

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

PÉRSIO MOZART PINTO

**Verificação de Procedimentos para Obtenção de
Suportes Porosos para Regeneração Óssea Utilizando
a Liga Ti-13Nb-13Zr**

Lorena
2016

PÉRSIO MOZART PINTO

Verificação de Procedimentos para Obtenção de Suportes
Porosos para Regeneração Óssea Utilizando
a Liga Ti-13Nb-13Zr

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências, na área de concentração: Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena
Julho, 2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

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

Pinto, Pérsio Mozart

Verificação de procedimentos para obtenção de suportes porosos para regeneração óssea utilizando a liga Ti-13Nb-13Zr / Pérsio Mozart Pinto; orientador Durval Rodrigues Junior - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
241 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2016
Orientador: Durval Rodrigues Junior

1. Biomateriais. 2. Scaffolds. 3. Ti-13nb-13zr.
4. Moagem. 5. Agente espaçante. I. Título. II.
Rodrigues Junior, Durval, orient.

Dedico este trabalho aos meus pais Wilson Roberval Pinto e Vera Lúcia Vidal Pinto, aos meus familiares, à minha namorada, aos amigos, aos meus professores e aos colaboradores das instituições pelas quais passei, pois estas pessoas me ensinaram de formas diferentes e fizeram de mim o que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e ao seu filho Jesus Cristo, por sua infinita misericórdia, e pelas inúmeras graças que concederam e pedidos que realizaram para todas as almas deste mundo.

A meus pais Wilson Roberval Pinto e Vera Lúcia Vidal Pinto, por terem me concebido como fruto de seu amor, por terem me ensinado por palavras e gestos, por tudo o que fizeram por mim, e pelo imenso amor que têm por mim.

Aos meus familiares, em especial ao meu irmão Bruno Robson Pinto, à minha prima Arianne Pereira Pinto, ao meu tio e padrinho Wanderlei Aparecido Pinto, ao meu primo e afilhado Lucas Pereira Ricieri Moura, as minhas avós Nadir Silva Pinto e Ana de Souza Vidal, pelo imenso carinho e amor que têm por mim durante a convivência cotidiana, e pelo apoio que têm me dado em tudo o que faço.

À minha namorada Thainá Cristina Vaz Guimarães pelo amor, pelo carinho, pela compreensão, pelo apoio, por tudo o que têm me ensinado por gestos e palavras, e por tudo que têm compartilhado comigo.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr., pela oportunidade de desenvolver o presente trabalho e compartilhar sua experiência comigo, contribuindo muito para a minha formação como mestre e profissional em Engenharia de Materiais.

Ao Dr. José Luiz Minatti (*in memorium*), pelo companheirismo, por todo o conhecimento teórico que me passou, necessário para o desenvolvimento do presente trabalho, e por compartilhar comigo os estudos futuros que desejava realizar, o que me permitiu dar continuidade ao trabalho ao qual ele dedicou uma parte de sua vida.

Ao meu amigo e colega de trabalho Eleazar José Ribeiro, pelo companheirismo, conselhos, ensinamentos e conhecimento compartilhados comigo no dia a dia durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus amigos, Érik Rafael Amaro, José Alberto, Tiago Zequim, Daniel Virgílio, Fernando Henrique, Rodolfo Soldi, Guilherme Monéia, Tales Marongio, e André Rangel por me apoiarem quando meus familiares não puderam, e pelos momentos de alegrias que vivemos juntos.

Aos professores doutores Ana Paula Rosifini Alves Claro e Edson Cocchieri Botelho, por terem me orientado em minhas pesquisas acadêmicas, por meio das quais aprendi muito do que sei na prática do curso de Engenharia de Materiais.

Aos meus amigos e colegas da pós graduação da USP e da UNESP, pelos conhecimentos compartilhados comigo e apoio na parte experimental durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos primeiros alunos de iniciação científica que orientei, Leonardo Antonini e Amanda Akemy Komorizono, pelo apoio que me deram durante minha pesquisa e pela oportunidade de aprimorar minha capacidade de ensinar e dividir conhecimento.

Aos professores que passaram pela minha vida acadêmica, por terem me ensinado a raciocinar, a descobrir o mundo que me cerca, terem despertado em mim a sede do saber e me dado todo o conhecimento o qual me norteou na vida acadêmica.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro em forma de bolsa estudantil, que me permitiu desenvolver este trabalho.

Aos departamentos de Engenharia de Materiais da USP e da UNESP, e ao INPE de cachoeira Paulista, pelo apoio e disponibilização de equipamentos que tornaram possível o desenvolvimento da parte experimental do presente trabalho.

Aos colaboradores das instituições por onde passei, os quais indiretamente me proporcionaram um ambiente harmonioso e também me transmitiram conhecimento.

PINTO, P. M. **Verificação de procedimentos para obtenção de suportes porosos para regeneração óssea utilizando a liga Ti-13Nb-13Zr.** 2016. 241p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal o processamento da liga Ti-13Nb-13Zr (com porcentagens em peso) pela técnica da metalurgia do pó denominada *space-holder*, para se obter *scaffolds* (suportes porosos ou arcabouços) para osseointegração. Assim primeiramente realizou-se moagens da mistura de pós elementares de Ti, Nb e Zr pesados na proporção em peso da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se jarros e esferas de carbeto de tungstênio nos moinhos *Fritsch Pulverisette* e SPEX. Em todas as moagens utilizou-se álcool isopropílico para avaliar e otimizar sua aplicação como agente controlador de processo. Observou-se que o álcool isopropílico foi eficiente como agente controlador de processo, e que a moagem em moinho SPEX por 8 horas foi a que permitiu a obtenção do pó pré-ligado com a composição da liga Ti-13Nb-13Zr em todas as partículas do pó. Os pós produzidos no moinho *Fritsch Pulverisette* foram prensados, e as peças a verde obtidas foram sinterizadas em várias condições de tempo e temperatura. Todas as amostras sinterizadas no presente trabalho foram caracterizadas via MEV+EDS, DRX, FRX, microscopia óptica, metalografia quantitativa, e ensaio de dureza. Observou-se que as peças sinterizadas a 1000°C por uma hora foram as que apresentaram maior porosidade, cerca de 30% na amostra na condição álcool, de tal forma que a dureza desta amostra foi de 981 MPa, não muito inferior à dos materiais sinterizados nas demais condições. O pó moído no moinho SPEX por 8h, e o pó elementar de Nb, foram misturados ao pó de naftaleno (50% em volume da peça final), prensados e sinterizados nas condições menos agressivas de sinterização. Além das caracterizações já citadas, estas amostras também foram caracterizadas pelo método de Arquimedes e picnometria de He, para avaliação da porosidade. Destes estudos observou-se que o naftaleno, com tamanhos de partículas entre 500 µm e 1 mm, gerou de 30 a 50% em volume de porosidade, e permitiu a obtenção de uma estrutura de poros grandes e interconectados, ideais para a aplicação pretendida. Por fim, concluiu-se que é possível obter-se *scaffolds* da liga de Ti-13Nb-13Zr utilizando-se as técnicas desenvolvidas no presente trabalho.

Palavras-chave: Biomateriais. *Scaffolds*. Ti-13Nb-13Zr. Moagem. Agente espaçante.

PINTO, P. M. **Verification of procedure to obtain scaffolds for bone regeneration using the Ti-13Nb-13Zr.** 2016. 241p. Dissertation (Master in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, Brazil, 2016.

ABSTRACT

The present study has, as main goal, the processing of the Ti-13Nb-13Zr alloy (percentages in weight) using the space-holder powder metallurgy technique, to obtain scaffolds for osseointegration. Firstly, elementary powders of Ti, Nb, and Zr weighted to obtain the 74wt.%Ti+13wt.%Nb+13wt.%Zr composition were milled in *Fritsch Pulverisette* and SPEX mills, using grinding media of tungsten carbide. In all millings, isopropyl alcohol was used to evaluate and optimize its application as process controlling agent. It was observed that the isopropyl alcohol was efficient as process controlling agent, and that the milling by 8 hours in a SPEX mill allowed the production of a pre-alloyed powder with the 74wt.%Ti+13wt.%Nb+13wt.%Zr composition in all particles. The powders produced in the *Fritsch Pulverisette* mill were pressed, and the obtained green bodies were sintered in several time and temperature conditions. All the samples sintered in the present work were characterized using SEM-EDX, XRD, XRF, optical microscopy, quantitative metallography, and microhardness test. It was observed that the samples sintered at 1000°C for one hour presented the highest porosity, around 30% for the alcohol condition, presenting a microhardness of 981 MPa, not so distant of the values found for samples sintered using other conditions. The powder milled in the SPEX mill for 8 hours, and the niobium powder, were mixed with naphthalene powder (50% in volume), pressed and sintered using the less aggressive sintering conditions. Besides the characterization techniques already cited, these samples were also characterized by Archimedes test and He picnometry, to evaluate the porosity. From these studies, it could be observed that the naphthalene, with particle size ranging from 500 µm to 1 mm, produced samples with 30 to 50% of porosity in volume, and allowed the formation of a structure of large and interconnected pores. It could be concluded that it is possible to obtain scaffolds of the Ti-13Nb-13Zr alloy using the techniques developed in the present work.

