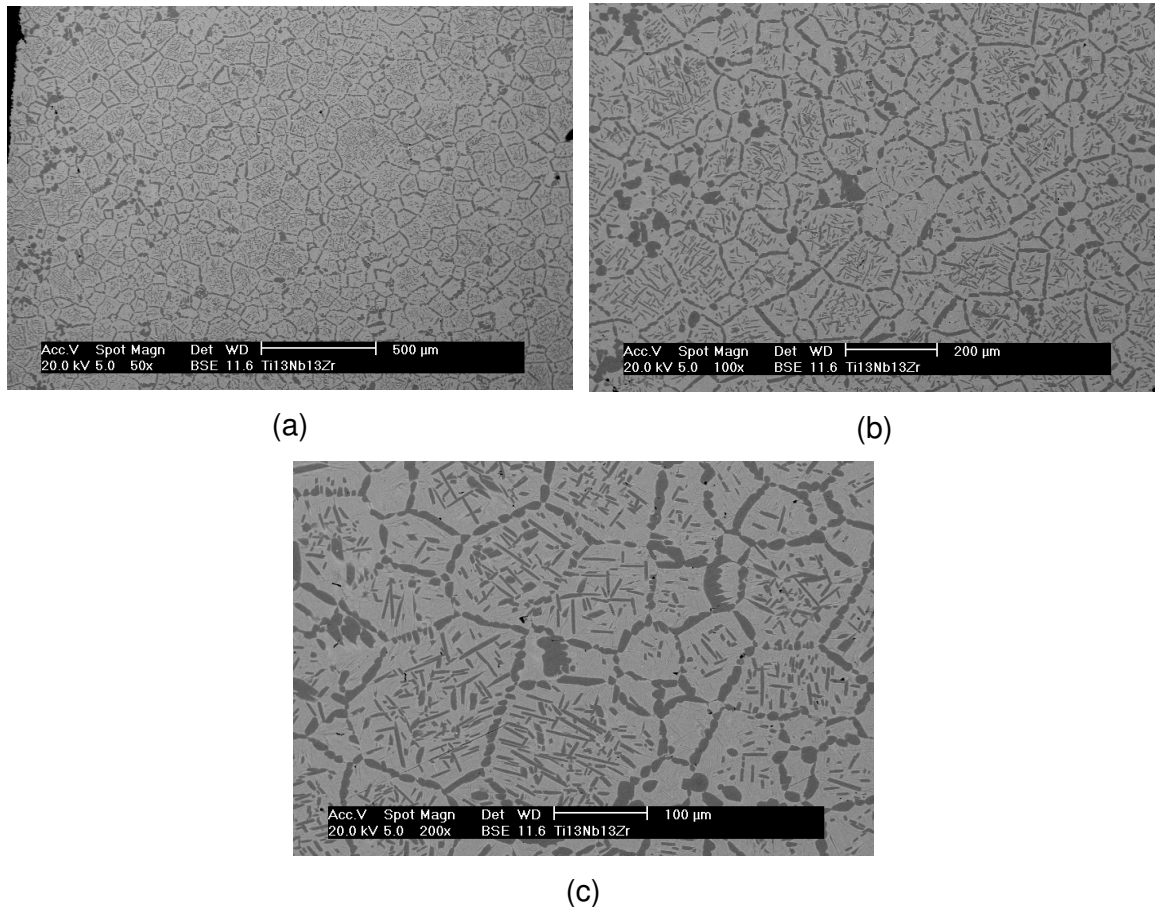


Figura 23 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Observa-se que a presença da fase α no contorno e no interior dos grãos tende a aumentar conforme o aumento do tempo de sinterização. Isso foi observado também por Geetha et al. (2004), que diz haver nucleação preferencial de α no contorno de grão conforme o envelhecimento da estrutura. Isso se deve ao fato de β ser metaestável e haver precipitação de α conforme há o tratamento de envelhecimento da estrutura (Murakami, 1980) (Schneider, 2001). A precipitação de α em ligas Ti- β causa um aumento na dureza da liga Ti-13Nb-13Zr, conforme citado anteriormente.

5.5.5. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (CBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 7h e, produzida a partir do pó obtido por CBM são apresentadas na Figura 24.

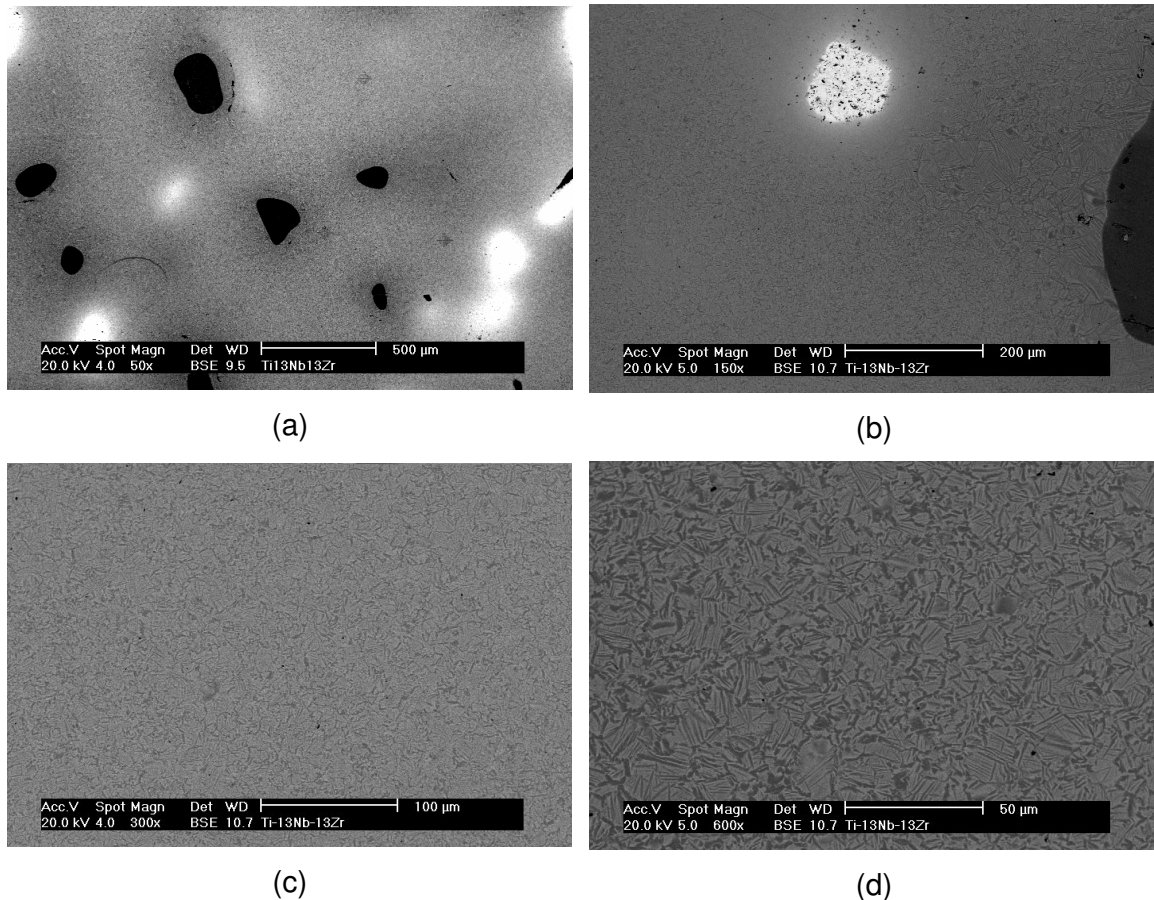


Figura 24 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b), (c) e (d) Aspecto geral.

Na Figura 24 (a) nota-se claramente a presença de ilhas de nióbio e titânio que não reagiram (região clara e escura respectivamente). Isso demonstra que o processo de moagem por moinho de bolas convencional é menos eficiente se comparado ao moinho de alta energia.

Observando-se as Figuras 24 (c) e (d) é possível perceber que a microestrutura é formada por grãos pequenos e de formato irregular, muito difíceis

de serem discriminados, diferentemente dos apresentados pela liga produzida por HEPBM.

As ilhas de titânio e nióbio constituem fases com maior dureza que as fases α e β da liga Ti-13Nb-13Zr. A Figura 25 apresenta a micrografia de uma região que contém material que não reagiu (titânio), onde a força exercida pela indentação gerou propagação de trincas.

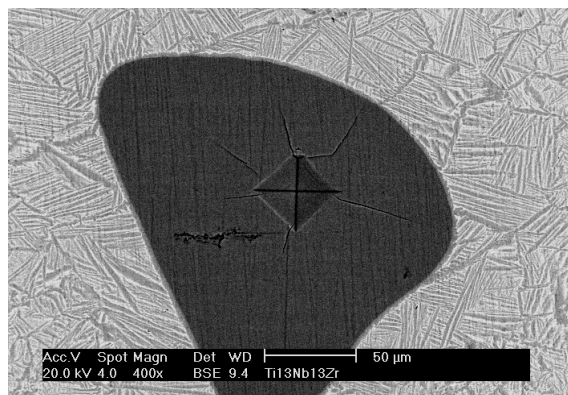


Figura 25 - Micrografia da liga Ti-13Nb-13Zr destacando indentação realizada em região contendo material sem reagir.

5.5.6. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (CBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 10h, produzida a partir do pó obtido por CBM são apresentadas na Figura 26.

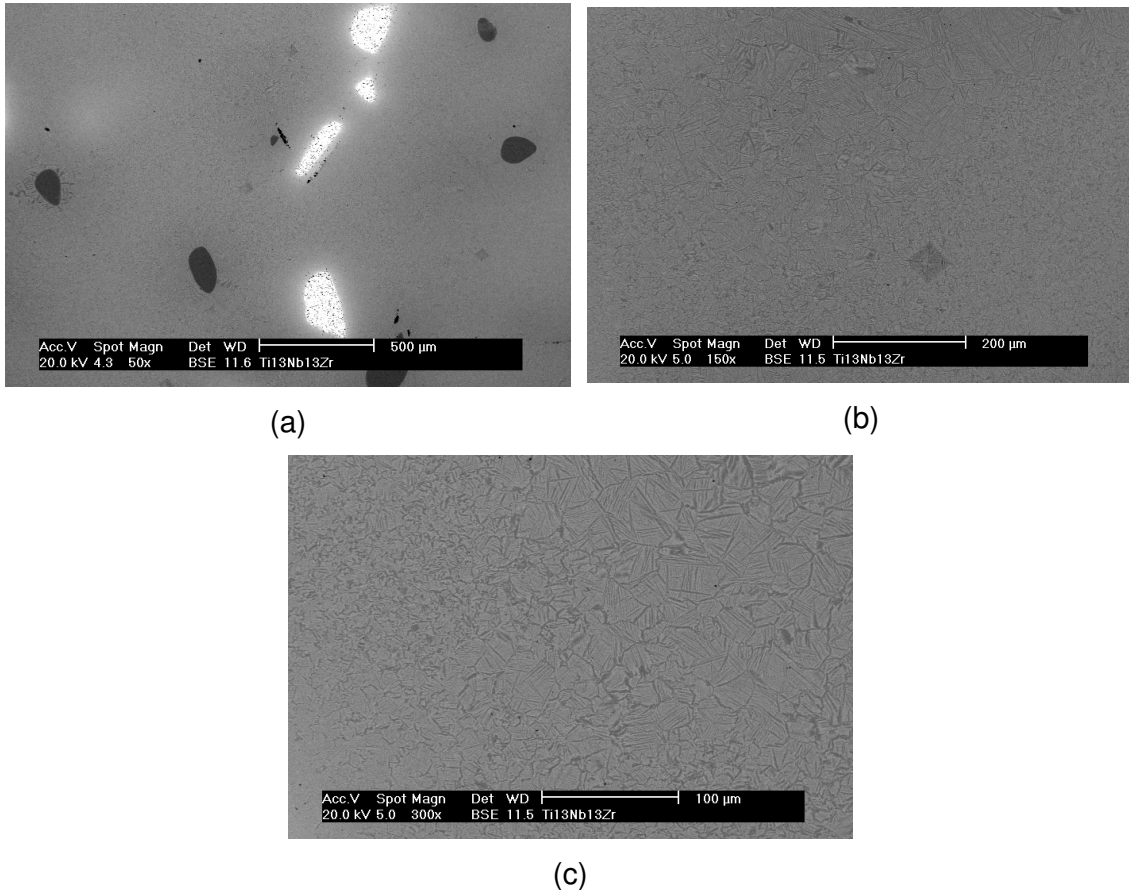


Figura 26 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Comparando-se a Figura 26 com a Figura 24 é possível observar uma redução nas regiões que contém material sem reagir, porém o resultado ainda é uma liga menos homogênea se comparada à produzida por moagem de alta energia.

Em algumas regiões é possível perceber a presença das fases α e β de maneira similar à liga produzida por HEPBM.

5.5.7. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (CBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 13h, produzida a partir do pó obtido por CBM são apresentadas na Figura 27.