Keywords: Biomaterials. Scaffolds. Ti-13Nb-13Zr. Milling. Space holder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Composição química do tecido ósseo.	27
Figura 2 – Os níveis hierárquicos da estrutura encontrada no osso secundário osteonal.	30
Figura 3 – Diagrama esquemático do tecido duro no corpo humano	33
Figura 4 – Desenho ilustrativo dos diagramas de fases básicos para as ligas de titânio.	50
Figura 5 – Desenho ilustrativo de um diagrama de fases pseudo-binário β -isomorfo, mostrando as regiões nas quais a fase β é estável e metaestável.	51
Figura 6 – Desenho ilustrativo de um diagrama de fases pseudo-binário Ti-Nb para 13% em peso de Zr.	53
Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando a sequencia individual das etapas de processamento requeridos na técnica de metalurgia do pó <i>space holder</i>	60
Figura 8 – Figura ilustrativa (a) do moinho SPEX 8000, e (b) do conjunto composto pelo jarro e esferas de moagem de carbeto de tungstênio, tampa e vedação.	69
Figura 9 – Figura ilustrativa (a) do moinho de bolas <i>Fritsch Pulverisette P-5</i> com quatro estações, e (b) de um desenho esquemático descrevendo a movimentação das esferas dentro do moinho.	71
Figura 10 – Modelo de sinterização para duas partículas esféricas.	88
Figura 11 – Representação esquemática da superfície curvada de uma partícula esférica.	89
Figura 12 – Representação esquemática da ligação entre duas partículas sinterizadas.	90
Figura 13 – Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida.	91
Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas para obtenção de scaffolds.	97
Figura 15 – Imagem ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura da marca LEO modelo LEO 1450 VP, do DEMAR-EEL-USP.	100
Figura 16 – Imagem ilustrativa do difratômetro Empyrean da marca PANalytical, do DEMAR-EEL-USP.	100
Figura 17 – Imagem ilustrativa do equipamento Axios MAX, da marca PANalytical, do DEMAR-EEL-USP.	100
Figura 18 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo.	103
Figura 19 – Sistema de secagem utilizado para separar o álcool isopropílico do pó moído.	105
Figura 20 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da obtenção de <i>scaffolds</i> da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade.	108
Figura 21 – Figura ilustrativa representando a matriz e os punções utilizados na etapa de prensagem.	112
Figura 22 – Figura ilustrativa da prensa hidráulica MA 098/C, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo	112
Figura 23 – Figura ilustrando as amostras C10H83005 e MA8hC10H83002 em (a) antes da etapa de sinterização e em (b) após a etapa de sinterização.	114
Figura 24 – Difratogramas de raios X dos pós elementares de (a) titânio, (b) nióbio e (c) zircônio como recebidos.	120

Figura 25 – Micrografias dos pós elementares obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.....	122
Figura 26 – Figuras do pó elementar de titânio obtidas em MEV, com aumento de 3000x.....	123
Figura 27 – Figuras do pó elementar de nióbio obtidas em MEV, com aumento de 3000X.....	125
Figura 28 – Figuras do pó elementar de zircônio obtidas em MEV, com aumento de 3000x.....	128
Figura 29 – Micrografias dos pós elementares obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.....	131
Figura 30 – Gráficos de distribuição do tamanho de partícula dos pós de titânio, nióbio e zircônio, obtidos por meio da medição do diâmetro de <i>Feret</i> médio das partículas e do analisador de partículas MALVERN.....	132
Figura 31 – Difractogramas dos pós moídos com álcool por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas.	139
Figura 32 – Micrografias das amostras moídas com álcool em moinho SPEX por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e com aumento de 500X.	141
Figura 33 – Micrografias das amostras moídas com álcool em moinho SPEX por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e com aumento de 3000X.	142
Figura 34 – Figuras da amostra MA1h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.....	144
Figura 35 – Figuras da amostra MA2h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.....	146
Figura 36 – Figuras da amostra MA4h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.....	150
Figura 37 – Figuras da amostra MA8h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.....	154
Figura 38 – Difractogramas de raios X das amostras obtidas por meio do pó precursor (a) controle e (b) moído com álcool por 8h, ambos misturados com naftaleno por 30 minutos, e sinterizados a 1000°C por 1h.....	160
Figura 39 – Micrografia da amostra CC10H83005 sinterizada a 1000°C por uma hora, obtida com o MEV HITACHI 3000, no modo COMPO e com aumento de 1000X.	162
Figura 40 – Micrografias da amostra CC10H83005 obtidas em MEV com aumento de 3000X.	163
Figura 41 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002 sinterizada a 1000°C por uma hora, obtida em MEV HITACHI 3000, no modo COMPO e com aumento de 1000X.	166
Figura 42 – Micrografias da amostra MA8hC10H8302, obtidas em MEV com aumento de 3000X	167
Figura 43 – Montagem de micrografias da amostra CC10H83005, com ampliação de 40X.	172
Figura 44 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 80X.....	172
Figura 45 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 100X.....	172
Figura 46 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 100X.....	172
Figura 47 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 80X.....	172

Figura 48 – Micrografias da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 300X.	173
Figura 49 – Micrografias das partículas de naftaleno, obtida no microscópio Leica DM 4000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 50X.	173
Figura 50 – Montagem de micrografias da amostra MA8hC10H83002, com ampliação de 40X.	174
Figura 51 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 250X.	174
Figura 52 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 150X.	174
Figura 53 – micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 150X.	174
Figura 54 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 250X.	174
Figura 55 – Micrografia obtida em microscópio ótico com ampliação de 200X, das amostras (a) CC10H83005 e (b) MA8hC10H83005, sinterizadas a 1000°C por uma hora.	176
Figura 56 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X.	193
Figura 57 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após recortar-se o retângulo com as informações da imagem.	193
Figura 58 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após o comando <i>threshold</i>	193
Figura 59 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após o comando <i>watershed</i>	193
Figura 60 – Imagem ilustrativa das áreas nas quais foram realizadas as medidas utilizando-se o comando <i>Analyze particles</i>	194
Figura 61 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da utilização do álcool isopropílico como agente controlador de processo na moagem.	196
Figura 62 – Distribuição de tamanhos de grãos do pó moído com álcool por 4h, em moinho <i>Fritsch Pulverisette</i> , após classificação granulométrica por meio de jogos de peneira.	198
Figura 63 – Micrografia obtida em MEV com detector de elétrons secundários, da amostra de pó moído com álcool isopropílico por 4h, em moinho em moinho <i>Fritsch Pulverisette</i>	201
Figura 64 – Difrátogramas de raios X dos pós (a) controle e (b) moído com álcool após sinterização no patamar de 1000°C por 4h.	202
Figura 65 – Micrografias das amostras (a) na condição “controle” e (b) na condição “álcool” sinterizadas à 1000°C por 4 horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 1000X.	203
Figura 66 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da avaliação das condições de sinterização.	205
Figura 67 – Difrátogramas das amostras nas condições controle e álcool, sinterizadas a: (a) 1000°C por 1h, (b) 1000°C por 4h, (c) 1200°C por 1h e (d) 1200°C por 4h.	208

Figura 68 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 1000X.	210
Figura 69 – Micrografias das amostras (a) na condição “controle” e (b) na condição “álcool” sinterizadas a 1000°C por quatro horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 5000X.	211
Figura 70 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool”, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.	211
Figura 71 – Comportamento (a) da porosidade e (b) da dureza em função do tempo de sinterização, para as amostras na condição controle e na condição moída com álcool, sinterizadas a 1000°C e a 1200°C.	214
Figura 72 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas a 1000°C, obtidas em microscópio ótico com ampliação de 200X.	219
Figura 73 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas a 1200°C, obtidas em microscópio ótico com ampliação de 200X.	220
Figura 74 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade.	223
Figura 75 – Figura ilustrativa das peças de nióbio sinterizadas.	225
Figura 76 – Difratoograma das amostras de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h, sinterizadas a 1646°C por uma hora.	230
Figura 77 – Montagem de micrografias da amostra de nióbio puro sinterizada, com ampliação de 40X.	230
Figura 78 – Montagem de micrografias da amostra NbC10H81h sinterizada, com ampliação de 40X.	231
Figura 79 – Micrografia da amostra NbC10H81h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.	231
Figura 80 – Micrografia da amostra NbC10H81h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.	231
Figura 81 – Montagem de micrografias da amostra NbC10H83h sinterizada, com ampliação de 40X.	233
Figura 82 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.	233
Figura 83 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 300X.	233
Figura 84 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 400X.	233
Figura 85 – Micrografias das amostras de (a) nióbio pruro, (b) NbC10H81h e (c) NbC10H83h, obtidas no MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 1000X.	234

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades mecânicas do osso cortical e trabecular humano.	32
Quadro 2 – Classificação de materiais baseada em suas interações com organismos vivos.	36
Quadro 3 – Escala de tempo de exposição dos tecidos hospedeiros aos materiais.	42
Quadro 4 – Metais mais comumente utilizados na confecção de implantes.	43
Quadro 5 – Cerâmicas mais comumente utilizadas como biomateriais.	43
Quadro 6 – Polímeros sintéticos e naturais comumente utilizados como biomateriais.	44
Quadro 7 – Propriedades mecânicas características de vários biomateriais metálicos. As ligas estão representadas com porcentagens em peso.	48
Quadro 8 – Comparação entre os vários métodos convencionais de fabricação de scaffolds metálicos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 26 (b), para a amostra de pó de titânio como recebido.	124
Tabela 2 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 27 (a), para a amostra de pó de nióbio como recebido.....	126
Tabela 3 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 28 (b), para a amostra de pó de zircônio como recebido.	129
Tabela 4 – Resultados da análise dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio por fluorescência de raios X, expressos em percentual em massa de elementos, normalizados a 100%.....	129
Tabela 5 – Resultados da análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio.	133
Tabela 6 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 34 (b), para a amostra de pó MA1h.....	145
Tabela 7 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 35 (b), para a amostra de pó MA2h.....	148
Tabela 8 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 36 (b), para a amostra de pó MA4h.....	151
Tabela 9 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 37 (b), para a amostra de pó MA8h.....	156
Tabela 10 – Resultados da análise de FRX das amostras MA1h e MA2h.....	157
Tabela 11 – Resultados da análise de FRX das amostras MA4h e MA8h.....	157
Tabela 12 – Resultados dos espectros EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 40 (b), para a amostra CC10H83005.....	164
Tabela 13 – Resultados dos espectros EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 42 (b), para a amostra MA8hC10H83002.....	168
Tabela 14 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 42 (b), para a amostra MA8hC10H83002.	169
Tabela 15 – Dados utilizados para cálculos a partir das medidas geométricas das amostras CC10h83005 e MA8hC10H83002.	177
Tabela 16 – Resultados do ensaio de Arquimedes das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002.....	177
Tabela 17 – Resultados do ensaio de picnometria de hélio das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002.....	177
Tabela 18 – Resultados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002, realizados em 15 micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X, com apoio do <i>software ImageJ</i>	178
Tabela 19 – Comparação entre os resultados da amostra CC10h83005.	180
Tabela 20 – Comparação entre os resultados da amostra MA8hC10H83002.	180
Tabela 21 – Resultados de dureza Vickers (HV) média medida com 200gf/30s das amostras sinterizadas CC10H83005 e MA8hC10H83002.....	182
Tabela 22 – Resultados dos cálculos de fração em área média de porosidade em micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X.	214
Tabela 23 – Resultados de dureza Vickers média a 200gf/30s das amostras controle e álcool, sinterizadas a 1000°C e a 1200°C.	215
Tabela 24 – Dados utilizados para cálculos a partir das medidas geométricas das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h.....	235