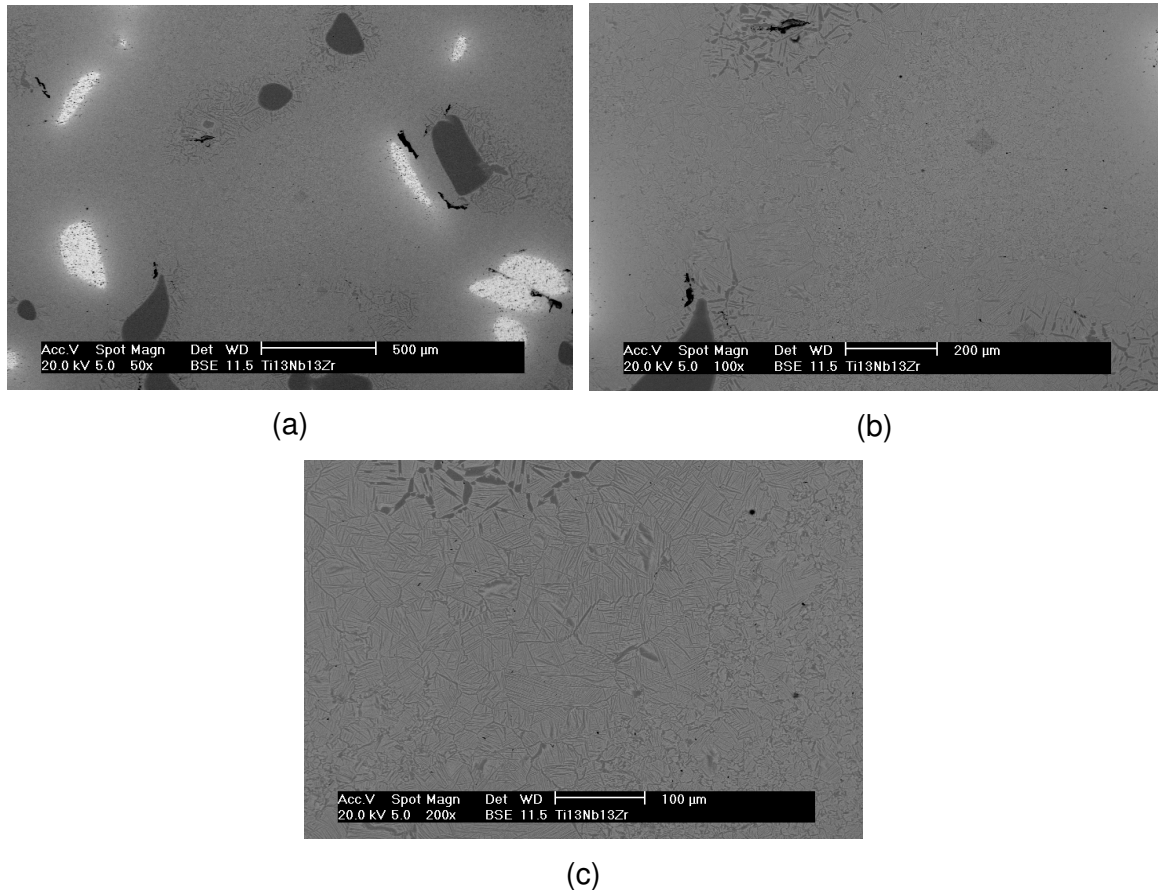


Figura 27 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por CBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Com o aumento do tempo de sinterização para 13h, ainda há muitas regiões com titânio e nióbio livres, o que reforça a menor eficiência do processo de moagem convencional. Apesar do maior tempo de sinterização, a liga não apresentou uma homogeneidade semelhante à produzida por moagem de alta energia.

5.5.8. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h (10-HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 7h, produzida a partir do pó obtido por hidrogenação com pressão de 1 GPa (10-HEPBM) e processado em moinho planetário de alta energia são apresentadas na Figura 28.

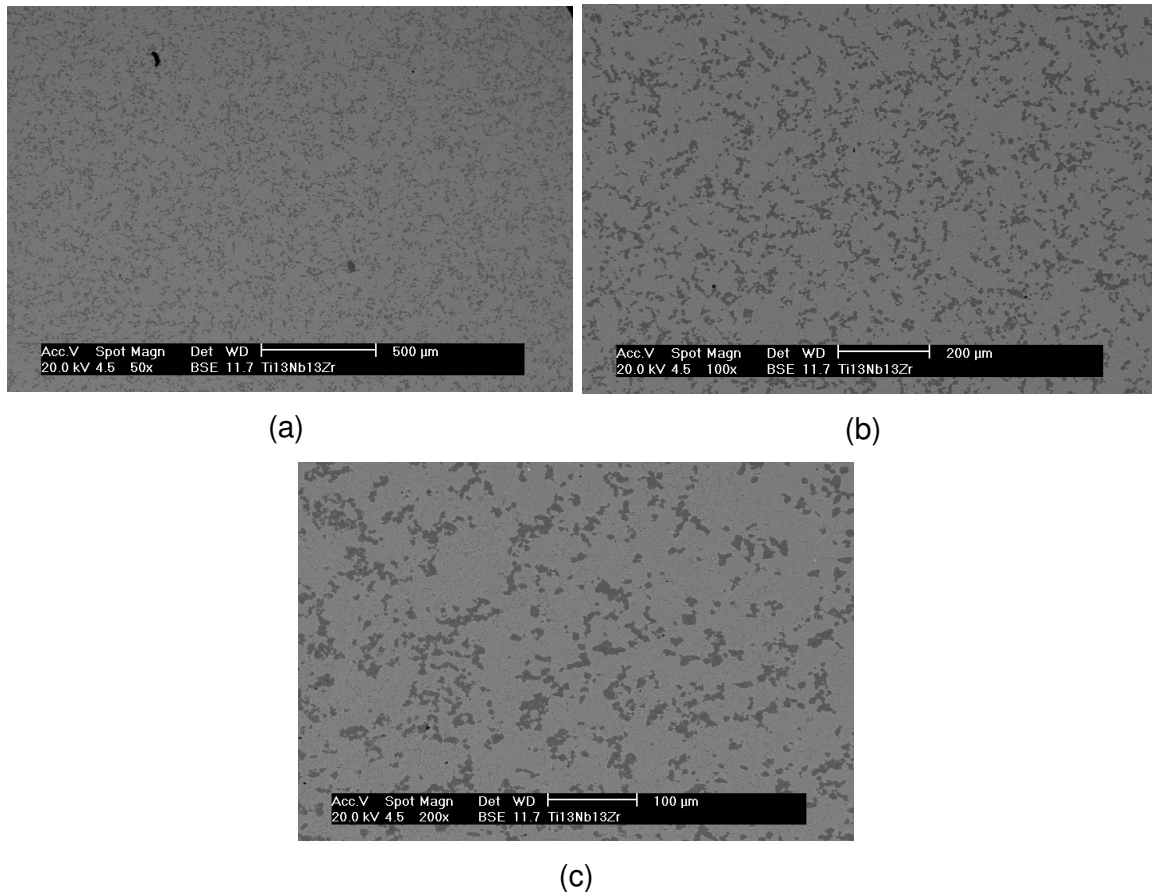


Figura 28 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

O aumento da pressão utilizada para a realização da hidrogenação proporcionou uma maior fragilidade às partículas de titânio e nióbio, que resultou em um particulado de tamanho médio menor e mais uniforme, o que auxiliou na etapa de difusão que ocorre durante a sinterização. Como resultado, a liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada durante 7h apresenta boa homogeneidade microestrutural e não possui áreas com materiais sem reagir.

5.5.9. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h (10-HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 10h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM são apresentadas na Figura 29.

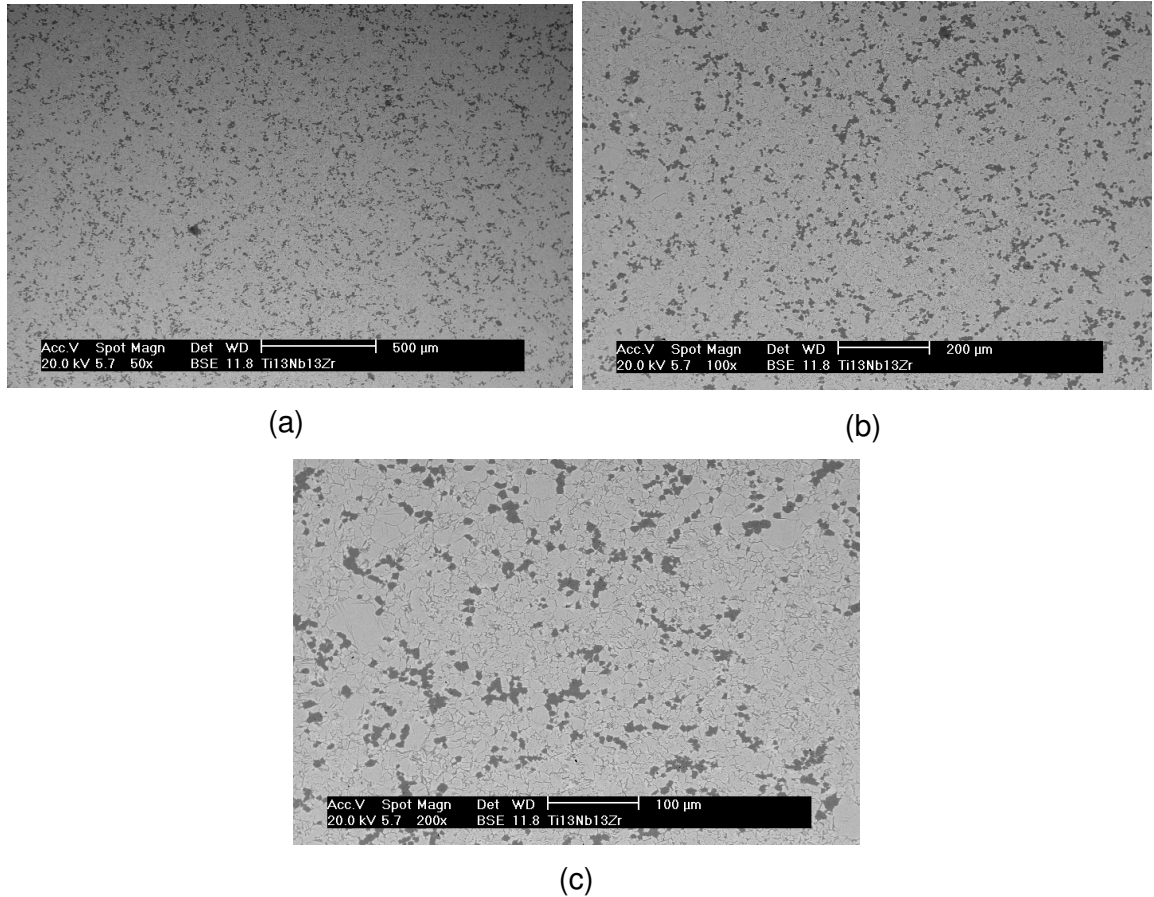


Figura 29 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 10h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Comparando-se a liga Ti-13Nb-13Zr produzida por 10-HEPBM e sinterizada por 10h apresentada na Figura 29, com a liga produzida também por 10-HEPBM e sinterizada por 7h apresentada na Figura 28, diferentemente da liga produzida por HEPBM, a precipitação da fase α conforme o aumento do tempo de envelhecimento da estrutura não é tão evidente, acontecendo em menor escala.

5.5.10. Liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h (10-HEPBM)

As micrografias obtidas a partir da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada a 1150°C por 13h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM são apresentadas na Figura 30.

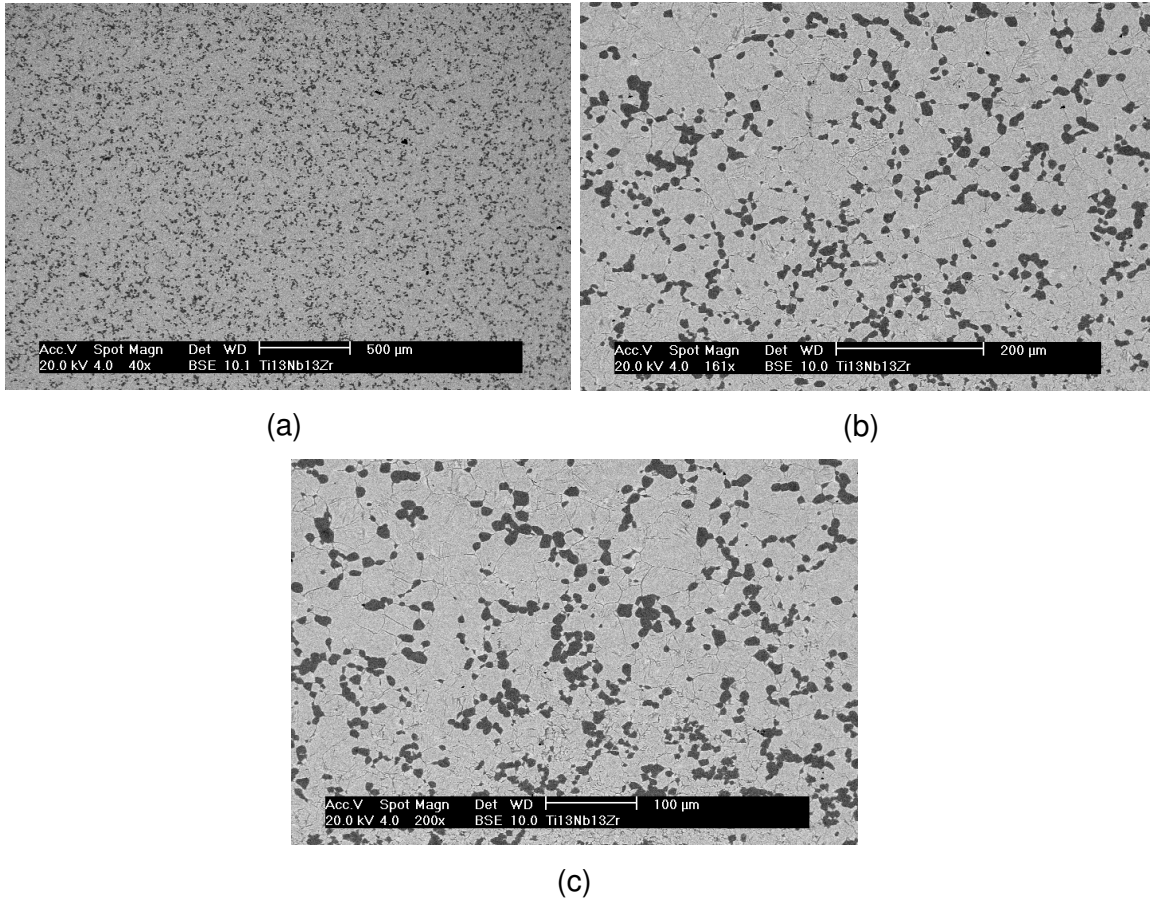


Figura 30 - Micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 13h, produzida a partir do pó obtido por 10-HEPBM. (a), (b) e (c) Aspecto geral.