Tabela 25 – Resultados do ensaio de Arquimedes das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h.	236
Tabela 26 – Resultados do ensaio de Picnometria de Hélio das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10h81h e NbC10H83h.....	236
Tabela 27 – Resultados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h, realizados em 15 micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X, com apoio do <i>software ImageJ</i>	237
Tabela 28 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de nióbio puro.	238
Tabela 29 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de NbC10H81h.	238
Tabela 30 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de NbC10H83h.	239

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	Símbolo químico do alumínio
ACP	Agente controlador de processo
Be	Símbolo químico do berílio
BSD	<i>Backscattered electron detector</i> (detector de elétrons retroespalhados)
C	Símbolo químico do carbono
Ca	Símbolo químico do cálcio
ccc	Cúbica de corpo centrado
CC10H83005	Amostra obtida a partir do pó na condição “Controle”, que é uma mistura dos pós de titânio, nióbio e zircônio pesados de forma a se obter a proporção em peso da liga Ti-13Nb-13Zr, misturado como de naftaleno (C10H8), com tamanho de partícula entre 500µm a 1mm, por 30 minutos, sendo a quinta tentativa. Esta amostra foi sinterizada no patamar de 1000°C por uma hora.
Co	Símbolo químico do cobalto
Cr	Símbolo químico do cromo
D	Massa a seco do material sinterizado, medida no ensaio de Arquimedes
$d_{C_{10}H_8}$	Densidade do naftaleno, igual a 1,085 g/cm ³
DDF	<i>Direct drop formation mechanism</i> (formação direto da gota)
d_{Nb}	Densidade teórica do nióbio, igual a 8,58 g/cm ³
DRX	Difratometria de raios X
d_{Ti}	Densidade do titânio, igual a de 4,51 g/cm ³
$d_{Ti-13Nb-13Zr}$	Densidade teórica da liga Ti-13Nb-13Zr, igual a 5,02 g/cm ³
d_{Zr}	Densidade teórica do zircônio, igual a 6,52 g/cm ³
EDS	<i>Energy dispersive spectrometry</i> (espectroscopia de energia dispersiva de raios X)
FAST	<i>Field assisted consolidation technique</i> (técnica de consolidação assistida por campo)
FD	<i>Film desintegration mechanism</i> (mecanismo de desintegração de filme)
Fe	Símbolo químico do ferro
FRX	Ensaio de Fluorescência de raios X
HA	Hidroxiapatita
Hc	Hexagonal compacta
He	Símbolo químico do hélio
Hf	Símbolo químico do háfnio
INCO	Laboratório internacional de níquel
IR	Poliisopreno
LD	<i>Ligament desintegration mechanism</i> (mecanismo de desintegração de ligamento)
MA	<i>Mechanical alloying</i> (formação de liga por conformação mecânica)
MA1h	Mistura de pós de Ti, Nb, e Zr, pesados para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, moída em moinho

	SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como ACP, por uma hora.
MA2h	Mistura de pós de Ti, Nb, e Zr, pesados para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, moída em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como ACP, por duas horas.
MA4h	Mistura de pós de Ti, Nb, e Zr, pesados para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, moída em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como ACP, por quatro horas.
MA8h	Mistura de pós de Ti, Nb, e Zr, pesados para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, moída em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como ACP, por oito horas.
MA8hC10H83002	Amostra obtida a partir do pó MA8h, misturado como de naftaleno (C10H8), com tamanho de partícula entre 500µm a 1mm, por 30 minutos, sendo a quinta tentativa. Esta amostra foi sinterizada no patamar de 1000°C por uma hora.
MAE	Moagem de Alta Energia de esferas
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Mg	Símbolo químico do magnésio
MgCl ₂	Bicloreto de magnésio
MM	<i>Mechanical milling</i> (moagem mecânica)
Mn	Símbolo químico do manganês
Mo	Símbolo químico molibidênio
N	Símbolo químico do nitrogênio
N ₂	Símbolo químico da molécula de nitrogênio
Na	Símbolo químico do sódio
Nb	Símbolo químico do nióbio
NbC10H81h	Amostra obtida por meio de pó de Nb misturado com naftaleno (C10H8), com tamanho de partícula entre 355 µm e 500 µm, por uma hora. Esta amostra foi sinterizada no patamar de 1646°C por uma hora.
NbC10H83h	Amostra obtida por meio de pó de Nb misturado com naftaleno (C10H8), com tamanho de partícula entre 355 µm e 500 µm, por uma hora. Esta amostra foi sinterizada no patamar de 1646°C por três horas.
Ne	Símbolo químico do néon
Ni	Símbolo químico do níquel
O	Símbolo químico do oxigênio
O ₂	Símbolo químico da molécula de oxigênio
PCA	<i>Process control agent</i> (agente controlador de processo)
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PDMS	Polidimetilsiloxano
PET	Politereftalato de etileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PEG	Polietilenoglicol
PHEMA	Poli-2-hidroxi-etil metacrilato
PTFE	Politetrafluoretileno

PLGA	Poli(ácido láctico)-co-(ácido glicólico)
PCL	Poli-ε-caprolactona
PVC	Policloreto de vinila
<i>Scaffold</i>	Suporte poroso ou arcabouço
SE	<i>Secondary electrons detector</i> (detector de elétrons secundários)
SHS	<i>Self propagating high temperature synthesis</i> (síntese de auto propagação a altas temperaturas)
Sn	Símbolo químico do estanho
<i>Space holder</i>	Agente espaçante
SPEX	Moinho da marca SPEX, modelo 8000M
SPS	<i>Spark plasma sintering</i> (sinterização por plasma)
<i>Stress shielding</i>	Isolamento mecânico ou blindagem mecânica
T	densidade aparente
Ta	Símbolo químico do tântalo
Th	Símbolo químico do tório
Ti	Símbolo químico do titânio
TiCl ₄	Tetracloro de titânio
TiH ₂	Hidreto de titânio
UHMWPE	<i>Ultra high molecular weight polyethylene</i> (polietileno de alto peso molecular)
U	Símbolo químico do urânio
V	Símbolo químico do vanádio
%V _{C₁₀H₈}	Fração volumétrica de naftaleno
V _f	Volume fechado do sinterizado
V _s	Fração volumétrica de fase sólida no sinterizado
V _p	Fração volumétrica de porosidade no sinterizados
W	Símbolo químico do tungstênio. Apenas nos ensaios de Arquimedes significa a massa do sinterizado saturada.
Y	Ítrio
Zr	Zircônio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVO	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 O Osso	27
3.2 Biomateriais	33
3.2.1 O que é um biomaterial.....	33
3.2.2 Propriedades requeridas para um biomaterial.....	34
3.2.2.1 Biocompatibilidade	35
3.2.2.2 Desenvolvimento de estruturas hierárquicas	36
3.2.2.3 Osseointegração	38
3.2.2.4 Propriedades mecânicas requeridas para implantes.....	39
3.2.3 Materiais utilizados como biomateriais	41
3.3 Ligas de titânio.....	45
3.4 <i>Scaffolds</i>	53
3.5 Metalurgia do pó.....	61
3.5.1 Formas de obtenção de pós metálicos.....	62
3.5.2 Moagem de alta energia	67
3.5.2.1 Matéria prima.....	67
3.5.2.2 Tipos de moinhos.....	68
3.5.2.2.1 Moinho SPEX.....	69
3.5.2.2.2 Moinho de bolas <i>Fritsch Pulverisette</i>	70
3.5.2.3 Variáveis do processo de moagem de alta energia	71
3.5.2.4 Mecanismo de formação de liga por moagem	75
3.5.2.5 Contaminação do pó	77
3.5.3 Compactação.....	79
3.5.3.1 Fenômeno da compactação.....	81
3.5.3.2 Influência do material e das características do pó na prensagem	83
3.5.4 Sinterização.....	85
3.5.4.1 Teoria da sinterização	87
3.5.4.2 Efeitos da compactação na sinterização.....	92
3.5.4.3 Atmosfera de sinterização.....	93
4 MATERIAIS E MÉTODOS	97
4.1 Caracterização dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio	99
4.2 Moagem de alta energia em moinho Spex utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo.	102
4.3 Obtenção de <i>scaffolds</i> da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade	105
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
5.1 Resultados da caracterização dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio	119
5.2 Resultados da avaliação da moagem com álcool como agente controlador de processo em moinho SPEX.....	135
5.3 Resultados da avaliação do estudo da obtenção de <i>scaffolds</i> utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade	159
6 CONCLUSÕES	183
REFERÊNCIAS	187

APÊNDICE A –	Descrição de procedimentos para cálculo do diâmetro de <i>Feret</i> médio utilizando-se o programa <i>ImageJ</i>	192
APÊNDICE B –	Avaliação da moagem com álcool como agente controlador de processo.....	195
APÊNDICE C –	Avaliação das condições de sinterização	204
APÊNDICE D –	Utilização do naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade	221