Com o aumento do tempo de sinterização para 13h, e comparando com as liga sinterizada por 7 e 10h, é possível observar a precipitação da fase α , porém ainda em proporções menores se comparado à liga produzida por HEPBM, indicando que as mudanças nas propriedades mecânicas provocadas pela precipitação da fase α serão menos expressivas.

5.5.11. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

Os resultados da análise semi-quantitativa por EDS nas fases α e β da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7, 10 e 13h produzida por HEPBM e CBM são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores semi-quantitativos em α e β obtidos por EDS na liga Ti-13Nb-13Zr produzida por HEPBM e CBM (% peso).

		HEPBM		CBM		
		α	β	α	β	
7h	Ti	74,2	71,9	Ti	70,0	66,4
	Nb	13,1	12,9	Nb	13,8	16,0
	Zr	12,7	15,2	Zr	16,2	17,6
10h	Ti	78,5	71,6	Ti	83,3	78,2
	Nb	10,0	13,8	Nb	5,5	9,6
	Zr	11,5	14,5	Zr	11,2	12,3
13h	Ti	83,9	72,0	Ti	77,8	69,8
	Nb	6,1	14,6	Nb	9,5	13,7
	Zr	9,9	13,4	Zr	12,7	16,5

Observa-se que a fase β da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por HEPBM possui composição muito próxima ao desejado e se mantém com boa uniformidade com o aumento do tempo de sinterização.

O mesmo não ocorre para a liga produzida por CBM, que apresenta grande variação nas composições de α e β .

Os resultados da análise semi-quantitativa por EDS nas fases α e β da liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada por 7, 10 e 13h produzida por 10-HEPBM são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores semi-quantitativos em α e β obtidos por EDS na liga Ti-13Nb-13Zr produzida por 10-HEPBM (% peso).

10-HEPBM			
		α	β
7h	Ti	82,96	70,45
	Nb	6,02	15,34
	Zr	11,02	14,21
10h	Ti	71,61	71,84
	Nb	15,53	14,41
	Zr	12,85	13,75
13h	Ti	84,86	70,82
	Nb	5,53	15,17
	Zr	9,61	14,01

Observa-se que a composição da fase β da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por 10-HEPBM manteve-se praticamente inalterada com o aumento do tempo de sinterização, indicando uma boa estabilidade da matriz, assim como na liga produzida por HEPBM.

5.6. Difração de Raios X

5.6.1. Liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir de pó obtido por HEPBM

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por HEPBM e sinterizada por 7, 10 e 13h. É apresentada a evolução das fases presentes conforme o aumento do tempo de sinterização.

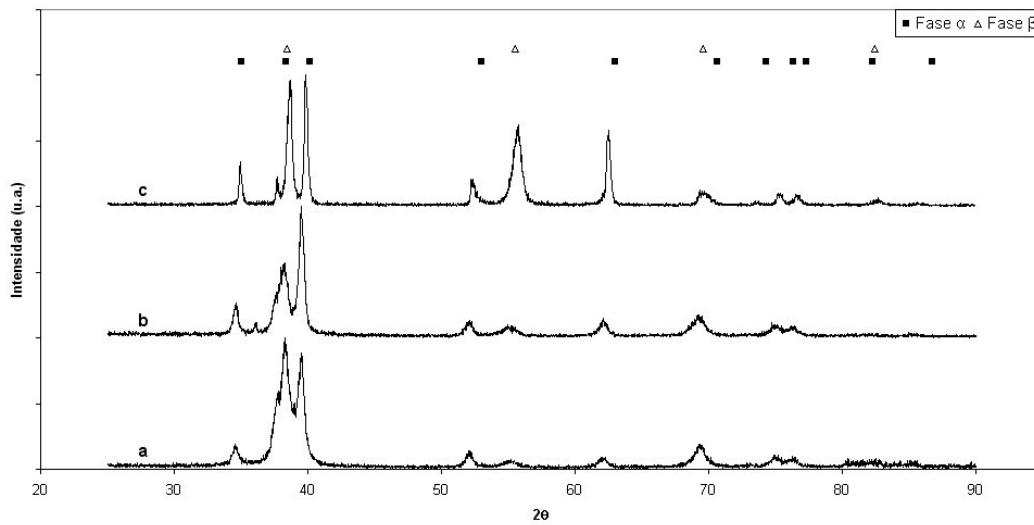


Figura 31 – Difratogramas de raios X mostrando a evolução das fases presentes na liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por HEPBM e sinterizada por (a) 7, (b) 10 e (c) 13h.

Foram identificados picos correspondentes às fases α e β do titânio para todos os tempos de sinterização utilizados, não sendo observados picos de impurezas como $MgCl_2$, indicando que o processo de decapagem foi eficiente.

Os picos estão ligeiramente deslocados para a esquerda como resultado do aumento nos parâmetros de rede do Ti provocados pela entrada dos elementos Nb e Zr em sua rede cristalina como solução sólida.

5.6.2. Liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por CBM

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas obtidos por análise de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por CBM e sinterizada por 7, 10 e 13h. É apresentada a evolução das fases presentes conforme o aumento do tempo de sinterização.

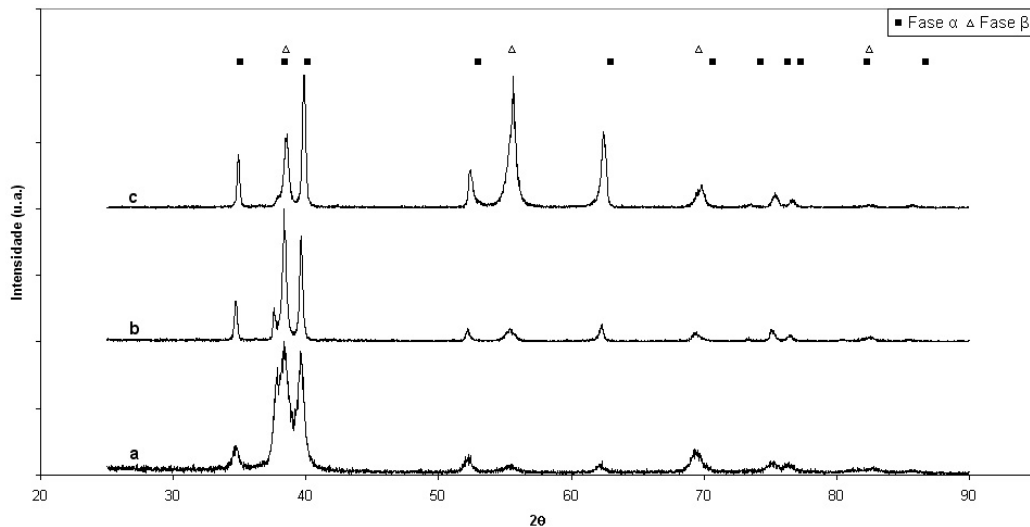


Figura 32 – Difratogramas apresentando a evolução das fases presentes na liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por CBM e sinterizada por (a) 7, (b) 10 e (c) 13h.