1 INTRODUÇÃO

A engenharia de tecido é uma das áreas do conhecimento em desenvolvimento, que trouxe melhorias na qualidade de vida dos seres humanos e, portanto, aumentou sua longevidade. Ela tem como objetivo, regenerar ou sintetizar tecidos e órgãos, do corpo humano (BOTTINO, 2005). Dentro desta área do conhecimento encontra-se a engenharia de tecido ósseo, a qual tem como objetivo reparar defeitos no osso, difíceis de serem reparados por outras técnicas clínicas (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Na engenharia de tecido ósseo, o osso geralmente é reparado utilizando-se uma estrutura em três dimensões, seja ela uma estrutura porosa sintética, denominada de suporte poroso ou arcabouço (*scaffold*), ou um enxerto ósseo, retirado do próprio paciente ou de outro corpo (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; BOTTINO, 2005). Portanto pode-se dizer que a engenharia de tecido ósseo é uma área multidisciplinar que envolve princípios biomecânicos, da biologia celular, da biologia molecular, e da ciência e engenharia de materiais (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Um *scaffold* desenvolvido para recuperação do osso deve ser fácil de ser fabricado com alta distribuição, tamanho e densidades de poros. Estes poros devem ser interconectados e em quantidade suficiente para fornecimento e migração de células, deposição da matriz celular, vascularização e transporte de massa e de nutrientes do meio corpóreo para as células, ou vice-versa (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009). Fisiologicamente, pesquisas têm mostrado que um tamanho de poro ótimo, para permitir o crescimento de osso no interior dos *scaffolds*, encontra-se entre 100 e 500 μm , sendo que a comunidade científica ainda não chegou a um consenso sobre os valores ideais (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; BOTTINO, 2005; KIM et al., 2013). O *scaffold* também não pode se deformar durante a aplicação, e deve apresentar um estreito espectro de distribuição dos parâmetros estruturais ao longo de todo o volume do *scaffold*, ou seja, as propriedades devem variar pouco (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Para a confecção de *scaffolds* para recuperação do osso, basicamente os materiais cerâmicos e metálicos são os mais indicados. Os materiais cerâmicos possuem similaridade química com o osso natural, elevada resistência à abrasão, módulo de elasticidade e resistência à compressão. Adicionalmente, as cerâmicas são duras, osseocondutoras e biocompatíveis. Todas as propriedades citadas tornariam as cerâmicas os materiais ideais

para a aplicação desejada, porém elas são frágeis, com ausência de ductilidade, e suscetíveis à fratura. Estas desvantagens são um risco na recuperação das funções estruturais do osso, caso se decidisse utilizá-las na confecção de *scaffolds*. Além do mais, se um material falhar durante sua aplicação como biomaterial, todo o tratamento médico é perdido, sendo necessária uma nova cirurgia, a qual sempre traz desconforto ao paciente. Por isso, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com materiais metálicos para confecção de *scaffolds* (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; BAUER et al., 2012).

Dentro da classe dos materiais metálicos, os metais mais utilizados como biomateriais são os aços inoxidáveis, principalmente o 316L, as ligas de cobalto-cromo, e o titânio e suas ligas. Dentre esses materiais, as ligas de titânio são as que apresentam propriedades manipuláveis, maior biocompatibilidade e, principalmente, menor módulo de elasticidade que os demais. As ligas de titânio apresentam módulo de elasticidade entre 55 e 110 GPa, enquanto que o aço inoxidável 316L tem módulo de elasticidade entre 190 e 210 GPa, e as ligas de cobalto-cromo possuem módulo de elasticidade entre 210 e 240 GPa. Um módulo de elasticidade próximo ao do osso, entre 0,1 e 30 GPa, ajuda a reduzir os problemas de incompatibilidade mecânica, os quais podem levar à reabsorção ou fratura do tecido ósseo (BAUER et al., 2012; BOTTINO, 2005; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Também deve ser observado que o níquel, o cromo, o alumínio e o vanádio são elementos que têm apresentado interações não desejáveis com os tecidos vivos, sendo considerados citotóxicos. Dentre estes elementos, o níquel e o cromo estão presentes nas ligas de aços inoxidáveis, o cobalto e o cromo estão presentes nas ligas de cobalto-cromo, o níquel está presente nas ligas de titânio-níquel, e o alumínio e o vanádio estão presentes nas ligas de Ti-Al-V. Como estas ligas possuem elementos químicos que são considerados citotóxicos, e são os materiais metálicos comercialmente mais utilizados, existe grande motivação na busca por novos materiais metálicos, com a utilização de elementos que não sejam citotóxicos.

Adicionalmente estes novos metais devem também possuir módulo de elasticidade compatível com o do osso. Dentre os novos materiais metálicos que vêm sendo desenvolvidos, as ligas de titânio apresentam elevada resistência mecânica, baixa densidade, elevada resistência mecânica específica, elevada resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, boa osseointegração, e são completamente inertes ao ambiente corpóreo. Portanto, a combinação destas propriedades tem feito com que as ligas de titânio

sejam escolhidas para substituição de ossos que tenham perdido suas funções (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Estudos têm mostrado que os elementos de liga Nb, Zr, Mo, e Ta são os mais adequados para serem adicionados ao titânio, os quais permitem a redução do módulo de elasticidade, pois estabilizam a estrutura cúbica de corpo centrado do Ti (fase β), sem comprometer sua resistência mecânica. Outro fato interessante a ser notado é que estes elementos caem na categoria de elementos não tóxicos, o que os torna mais adequados para aplicação como biomateriais (GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Portanto, como esse trabalho visa o desenvolvimento de um processamento que se ajuste às propriedades requeridas para auxiliar na recuperação de defeitos do osso, decidiu-se utilizar ligas de titânio para esta finalidade, mais especificamente a liga Ti-13Nb-13Zr (porcentagens em peso), devido ao que foi exposto anteriormente e ao grande conhecimento acumulado sobre esta liga pelos Grupos de Pesquisa da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo trabalhando com biomateriais (SCHNEIDER; NUNES; ROGERO, 2000; SCHNEIDER; SCHNEIDER; SILVA, 2007; YOSHIMOTO et al., 2010). Porém, como o módulo de elasticidade da liga Ti-13Nb-13Zr apresenta-se entre 64 e 83 GPa, acima do módulo de elasticidade do tecido ósseo, decidiu-se desenvolver esta liga com estrutura porosa, conhecida como *scaffold*, visando melhorar a adequação desta liga para recuperação do tecido ósseo.

Existem várias técnicas de fabricação de *scaffolds*, porém a que permite melhor controle da porosidade, estrutura e distribuição de poros, com bom controle dimensional, e que permite, caso seja necessário, usinagem da peça, é a técnica de *space holder* (KIM et al., 2013). Esta é uma técnica de processamento da metalurgia do pó em que mistura-se um reagente no pó a ser conformado para dar origem a uma peça a verde. Durante ou após a sinterização este reagente se decompõe, deixando em seu lugar uma determinada porosidade que será característica do material final.

Assim, no presente trabalho será estudada a técnica de *space holder* para obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr, com obtenção do pó desta liga por moagem de alta energia. Esta técnica permite melhor homogeneização da distribuição de elementos de liga, além de imprimir muita energia ao pó, auxiliando a manter uma alta porosidade nas etapas subsequentes, além de aumentar a força motriz para a sinterização, reduzindo assim o tempo e a temperatura de sinterização.

2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver uma nova rota de processamento para a liga Ti-13Nb-13Zr, por meio da técnica de metalurgia do pó, utilizando-se a moagem de alta energia e *space-holders*. Utilizando-se esta técnica espera-se que se obtenha *scaffolds*, para auxiliar na recuperação de defeitos em ossos. Após processamento por essa nova rota, foi realizada caracterização microestrutural e composicional dos materiais produzidos, visando avaliar a viabilidade de aplicá-los como biomateriais.

Para a aplicação da técnica de *space-holder* é necessário obter-se a liga de Ti-13Nb-13Zr na forma de pó. Por isso, outro objetivo deste trabalho é obter essa liga por meio da moagem de alta energia, utilizando-se um novo agente controlador de processo, que não contamine a peça ao passar pela etapa de sinterização. A técnica de moagem de alta energia permite obter pós com boa homogeneidade na distribuição dos elementos de liga. Após a obtenção do pó, este será caracterizado, para avaliar-se as prováveis impurezas que poderão ser incluídas no material pela técnica, além de verificar a influência da técnica no comportamento do pó durante a etapa de sinterização.

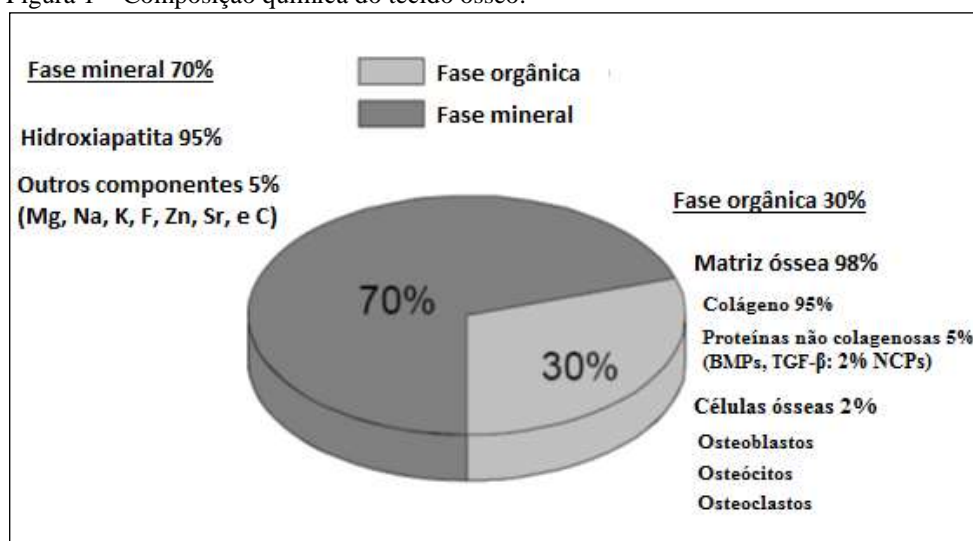
Por fim, para se obter os *scaffolds* objetivou-se buscar um material adequado para ser utilizado como *space-holder*, procurando-se controlar a porosidade quanto à forma e tamanhos dos poros, buscando ainda manter um alto grau de interconectividade entre os mesmos. Adicionalmente, foi realizado um estudo para avaliar as condições de sinterização, uma vez que é nesta etapa que as propriedades e características do material serão efetivamente desenvolvidas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Osso

O osso do ponto de vista da engenharia de materiais é um material compósito natural, o qual contém em porcentagem em peso por volta de 40 a 60% da fase mineral, 20 a 30% da fase orgânica, e 10 a 20% de água (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; OLSZTA et al., 2007). Apesar de a água estar presente em menor quantidade, ela contribui para a tenacidade do compósito, pois atua como um plastificante (OLSZTA et al., 2007). Se a fração de água for incluída na fase orgânica, a composição do osso pode ser simplificada como representada na Figura 1.

Figura 1 – Composição química do tecido ósseo.



Fonte: (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

A fase orgânica do osso é composta por 98% de matriz óssea e 2% de células ósseas (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; ANDRADE et al., 2007; OLSZTA et al., 2007). Por sua vez a matriz óssea é composta por 95% de proteína colágeno Tipo I e 5% de proteínas não-colágenas (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; ANDRADE et al., 2007; OLSZTA et al., 2007). As proteínas não-colágenas possuem diferentes funções na regulação da mineralização óssea e nas interações de ligação entre célula-matriz com proteínas

estruturais. Menos de 1% das proteínas não-colágenas contém fatores de crescimento influenciando as células (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009). Portanto, as proteínas não-colágenas não contribuem muito para as propriedades mecânicas, porém são importantes na formação da estrutura óssea (OLSZTA et al., 2007).

O componente celular do osso é composto pelos pré-osteoblastos, osteoblastos, osteócitos e osteoclastos (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; ANDRADE et al., 2007). Os pré-osteoblastos são células derivadas de células mesenquimais indiferenciadas, presentes em todas as superfícies ósseas não reabsorvidas (periósteo e endósteo), e possuem a função de se diferenciarem em osteoblastos (ANDRADE et al., 2007).

Já os osteoblastos, originados pelos pré-osteoblastos, são responsáveis pela síntese dos componentes da matriz orgânica e pelo controle da mineralização da mesma, sendo eles os responsáveis pela formação do osso. Eles se localizam na superfície óssea, promovendo a deposição da matriz. Devido ao fato de os osteoblastos serem células completamente diferenciadas, eles apresentam capacidade de migração e proliferação (ANDRADE et al., 2007).

Os osteoblastos podem se diferenciar em dois tipos de células: células ósseas de recobrimento e osteócitos. As células ósseas de recobrimento são alongadas, recobrem a superfície do tecido ósseo e não apresentam atividade de síntese. Já os osteócitos possuem forma estrelada e estão aprisionados dentro da matriz óssea mineralizada, juntamente com fluido ósseo, fibrilas colágenas não mineralizadas e proteoglicanos. Eles apresentam prolongamentos citoplasmáticos os quais tem a função de irrigar os osteoblastos, assim como de mobilizar cálcio e outros íons da matriz óssea e transportá-los por meio de canículos para os osteoblastos (ANDRADE et al., 2007).

Os osteócitos se organizam como sincício, no qual a membrana celular engloba vários núcleos e é resultado da fusão de diversas células, o que promove uma ampla área de contato entre a parte celular e a não celular do osso. Tal arranjo permite que os osteócitos participem na regulação da homeostasia do cálcio sanguíneo, e detectem a carga mecânica aplicada na estrutura óssea, podendo ainda transmitir essa informação para as outras células dentro do osso (ANDRADE et al., 2007).

Já os osteoclastos são células originadas de monócitos hematopoiéticos e macrófagos, sendo multinucleadas e contendo alta concentração de mitocôndrias. A função dos osteoclastos é reabsorver a matriz óssea. (ANDRADE et al., 2007).

A fase mineral do osso é composta por um fosfato de cálcio conhecido como Hidroxiapatita (HA). A hidroxiapatita possui sua estrutura química representada pela

fórmula $\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6[\text{OH}]_2$ e está presente na forma de pequenos cristais com dimensões aproximadas de $2 \times 2 \times 40 \text{ nm}^3$. Estes cristais passam por mudanças de composição com o tempo, de tal forma que suas funções biológicas dependem da quantidade e idade dos mesmos (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

A fase mineral do osso desempenha duas funções essenciais, atuar como reservatório de íons e dar suporte estrutural ao osso, conferindo ao mesmo sua resistência e rigidez. Em outras palavras, a fase orgânica confere ao osso sua flexibilidade e a fase mineral suas propriedades mecânicas (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

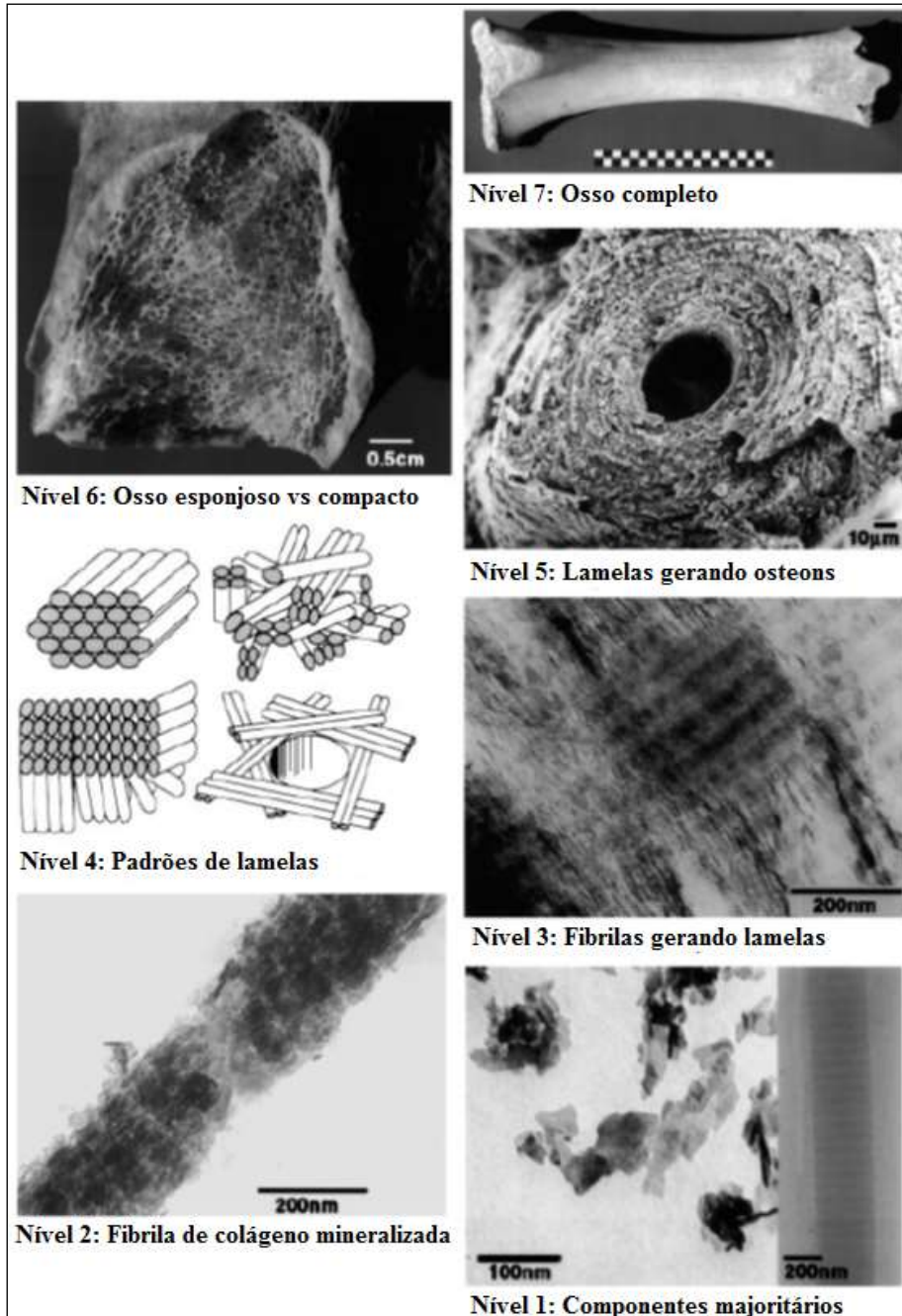
Para se entender as propriedades excepcionais do osso, é necessário entender o nível mais básico de sua organização estrutural, composto pelos cristais ordenados nanoestruturados de HA embebidos em uma matriz colagenosa (OLSZTA et al., 2007). Este nível estrutural é criado pela mineralização intrafibrilar de cristais de HA, na forma de plaquetas, de tamanho nanométrico e uniaxialmente orientados, no interior de fibrilas de colágeno. É este nível estrutural básico e a íntima relação entre a matriz colágena fibrilar e os cristais de HA, que concedem ao osso suas propriedades mecânicas marcantes e capacidade de remodelamento (OLSZTA et al., 2007; WEINER; WAGNER, 1998). Portanto, esta arquitetura nanoestruturada que é a essência do osso, tanto em termos de propriedades mecânicas quanto de bioreabsorção (OLSZTA et al., 2007).

Considerando-se a arquitetura nanoestruturada básica descrita acima, podemos dividir a estrutura do osso hierarquicamente em sete níveis, como ilustrado na Figura 2. O menor nível é composto pelas plaquetas nanoscópicas de HA, as quais se encontram orientadas e alinhadas dentro de fibrilas de colágeno. Estas, por sua vez, estão organizadas em camadas paralelas dentro das lamelas. As lamelas estão organizadas concêntricamente em volta dos vasos sanguíneos para formar os osteons. Por fim, ou os osteons estão cada um densamente empacotado dentro do osso compacto ou dão origem à rede trabecular do osso microporoso. Este é conhecido como osso esponjoso ou trabecular (OLSZTA et al., 2007; WEINER; WAGNER, 1998).

Da perspectiva da ciência dos materiais, a natureza interpenetrante das fases orgânica e mineral torna difícil a classificação do osso em um tipo específico de compósito. Exemplificando, a alta concentração da fase mineral a qual reveste (encapsula) as fibrilas de colágeno sugere que o osso seja classificado como um compósito de matriz cerâmica reforçado com fibra polimérica. Por outro lado um exame ultraestrutural do osso desproteínado revela cristais individuais de HA na faixa de 25–50-nm, sugerindo, portanto,

que o osso seja classificado como um compósito de matriz polimérica com reforço nanoparticulado (OLSZTA et al., 2007).