Apesar das micrografias indicarem regiões contendo titânio e nióbio livres, foram identificados apenas picos correspondentes às fases α e β do titânio. Isso se deve aos picos relativos ao titânio livre serem os mesmos que os correspondentes aos picos da fase α e, os dados tabelados relativos aos picos de nióbio coincidirem com os picos da fase β .

5.6.3. Análise Raios X pelo método de Rietveld

Na Tabela 16 são apresentados os resultados da análise realizada pelo método de Rietveld.

Tabela 16 – Parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld.

		HEPBM		CBM	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
7h	Ti α	3,0118	4,7993	2,9676	4,7405
	Ti β	3,3335	—————	3,3100	—————
10h	Ti α	2,9920	4,7823	2,9831	4,7762
	Ti β	3,3283	—————	3,3143	—————
13h	Ti α	2,9818	4,7900	2,9736	4,7420
	Ti β	3,3135	—————	3,3059	—————

Os valores de parâmetro de rede encontrados para a liga Ti-13Nb-13Zr produzida por CBM são compatíveis com os obtidos na literatura (Geetha et al., 2004) por fusão e posterior tratamento de envelhecimento, porém a liga produzida por HEPBM apresenta valores ligeiramente maiores.

A melhor uniformidade na distribuição de tamanho de partículas obtida pelo pó produzido por HEPBM pode ter facilitado o processo de difusão durante a sinterização, fazendo com que uma maior quantidade dos elementos Nb e Zr atingisse o estado de solução sólida no interior da rede cristalina do titânio, expandindo e conseqüentemente aumentando seus parâmetros de rede.

5.7. Densidade, Porosidade, Microdureza e Módulo de Elasticidade

Na Tabela 17 são apresentados os valores de densidade, porosidade, microdureza e módulo de elasticidade obtidos para a liga Ti-13Nb-13Zr produzida por CBM, HEPBM e 10-HEPBM. São apresentados também os valores correspondentes ao titânio comercialmente puro (Ticp) utilizado como matéria prima na hidrogenação.

Tabela 17 – Valores de densidade, porosidade, microdureza e módulo de elasticidade obtidos.

Identificação da Amostra	Densidade (g/cm ³) (±0,02)	Porosidade (%) (±0,2)	Microdureza (HV)	Módulo de Elasticidade (GPa) (± 1%)
Ticp	4,39	2,1	---	91,4
CBM - 7h	4,64	4,9	---	76,4
CBM - 10h	4,70	2,0	320 ± 40	76,3
CBM - 13h	4,71	1,9	346 ± 40	78,0
HEPBM - 7h	4,94	1,3	437 ± 25	81,3
HEPBM -10h	4,98	1,0	459 ± 25	88,2
HEPBM - 13h	5,00	0,5	465 ± 25	89,5
10-HEPBM - 7h	4,77	3,1	415 ± 20	62,6
10-HEPBM -10h	4,78	2,4	421 ± 20	67,8
10-HEPBM - 13h	4,95	1,8	494 ± 20	66,2

Verificou-se que houve uma maior densificação das amostras para um maior tempo de sinterização, que foi acompanhado pela redução da porosidade. Em

ambos os processos a densificação acontece em proporções semelhantes, porém devido à distribuição de tamanho de partículas ser mais larga para o pó produzido por CBM, conforme apresentado na Figura 16, o empacotamento obtido durante a prensagem é prejudicado, resultando em uma menor densidade, com um maior nível de porosidade.

O particulado mais fino obtido pelo processo 10-HEPBM apresentou uma dificuldade maior durante a prensagem, o que foi refletido em seu menor valor de densidade final.

A análise de microdureza para a liga produzida por CBM e sinterizada por 7h não foi realizada por apresentar alto teor de porosidade.

As propriedades mecânicas microdureza e módulo de elasticidade apresentadas na Tabela 17 são inerentes às microestruturas apresentadas nas micrografias obtidas por MEV.

A liga produzida por CBM apresentou microestrutura menos homogênea quando comparada à produzida por HEPBM e grãos irregulares, de difícil discriminação e qualitativamente de menor tamanho. As fases α e β também apresentam uma maior dificuldade de identificação, devido ao tamanho dos grãos. O aumento do tempo de sinterização gerou um aumento no tamanho dos grãos, tornando mais fácil sua identificação, bem como a identificação e discriminação das fases α e β presentes, e isto foi refletido nos valores de módulo de elasticidade, que tiveram seus valores aumentados. A precipitação da fase α , responsável pelo aumento na dureza do material, também foi observada.

A liga produzida por HEPBM apresentou microestruturas mais homogêneas e grãos que são facilmente discriminados, e são qualitativamente classificados como maiores que os obtidos por CBM, e o aumento do tempo de sinterização provocou um aumento no tamanho dos grãos, ocasionando um aumento do módulo de elasticidade. Nas micrografias obtidas por MEV é observada a precipitação da fase α com o aumento do tempo de sinterização, gerando um aumento na dureza do material conforme apresentado na Tabela 17.

A liga produzida por 10-HEPBM apresentou uma microestrutura mais refinada, com grãos menores. Isto foi refletido nos valores de módulo de elasticidade, onde os grãos menores proporcionaram uma significativa redução no módulo de elasticidade.

De modo geral o processamento via metalurgia do pó produziu amostras com maiores valores de dureza que os encontrados na literatura para amostras produzidas por fusão e eventual tratamento térmico e, com o refinamento da microestrutura obtido pelo processo 10-HEPBM, foi possível obter um material com valores de módulo de elasticidade próximos aos melhores reportados com um ganho substancial na microdureza. (Schneider, 2001) (Mello, 2004) (Geetha et al., 2001) (Geetha et al., 2004) (Majumdar et al., 2008).

6. Conclusões

i. A moagem em moinho planetário de alta energia (HEPBM) foi mais eficiente que a realizada em moinho de bolas convencional (CBM), produzindo um particulado com distribuição de tamanhos mais uniforme.

ii. A liga Ti-13Nb-13Zr sinterizada produzida a partir do pó obtido por moagem de alta energia possui uma melhor homogeneidade microestrutural quando comparada à produzida por moagem convencional.

iii. A liga Ti-13Nb-13Zr produzida a partir do pó obtido por HEPBM apresenta maior valor de microdureza e módulo de elasticidade quando comparada à produzida por CBM.

iv. A hidrogenação com pressão de 1 GPa (10 bar) e moagem em moinho planetário de alta energia (10-HEPBM) produziu um particulado com boas características após moagem de alta energia, que resultou na melhor homogeneidade microestrutural das amostras após um menor tempo de sinterização.

v. O processamento por 10-HEPBM gerou um refinamento na microestrutura que resultou em melhores propriedades de microdureza e módulo de elasticidade.

vi. É possível produzir a liga Ti-13Nb-13Zr com boas propriedades microestruturais e mecânicas por metalurgia do pó com temperatura de sinterização de 1150°C e tempo de patamar de 7h utilizando hidrogenação à pressão de 1 GPa e moagem de alta energia.