Figura 2 – Os níveis hierárquicos da estrutura encontrada no osso secundário osteonal.



Fonte: (WEINER; WAGNER, 1998).

O esqueleto humano pode ser dividido em dois tipos de osso: o osso compacto e o trabecular. Apesar de ambos os tipos de osso serem compostos pelas mesmas fases, sendo elas a mineral e a orgânica, cada um deles possui uma concentração particular destas fases,

devido à organização estrutural característica de cada um. Estas diferenças de composição química e organização estrutural levam a uma diferença de porosidade e de densidade entre ambos os tipos de ossos. Além do mais, a combinação dos ossos compacto e trabecular variam de acordo com a região do esqueleto, e é dependente da carga mecânica aplicada nos ossos. Entretanto, ambos os tipos de ossos apresentam comportamento mecânico dependente do tempo, do estado nutricional do paciente, se o mesmo faz atividades físicas (carregamento mecânico), se ele possui doenças relacionadas aos ossos, e de outros fatores, assim como susceptibilidade de dano durante aplicação de cargas cíclicas (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Apesar das múltiplas funções que os ossos possuem no corpo, suas funções biomecânicas são mais afetadas por ferimentos. Isto ocorre, pois os ossos não feridos podem compensar as funções metabólicas do osso ferido, porém se um osso está quebrado ou ferido ele não poderá suportar as cargas que ele deveria, e o corpo fica deficiente (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

As propriedades mecânicas do osso compacto podem ser medidas pelas técnicas tradicionais de ensaios mecânicos como compressão uniaxial ou ensaio de tração, ou flexão em três ou quatro pontos. Este tipo de osso apresenta um alto grau de anisotropia e valores de propriedades mecânicas diferentes dependendo da espécie animal, da sua localização dentro do corpo, das condições de teste, da sua idade e de seu estado de saúde. Só para exemplificar, as condições de teste podem variar entre corpos de prova de amostra seca ou molhada a 37°C, e embebidos em resina especial ou não (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Como mostra o Quadro 1, adaptado de Alvarez e Nakajima (2009), a medição das propriedades do osso trabecular é muito mais complexa do que a medição das propriedades do osso compacto, e isso se deve às pequenas dimensões do osso trabecular. Do ponto de vista mecânico o osso compacto e o trabecular são considerados materiais diferentes, uma vez que o módulo de elasticidade deles são diferentes. Especula-se que isso ocorre devido a diferenças entre as densidades de ambos os tipos de osso. A densidade do osso compacto para fêmur proximal humano está na faixa de 1,5-2 g/cm³ e a densidade aparente do osso trabecular para o fêmur proximal humano está na faixa de 0,2-0,6 g/cm³ (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009). Outro fato que também causa essa variação no módulo de elasticidade é a diferença de organização estrutural, uma vez que os osteons se organizam de forma

diferente para formar o osso compacto e o trabecular (OLSZTA et al., 2007; WEINER; WAGNER, 1998).

Usando-se a mesma técnica de ensaio o módulo de Young médio do osso trabecular é significativamente menor que o do osso compacto. Porém, como pode ser observado no Quadro 1, alguns valores de módulo de elasticidade do osso trabecular podem ser tão altos quanto os do osso compacto. Segundo Alvarez e Nakajima (2009) isto ocorre aparentemente devido ao fato de os corpos de prova terem sido secados antes dos testes mecânicos (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Quadro 1 – Propriedades mecânicas do osso cortical e trabecular humano.

Osso Compacto	Resistência ao Cisalhamento (10⁶ N/m²)	Resistência (10⁶ N/m²)	Módulo de Young (10⁹ N/m²)
Ensaio de Compressão	-	219 ± 26 Longitudinal 153 ± 20 Transversal	14,1 – 27,6
Ensaio de Tração	-	172 ± 22 Longitudinal 52 ± 8 Transversal	7,1 – 24,5
Ensaio de Torção	65 ± 9	-	-
Método Ultrassônico	-	-	22,0 – 24,5

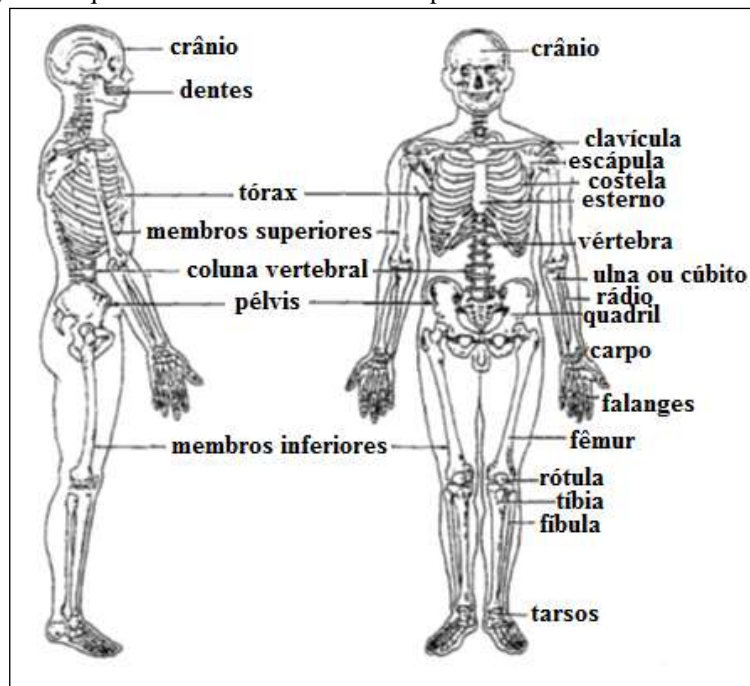
Osso Trabecular	Resistência ao Cisalhamento (10⁶ N/m²)	Resistência (10⁶ N/m²)	Módulo de Young (10⁹ N/m²)
Ensaio de Compressão	-	1,5 – 9,3	0,1 – 0,4
Ensaio de Tração	-	1,60 – 2,42	10,4 ± 3,5
Ensaio de Torção	6,35 ± 2,00	-	-
Método Ultrassônico	-	-	14,8 ± 1,4

Fonte: (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

As propriedades mecânicas do osso humano dependem muito da idade. Exemplificando, amostras de fêmur de 3, 5 e 35 anos de idades apresentam módulo de elasticidade de 7,0, 12,8, e 16,7 GPa, respectivamente. Além da idade outros fatores também influenciam nas propriedades do tecido ósseo como o estado nutricional, se a pessoa faz atividade física (carregamento mecânico), doenças relacionadas ao osso, entre outros. Portanto esta variação nas propriedades mecânicas gera um desafio no desenvolvimento de biomateriais para auxiliar na recuperação do tecido ósseo, e no caso deste trabalho no desenvolvimento e fabricação de um *scaffold* para tal função (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Na Figura 3, adaptada de Liu, Chu e Ding (2004), está ilustrado um diagrama esquemático dos ossos presentes no corpo humano, os quais geralmente são danificados devido a acidentes, a idade, e a outras causas. Como o osso danificado não suporta as cargas mecânicas que ele deveria, então é uma prática comum substituí-lo por implantes. Porém dependendo da região em que o implante for inserido e das funções que ele terá que desempenhar, propriedades diferentes serão requeridas para ele (LIU; CHU; DING, 2004).

Figura 3 – Diagrama esquemático do tecido duro no corpo humano



Fonte: (LIU; CHU; DING, 2004).

3.2 Biomateriais

3.2.1 O que é um biomaterial

O conceito de biomateriais, segundo Williams (2009), ganhou consistência apenas no ano de 1987, em uma conferência realizada pela Sociedade Européia para Biomateriais para definição de conceitos relacionadas a esta área. No ano de 1999 foi publicado um dicionário da ciência dos biomateriais, no qual a definição mais aceita foi: “biomaterial é

um material projetado para interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo humano” (WILLIAMS, 2009).

Assim os primeiros conceitos de biomateriais englobavam apenas os materiais orgânicos ou inorgânicos biocompatíveis e que podiam ser implantados no corpo humano para substituir ou reparar tecidos que perderam sua função. Porém com o avanço da medicina essa área passou a englobar os materiais usados em sistemas de entrega de medicamento, biosensores e materiais vivos ou que já foram vivos. Além do mais recentemente, o desenvolvimento em várias áreas da ciência abriu caminho para a criação de biomateriais inovadores para melhorar os tratamentos já existentes e para o desenvolvimento de novos tratamentos para aumentar a qualidade de vida do ser humano (BAUER et al., 2012; WILLIAMS, 2009).

Assim Williams (2009), observa que devido a evolução da ciência dos materiais, que abriu um grande espectro de opções de materiais, e das tecnologias de cuidado da saúde, como descrito no paragrafo anterior, o conceito de biomateriais deve considerar essas duas perspectivas. Portanto, em seu artigo o autor faz uma discussão mais detalhada de como o conceito de biomateriais foi evoluindo, assim como dos novos paradigmas que surgiram, e por fim conclui propondo a seguinte definição para biomateriais:

“um biomaterial é uma substância projetada para assumir uma forma a qual, por si só ou como parte de um sistema complexo, é usada para guiar, por meio do controle das interações com componentes de sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou de diagnóstico, na medicina humana ou veterinária” (WILLIAMS, 2009, p.5908).

3.2.2 Propriedades requeridas para um biomaterial

O desenvolvimento e/ou seleção de um material para ser aplicado como biomaterial, além de depender da aplicação médica pretendida, é uma tarefa interdisciplinar que geralmente requer esforços colaborativos entre cientistas e engenheiros de materiais, engenheiros biomédicos, patologistas e clínicos (GEETHA et al., 2009). Uma vez que as propriedades requeridas para um biomaterial dependem da região do corpo na qual ele será

implantado, entendê-las é de suma importância para o desenvolvimento de biomateriais otimizados (BAUER et al., 2012; LIU; CHU; DING, 2004). Nos próximos subitens, serão apresentadas as principais propriedades que um material deve possuir, para que o mesmo possa ser aplicado na confecção de um implante, o qual será utilizado em um longo período de tempo sem que ocorra rejeição do mesmo pelo corpo humano (GEETHA et al., 2009).

3.2.2.1 Biocompatibilidade

A biocompatibilidade tem sido definida como: “a habilidade de um material em desempenhar sua função com uma resposta apropriada do hospedeiro ao mesmo, em uma aplicação específica” (BAUER et al., 2012).

Portanto para um material ser escolhido para confecção de implantes, ele ou qualquer produto liberado por ele, devido a reações do mesmo com o meio no qual ele está inserido, não devem ser tóxicos, e não podem causar qualquer inflamação ou reação alérgica dentro do corpo humano. Adicionalmente, eles também não podem causar morte das células ou outros danos às mesmas. O sucesso de um biomaterial é principalmente dependente da reação do corpo humano ao implante, e isto é o que mede a biocompatibilidade de um material (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009).

Os dois principais fatores que influenciam a biocompatibilidade de um material são: a resposta do organismo hospedeiro induzida pelo material, e a degradação do material dentro do ambiente corpóreo (GEETHA et al., 2009). Uma classificação dos materiais baseada na resposta do corpo humano ao material é dada no Quadro 2, adaptado de Bauer et al. (2012) e Geetha et al. (2009). Os materiais de maior preferência são os bioativos e bioreabsorvíveis, uma vez que eles permitem maior integração com o osso vizinho. Entretanto, materiais biotolerantes e bioinertes também são aceitos para confecção de implantes (GEETHA et al., 2009).

Quando o implante entra em contato com os tecidos e fluídos humanos, muitas reações podem ocorrer entre o material do implante e o hospedeiro. São essas reações que ditam a aceitação destes materiais pelo nosso organismo (GEETHA et al., 2009).

Quadro 2 – Classificação de materiais baseada em suas interações com organismos vivos.

Classificação	Interação	Resposta	Exemplo	Efeito
Incompatível	Libera substâncias em concentrações tóxicas que levam a efeitos não harmônicos com o organismo vivo o que resulta na rejeição do implante.	Morte celular, inflamação crônica e outros danos às células ou às funções dos tecidos.	Níquel, cobalto, cromo, alumínio, vanádio, etc.	Rejeição do implante levando a falha do implante
Biotolerante	Libera substâncias, mas não em concentrações tóxicas o que pode levar ao encapsulamento dentro de um tecido conjuntivo.	Formação de um fino tecido conjuntivo na superfície do implante, o qual não adere na superfície do implante.	Politetrafluoretileno (PTFE), Polimetilmetacrilato (PMMA), Ti, Co-Cr, etc.	Rejeição do implante levando a falha do implante
Bioinerte	Não libera substâncias tóxicas	Não há interações positivas e nem negativas com o organismo hospedeiro.	Alumina, zircônia, etc.	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação.
Bioativo	Interação positiva com a diferenciação do tecido que leva a uma boa adesão e interconexão ao longo da interface do tecido e implante	Formação de tecido ósseo ao redor do material do implante, de forma que se integra fortemente com a superfície do mesmo.	Biovidro, fosfatos de cálcio sintéticos incluindo a hidroxiapatita (HA).	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação.
Bioreabsorvível	O material vai se degradando, de forma que as substâncias liberadas não são tóxicas e são reaproveitadas pelo organismo.	Substituição por tecido autólogo.	Ácido polilático, polímeros poliglicólicos, e enxertos ósseos processados, compostos que compõe todos os tecidos ou proteínas ou sistemas de suporte estrutural.	Aceitação do implante levando ao sucesso da implantação.

Fonte: (BAUER et al., 2012); (GEETHA et al., 2009).

3.2.2.2 Desenvolvimento de estruturas hierárquicas

Para o desenvolvimento de um material sintético dedicado a substituir um tecido vivo com sucesso, devem ser considerados todos os seus níveis estruturais. Os níveis estruturais de um tecido em um organismo vivo alcançam até oito ordens de grandeza, aproximadamente. O primeiro nível estrutural é a escala molecular, por exemplo, receptores de adesão celular embebidos na membrana celular, os quais interagem com as proteínas extracelulares ou superfícies. Em seguida vêm as organelas, depois as células, as

quais se encontram na faixa de escala de 100 μm , e na sequência os tecidos. Por fim, vêm as estruturas maiores como os órgãos, os quais estão no nível macroscópico. Isto significa que para se desenvolver um material sintético apropriado, para o uso em sistemas biomédicos, todas as escalas de tamanho, que os tecidos de um organismo vivo podem alcançar, devem ser consideradas, desde a nanoscópica até a macroscópica (BAUER et al., 2012).

Para alcançar as escalas de tamanho do tecido de um organismo vivo várias estratégias podem ser utilizadas, uma vez que os materiais também possuem uma hierarquia de níveis estruturais. A primeira estrutura química de um material encontra-se na escala das ligações químicas, as quais podem ser fortemente influenciadas pela escolha do material. Estas ligações podem ser iônicas, covalentes ou metálicas, chamadas ligações primárias, e ainda haver efeitos intermoleculares secundários como o eletrostático, pontes de hidrogênio, ligações de Van der Waals ou interações hidrofóbicas. A compatibilidade de um material utilizado como implante depende fortemente da primeira estrutura química, uma vez que propriedades como resistência à corrosão, resistência mecânica, resistência ao desgaste, flexibilidade ou solubilidade em água são extensões em grande escala do arranjo molecular (BAUER et al., 2012).

As estruturas de maior ordem dentro do material (1–100 nm) podem ser utilizadas para alcançar propriedades específicas. Como exemplo, podemos desenvolver uma estrutura para degeneração controlada de polímeros, ou uma ordem de curto alcance de rede de estruturas soltas em vidros bioativos, ou uma auto ligação de moléculas anfifílicas como as usadas em sistemas lipossomais de liberação controlada de medicamento (BAUER et al., 2012).

Já a estrutura no nível micrométrico ($>1 \mu\text{m}$) dos materiais, compõe outra variável na correlação entre a influência da escala de tamanho nas propriedades do material, e o efeito no tecido (BAUER et al., 2012). Por exemplo, podemos utilizar processos metalúrgicos para controlar tamanho de grão ou formação de precipitados de segunda fase, os quais podem afetar a resistência mecânica, a ductilidade ou a resistência ao desgaste e, portanto por meio deles podemos ajustar estas propriedades (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009). Outro aspecto que desempenha um papel importante na escala micrométrica de materiais, utilizados na confecção de implantes, é a presença de porosidade, cavidades e canais os quais podem permitir o crescimento controlado de tecido em seu interior. Assim isso significa que, além da integração entre o material sintético desenvolvido e o tecido do

organismo vivo, também poderá ocorrer o crescimento de vasos sanguíneos (vascularização) nestes materiais (BAUER et al., 2012).

Portanto, tanto os materiais sintéticos, utilizados na confecção de implantes, quanto os sistemas biológicos possuem funcionalidades relevantes ao longo de suas escalas de tamanho. O conhecimento destas funcionalidades de acordo com a escala de tamanho, permite que os profissionais da área possam realizar um amplo ajuste dos materiais em desenvolvimento, para se chegar às condições ideais requeridas para uma dada aplicação. Estruturas de maior ordem assim como a microestrutura ditam processos cinéticos e respostas mecânicas como módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao cisalhamento, resistência à fadiga, resiliência, entre outras. Estas propriedades mecânicas eram as mais importantes nos primeiros materiais para implantes para substituição do osso. Entretanto espera-se que este campo de estudo de estruturas hierárquicas crie bases para o desenvolvimento mais elaborado de materiais para implantes, as quais são baseadas no aumento do entendimento dos materiais naturais e da interface material/organismo biológico (BAUER et al., 2012).

3.2.2.3 Osseointegração

A falta de habilidade da superfície de um implante em se integrar com o osso e outros tecidos adjacentes, devido à micro movimentos, resulta na perda do implante. Se um implante não forma boa integração com o osso, então um tecido fibroso se forma entre eles resultando na perda do implante (GEETHA et al., 2009). Assim pode-se dizer que a osseointegração é a capacidade que a superfície de um material tem de interagir positivamente com o osso, permitindo que o mesmo cresça sobre ela, garantindo assim boa integração entre ambos. Portanto, um material com uma superfície apropriada é essencial para que um implante possa integrar bem com o osso adjacente. Desta forma, as propriedades, a composição química, a rugosidade e a topografia da superfície tem sido de grande importância no desenvolvimento de uma boa osseointegração (GEETHA et al., 2009).

3.2.2.4 Propriedades mecânicas requeridas para implantes

A escolha adequada de um material para substituição do osso é definida principalmente pelas propriedades mecânicas requeridas ao mesmo. Estas propriedades variam de acordo com o tipo de osso que se deseja substituir (BAUER et al., 2012; LIU; CHU; DING, 2004). Dentre elas se encontram o módulo de elasticidade, a ductilidade, resistência à tração, tensão de ruptura, limite de escoamento, ou resistência à fadiga. Estas propriedades, além de definirem a processabilidade do material, também são importantes na taxa de sucesso e biocompatibilidade de um implante na área de substituição de tecido duro (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009).

De acordo com o Quadro 1, o osso possui módulo de elasticidade entre 0,1 e 30 GPa, resistência ao cisalhamento entre 6,35 e 65 MPa, resistência a compressão entre 1,5 e 219 MPa, e resistência a tração entre 1,6 e 172 MPa. Portanto, um dos objetivos na escolha ou desenvolvimento de um material, para substituição do osso, é adequar estas propriedades de um material de forma que elas fiquem próximas as do osso, evitando assim a incompatibilidade mecânica entre o osso e o implante.

Em particular o ajuste do módulo de elasticidade do material do implante é importante, pois se o módulo dele for muito maior que o do osso a ser substituído, a distribuição de cargas entre eles não será a ideal. Esta distribuição não uniforme de cargas leva ao isolamento mecânico (*stress shielding*) do material sintético com relação ao tecido ósseo. Desta forma o balanço de tensão, que induz o remodelamento do osso, é dificultado, podendo ocorrer à perda do implante (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009).