7. Referências Bibliográficas

ANKEM, S. ; GREENE, C. A. Recent developments in microstructure/property relationships of beta titanium alloys. *Materials Science and Engineering A*, V.263, p. 127-131,1999.

BANIA, P.J. Beta Titanium Alloys and their Role in the Titanium Industry. *Journal of Metals*, v.46, n.7, p. 16-19, 1994.

BIANCO, P. D.; DUCHEYNE, P. ; CUCKLER, J. M. Systemic titanium levels in rabbits with a titanium implant in the absence of wear. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 8, p. 525-529, 1997.

BLACK, J. Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility. New York: Marcel Dekker, 1992.

BOSCHI, A. O. O que é necessário para que um material possa ser considerado biomaterial. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS, 50., Agosto1-4, 1995, São Pedro. Anais. São Paulo: ABM, 1996. v.6, p. 43-53.

BOSE, A . Particulate - bases biomaterials: Processing and applications. *Reviews in Particulate Materials*, v. 1, p. 161-222, 1993.

BOTTINO, M.C.M. Estudo da Osteointegração da Liga Ti-13Nb-13Zr obtida por Metalurgia do Pó com Diferentes Graus de Porosidade, Dissertação de Mestrado, USP/IPEN, 2005.

CACHINHO, S.C.P. Titânio macroporoso para osteointegração – replicação inversa de esponjas poliméricas. Tese de Mestrado, DECV/Universidade de Aveiro, Portugal, 2006.

CARVALHO, H.F.; COLLARES-BUZATO, C.B. Células: uma abordagem multidisciplinar. Editora Manole, 2005.

COLLINGS, E.W. The physical metallurgy of titanium alloys. Metals Park, OH: American Society For Metals, 1984. (ASM Series in Metal Processing Gegel, H. L., editor)

DAVIDSON, J. A. ; MISHRA, A.K; KOVASC, P.; POGGIE, R. A. New surfacehardened, low-modulus, corrosion-resistant Ti-13Nb-13Zr alloy for total hip arthroplasty. Bio-Medical Materials and Engineering, v. 4, p.231-243, 1994.

DONACHIE Jr., M. J. Titanium: a technical guide. Metals Park, OH: ASM International, 1988.

DUERIG, T. W.; WILLIAMS, J. C. Overview: microstructure and properties of beta titanium alloys. Beta Titanium Alloys in the 1980's, p. 19-67. 1980.

EISENBARTH, E.; VELTEN, D.; MULLER, M.; THULL, R.; BREME, J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys. Biomaterials, vol. 25, n. 26, pp. 5705-5713, 2004.

EYLON, D.; VASSEL, A.; COMBRES, Y.; BOYER, R. R.; BANIA, P. J.; SCHUTZ, R. W. Issues in the development of beta titanium alloys. Journal of Metals, p. 14-15, July 1994.

FINI, M.; GIAVARESI, G.; TORRICELLI, P.; BORSARI, V.; GIARDINO, R.; NICOLINI, A.; CARPI, A. Osteoporosis and biomaterial osteointegration, Biomedicine & Pharmacotherapy 58 487-493, 2004.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; MURALEEDHARAN, K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. Journal of Alloys and Compounds, vol. 329, p. 264-271, 2001.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; GOGIA, A.K.; ASOKAMANI, R. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. Journal of Alloys and Compounds, vol. 384, p. 131-144, 2004.

GIORDANI, E. J.; GUIMARÃES, V. A.; FERREIRA, I. Influência do meio fisiológico artificial na resistência à fadiga de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados na fabricação de implantes ortopédicos. In: CBECIMAT- CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14, São Pedro, 3-6 dez 2000.

GOIA, T.S. Avaliação in vitro e in vivo de ligas porosas de Ti-13Nb-13Zr obtidas por metalurgia do pó, Dissertação de Mestrado, USP/IPEN, 2008.

HARRIS, I.R.; NOBLE, C.; BAILEY, T. The hydrogen decrepitation of an Nd₁₅Fe₇₇B₈ magnetic alloy. J. Less-Common Metals, v. 106, p. L1-L4, 1985.

HENCH, L.L. Introduction to biomaterials. Anales de Química, v. 93, p. S3-S5, 1997.

HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C.R.M.; BRESSIANI, J.C. Utilização de Técnicas de Metalurgia do Pó (M/P) na Obtenção da Liga Ti-13Nb-13Zr, Revista Metalurgia e Materiais, vol. 59, nº 532, abril 2003.

HOEPPENER, D. W.; CHANDRASEKARAN, V. Fretting in orthopaedic implants: a review. Wear, v. 173, p. 189-197, 1994.

IKEDA, M.; KOMATSU, S.Y.; SOWA, I.; NIINOMI, M. Aging behavior of the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr new beta alloy for medical implants, Metall. Mater. Trans. A 33, p. 487-493, 2002.

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. Histologia básica. Guanabara Koogan. 8.ed. Rio de Janeiro, Brasil, 1995.

KHAN, M. A.; WILLIAMS, R.L. ; WILLIAMS, D.F. In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment. Biomaterials, v. 17, p. 2117- 2126, 1996.

KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y. ; YASHIRO, T. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant material. Materials Science Engineering A, v. 243, p. 244 - 249, 1998.

KURODA, D.; KAWASAKI, H.; YAMAMOTO, A.; HIROMOTO, S.; HANAWA, T. Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys, Mater. Sci. Eng. C 25, p. 312-320, 2005.

KUTTY, M.G.; BHADURI, S.; BHADURI, S.B. Gradient surface porosity in titanium dental implants: relation between processing parameters and microstructure. J. Mater Sci-Mater M, vol. 15, n.2, pp. 2444-249, 1998.

LONG, H. J. R. M. Review titanium alloys in total joint replacement - a Materials science perspective. Biomaterials, v. 19, p. 1621 - 1639, 1998.

LOPEZ, G. D. Biodeterioration and corrosion of metallic implants and prosthetic devices. Medicine Buenos Aires, v. 53, n. 3, p.260-274, 1993.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S.B.; CHAKRABORTY, M. Wear response of heat-treated Ti-13Zr-13Nb alloy in dry condition and simulated body fluid. Wear, vol. 264, p. 1015-1025, 2008.

MARGOLIN, H.; WILLIAMS, J. C ; CHESNUTT, J. C ; LUETJERING, G. A review of the fracture and fatigue behavior of Ti alloy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, 4., May 19-22, Warrendale: Titanium'80 Science and Technology, 1980. p. 169-216.

McKAY, G. C; MAcNAIR, R.; MAcDONALD, C; GRANT, M. H. Interaction of orthopaedic metals with an immortalized rat osteoblast cell line. Biomaterials. v. 17, p. 1339-1344, 1996.

MELLO, G.M.R. Efeito de elementos beta-gênicos na estabilidade de fases e propriedades de ligas de titânio para implantes ortopédicos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2004.

MISHRA, A. K.; DAVIDSON, J. A. ; KOVACS, P. ; POGGIE, R. A. Ti-13Nb-13Zr: a new low modulus, high strength, corrosion resistant near-beta alloy for orthopedic implants. In: BETA TITANIUM ALLOYS IN THE 1990'S, 22-24 Feb. 1993, Denver,

Colorado, USA. Proceedings... Warrendale: The Minerals Metals & Materials Society, 1993. p. 61-72.

MONZANI, D.; PASCHOAL, J.O.A.; Redução de tetracloreto de zircônio por magnésio, 43º Congresso Anual da ABM, outubro 1988.

MUELLER, W.M.; BLACKLEDGE, J.P.; LIBOWITZ, G.G. Metal Hydrides. Academic Press, New York and London, 1968.

MURAKAMI, Y. Critical review phase transformation and heat treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON TITANIUM, 4., May 19-22, Warrendale: Titanium'80 Science and Technology, 1980. p. 153-167.

MURTHY, K. K.; SUNDARESAN, S. Phase transformation in a welded near- α titanium alloy as a function of weld cooling rate and post-weld heat treatment conditions. Journal of Materials Science, v.33, p. 817-826, 1998.

NEWMAN, J. R. Titanium castings. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Metals Handbook. 9. ed. Metals Park, OH, 1980. v. 3, p. 407-412.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A, v. 243, p.231-236,1998.

NIINOMI, M.; KURODA, D.; FUKUNAGA, K.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T.; SUZUKI, A. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A 263, p. 193-199, 1999.

OKAZAKI, Y.; ITO, Y.; ITO, A ; TATEISHI T. Effect of Alloying Elements on Medical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants. Materials Transactions, v,34, p. 1217-1222, 1993.

OKAZAKI, Y.; ITO, Y. ; TATEISHI, T. Effects of heat treatment on mechanical properties and corrosion fatigue strength in physiological saline solution of new titanium alloys for medical implants. In: INTERNATIONAL SYMPOSIA ON

ADVANCED MATERIALS AND TECHNOLOGY FOR THE 21st CENTURY.
Publicado no Materials Transactions, JIM, v. 37, n. 4, p. 843-849, 1996.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. Materials Science and Engineering A, v. 243, p. 250-256, 1998.

OKAZAKI, Y.; RAO, S.; ITO, Y.; TATEISHI, T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V. Biomaterials, vol.19, n. 13, pp.1197-1215, 1998.

OLIVEIRA, N. T. C. ; BIAGGIO, S. R. ; NASCENTE, P. A. P. ; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. Investigation of passive films grown on biocompatible Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys by XPS. Surface and Interface Analysis, v. 38, n. 4, p. 410-412, 2006.

PYPEN, C. M. J. M.; DESSEIN, K.; HELSEN, J. A.; GOMES, M.; LEENDERS, H.; BRUIJN, J. D. Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium - molybdenum alloy. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v.9, p. 761-765, 1998.

RENGASWAMY, N.S.; RAJAGOPALAN, K.S. Hydrogen embrittlement of steel and other metals, Proceedings of the Interdisciplinary Meeting on Hydrogen in Metals, Bombay, Fevereiro 19-20, 1980.

REYES, L.C.V. Aplicação de um vidro bioativo em tíbias de coelhos. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2000.

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, vol. 27, n. 158, pp. 11-18, 1971.

RÜEDI, T.P.; MURPHY; W.M.; COLTON; C.L., DELL'OGA; A.F.; HOLZ, U.; KELAM, J.F.; OCHSNER, P.E.. AO Principles of Fracture Management, AO Publishing, New York, 2000.

SANCHEZ, D. J.; COLOMINA, M. T.; DOMINGO, J. L. effects of vanadium on activity and learning in rats. *Physiology & Behavior*, v. 63, p. 345-350, 1998.

SCHNEIDER, S.G. Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial, Tese de Doutorado, USP/IPEN, 2001.

SCHNEIDER,V.;OGANOV, V.; LeCLANC, A.; KAKMONOV, A.; TAGGART,L.; BARULIN, A.; HUNTOON, C.; GRIGORIEV, A.; VARONIN, L. Bone and body mass changes during space flight. *Acta Astronautica*,. Vol. 36, nº 8-12, pp. 463-466, 1995.

SCHOROEDER, A.; SUTTER, F.; KREKELER, G. *Implantologia dental*. São Paulo: Panamericana, 1994.

SCHWANKE, C.M.; SCHAEFFER L., Technologies and Principles for Titanium Powder Production by P/M – A review. *Materials Science Forum*, v. 299-300, p 190-199, 1999.

SCHWARTSMANN, C.; TELÖKEN, O.L.M. *Fraturas: princípios e práticas*. Porto Alegre: Artmed Editora, 2003.

SEAGLE, S. R. The state of the USA titanium industry in 1995. *Materials Science and Engineering A*, v. 213, p. 1-7, 1996.

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

SONG, V. ; XU, D. S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. Theoretical study of the effects of alloying elements on the strength and modulus of β -type bio-titanium alloys. *Materials Science Engineering A*, v. 260, p. 231 - 274, 1999.

SPENCER, A.P. *Anatomia humana básica*. Manole. 2.ed. São Paulo, Brasil, 1991.

STEINEMANN, S. Corrosion of surgical implant - in vivo and in vitro test. In: WINTER, G.; LERAY, J.; GROOT, K. Eds. Evaluation of Biomaterials. N. v.: John Wiley and Sons, 1980, p. 1.

TAKESHITA, T.; NAKAYAMA, R. Magnetic properties and microstructure of the NdFeb magnet powder produced by hydrogen treatment. In: 10th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Appl., Kyoto, Japão, 16-19 Maio, 1989, p.551-557.

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

WATKINS, J. Estrutura e função do sistema musculoesquelético. Porto Alegre, Art Med, 2001.

WEINLAENDER, M. Bone growth around dental implants. Dent Clin North Am., vol. 35, n.3, pp. 585-601, 1991.

WEISS, I. ; SEMIATIN, S. L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys - an overview. Materials Science and Engineering A, v. 243, p. 46-65, 1998.

WILLIAMS, D. F. Biocompatibility of clinical implant materials. Florida: Plenum Press, 1981.

WILLIAMS, D. F. Biofuncionalidade and biocompatibilidade. Medical and Dental Materials. New York.-VCH , 1992.

WILLIAMS, D. F. The science and applications of biomaterials. Advances in Materials Technology Monitor, v. 1, n.2, p. 1-10, 1994.

YU, S. Y . ; SCULLY, J. R. Corrosion and passivity of Ti-13Nb-13Zr in comparison to other biomedical implant alloys. Corrosion, v. 53, n.12, p. 965-976, 1997.

ZAVAGLIA, C. A. C. Aplicações de biomateriais em próteses ortopédicas. Campinas, 1993. Tese (Livre Docência) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

ZHENTAO, Y.; LIAN, Z. Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical β type titanium alloy TLM. Materials Science and Engineering A, vol. 438–440, pp. 391–394, 2006.

ZITTER, H. ; PLENK Jr., H. Electrochemical behaviour of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. Journal of Biomedical Materials Research, v. 21, p. 881-896, 1987.

ZITTER , H.; MAURER, K.L.; GARTNER, T. ; WILFING, R. Materials for implants. Berg-und Huttenmnnische Monatshefte, v. 135, n.5, p. 171-181, 1990.