A perda do implante também pode ocorrer caso a rigidez (ou resiliência) do material do implante seja maior que a do osso. Esta diferença de rigidez resulta na reabsorção do osso ao redor do implante, pois a diferença de rigidez também evita que a tensão mecânica seja adequadamente transferida para o osso adjacente (GEETHA et al., 2009). Então um material com excelente combinação de alta rigidez e baixo módulo de elasticidade, próximo ao do osso, seria o ideal para a confecção de um implante para evitar a perda do mesmo e garantir um maior tempo de vida útil, evitando assim cirurgias de revisão (GEETHA et al., 2009).

Além das propriedades mecânicas, a compatibilidade estrutural do implante, em termos de sua geometria, também deve ser considerada durante seu desenvolvimento. Ao se desenvolver um implante não somente em termos da biocompatibilidade, mas também

da segurança mecânica ou segurança à falha estrutural, é importante considerar a degradação do material durante o tempo de serviço como fadiga, produtos gerados pelo desgaste, ou limite de escoamento durante compressão. Estes parâmetros são importantes, por exemplo, no desenvolvimento de implantes de quadril e qualquer substituição de articulação, onde se espera que o material escolhido suporte inúmeros ciclos de carregamento durante o tempo de serviço, sem que ocorra falha ou fratura (BAUER et al., 2012).

A falha por fadiga em biomateriais pode ocorrer tanto devido ao alto número de ciclos de carregamento e descarregamento, quanto a tensões de tração suficientemente altas durante o serviço, ou se há flutuações ou variações de cargas altas. Em ligas biomédicas a base de titânio para aplicação como suporte de cargas, a fadiga tem sido considerada como um dos principais fatores de falha. Deste modo, ciclos de carregamento, como os que aparentemente ocorrem em biomateriais para substituição de juntas, podem resultar em deformação plástica alternada induzida pela tensão. Esta deformação gera sobre-elevações produzidas por estrias ou heterogeneidade microestrutural, nas quais a trinca se inicia, propaga, e finalmente causa a fratura devido a ciclos prolongados de carregamento (BAUER et al., 2012).

No caso de polímeros, como por exemplo o polietileno de alto peso molecular (*ultra high molecular weight polyethylene*, UHMWPE) para uso médico como superfícies de implantes que devem suportar cargas, como em implantes para substituição de quadril, o ciclo de carregamento durante o serviço por longos períodos de tempo, pode desencadear o amolecimento do polímero. Este amolecimento pode levar a mudança no módulo de elasticidade e no limite de escoamento para valores muito baixos (BAUER et al., 2012). Assim, para superar este problema, o recobrimento de UHMWPE em superfícies de implantes que devem suportar cargas, como por exemplo, em implantes de substituição de articulação, pode ser substituído por alumina, pois ela possui alto módulo de elasticidade e um limite de escoamento muito alto. O uso combinado de recobrimento de UHMWPE na superfície de implantes de substituição de quadril e de material cerâmico da cabeça do fêmur, com o qual a superfície do implante de quadril estará em contato na articulação, tem a vantagem de possuir um baixo coeficiente de fricção, considerando o par UHMWPE-cerâmica (BAUER et al., 2012).

Em muitos implantes a combinação da fadiga com o desgaste é crucial nos mecanismos de falha, sendo que o desgaste pode ser mais elevado em ambientes salinos ou aquosos como os que ocorrem em organismos vivos. O desgaste é conhecido como o

processo no qual há remoção de material, onde um dano na superfície é gerado devido ao atrito entre duas superfícies em contato. A quantidade de material perdido por este processo depende da dureza e da carga aplicada, assim como da rugosidade da superfície. Portanto é óbvio que o uso de materiais diferentes em contato tem maior risco de ocorrer desgaste. Porém, na literatura há relatos tanto de sucesso como de falha no uso de superfícies do mesmo material em contato, então a melhor decisão para diminuir o desgaste seria procurar o par de menor coeficiente de atrito (BAUER et al., 2012)

Além do mais, implantes com baixa resistência ao desgaste e à corrosão em contato com os fluídos corpóreos podem liberar íons metálicos ou substâncias não compatíveis dentro do corpo, os quais podem causar reações alérgicas e tóxicas (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009). Como exemplo, no caso de implantes de substituições de junta, que se encontram diretamente em contato com o tecido ósseo, uma alta abrasão pode resultar em inflamação como resposta do tecido hospedeiro. Isto ocorre, pois qualquer substância liberada da superfície do material do implante pode entrar no tecido periprotético e ser atacada pelos macrófagos (BAUER et al., 2012). Como resultado, uma complexa reação do sistema imunológico é iniciada na qual, entre outras, macrófagos liberam citocinas pró-inflamatórias que podem estimular os osteoclastos a reabsorver o tecido ósseo, levando à perda do mesmo e no pior dos casos a perda do implante (BAUER et al., 2012).

Portanto a vida útil do material do implante é também determinada por sua resistência ao desgaste e à corrosão. Desta forma o desenvolvimento de implante com bom ajuste destas propriedades tem sido de grande importância para a longevidade do material dentro do organismo humano (GEETHA et al., 2009).

3.2.3 Materiais utilizados como biomateriais

A escolha adequada de um material para aplicações como biomaterial é definida pela função do organismo que deseja-se restaurar, assim como pelas condições de serviço durante a recuperação desta função. No caso de implantes dedicados para a substituição do osso, as propriedades mecânicas definem se o material irá suportar as cargas mecânicas aplicadas a ele durante o tempo de serviço. Para o sucesso de um material utilizado na confecção de um implante, além das propriedades já citadas no item 3.2.2, ele também

deve ser capaz de passar pelo processo esterilização sem sofrer alterações em suas propriedades, e de ser processado com facilidade (BAUER et al., 2012).

Também deve ser considerado que a biocompatibilidade para implantes, não é definida somente por propriedades intrínsecas do material, mas também pelo processo de fabricação assim como por possíveis processos pós-tratamentos de esterilização. Isto significa que, por exemplo, no caso dos polímeros, o processo de esterilização deve ser empregado sem influenciar a estrutura molecular do material (BAUER et al., 2012).

Além das recomendações de biocompatibilidade para implantes, também há uma série de critérios, que se obedecidos, qualificam o material como biocompatível. Dentre eles se encontra o tempo de exposição ao organismo vivo. O Quadro 3, adaptado de Bauer et al. (2012), apresenta alguns exemplos do tempo máximo de contato com o organismo vivo para alguns materiais. No Quadro 3 pode ser observado que no caso de agulhas de seringa o tempo de contato é bastante pequeno, dentro de segundos, o qual a estabilidade química ou toxicidade não desempenham um papel tão importante. Entretanto, para lentes intraoculares ou substituição total de quadril, onde o tempo de contato desejável entre o material e o tecido hospedeiro seja acima de 15 anos, as recomendações são muito mais variáveis (BAUER et al., 2012).

Quadro 3 – Escala de tempo de exposição dos tecidos hospedeiros aos materiais.

Material	Tempo de contato
Agulha de seringa	1–2 s
Espátula	10 s
Lentes de contato	12h a 30 dias
Placas/parafusos para fixação óssea	3–12 meses
Substituição total de quadril	10–15 anos
Lentes intraoculares	30 ou mais anos

Fonte: (BAUER et al., 2012).

Tendo-se em mente todos estes requisitos para um material a ser utilizado como implante, e todos os tópicos apresentados nos itens anteriores, um dos primeiros papéis de um especialista em biomateriais, é escolher um material adequado para uma aplicação específica. Os materiais são classicamente divididos em três categorias, as quais são metais, cerâmicos e polímeros. Os Quadros 4, 5 e 6 apresentam os materiais mais utilizados como biomateriais (BAUER et al., 2012).

Na prática, na área de biomateriais não há uma divisão clara entre as classes de materiais, uma vez que, por exemplo, válvulas de coração podem ser confeccionadas a

partir de polímeros, metais e materiais a base de carbono. Outro exemplo são articulações de quadril que podem ser compostas por metais e polímeros, e podem ter interface com o corpo humano por meio cimento ósseo polimérico. Contudo, como mostram os Quadros 4, 5 e 6, as três classes de materiais para aplicações biomédicas compõem uma ampla quantidade de materiais. Este fato torna virtualmente impossível que um único pesquisador seja experiente na sintetização, desenvolvimento e aplicação de todas estas classes de materiais utilizadas na área de biomateriais (BAUER et al., 2012).

Ratner et al.¹ (2001, apud BAUER et. al., 2012) apontou que há uma tendência em agrupar os materiais em “biomateriais para substituição de tecido duro” (principalmente cerâmicos e metálicos), tipicamente representados por aqueles envolvidos nos materiais ortopédicos e ortodônticos, e em “biomateriais para substituição de tecido mole” (principalmente polímeros), os quais estão geralmente associados aos materiais utilizados em cirurgias cardiovasculares e plásticas (BAUER et al., 2012).

Quadro 4 – Metais mais comumente utilizados na confecção de implantes.

Metal	Aplicação
Ligas de Cobalto–Cromo	Válvulas artificiais de coração, próteses dentárias, placas de fixação ortopédicas, componentes de articulações artificiais, stents vasculares.
Aço inoxidável	Próteses dentárias, placas de fixação ortopédicas, stents vasculares.
Ligas de Titânio	Válvulas artificiais de coração, próteses dentárias, componentes de articulações artificiais, parafusos ortopédicos, cápsulas de marca-passo, stents vasculares.
Ouro ou platina	Obturação dentária, eletrodos para implante de cóclea.
Ligas de Prata–Estanho–cobre	Amálgamas dentárias.

Fonte: (BAUER et al., 2012).

Quadro 5 – Cerâmicas mais comumente utilizadas como biomateriais.

Cerâmica	Aplicação
Óxidos de Alumínio	Substituição de articulações ortopédicas, implantes ortopédicos de suporte de carga, recobrimentos de implantes, implantes dentários.
Óxidos de Zircônio	Substituição de articulações ortopédicas, implantes dentários.
Fosfatos de Cálcio	Recobrimentos de implantes dentários e ortopédicos, materiais de implantes dentários, materiais substitutos de enxertos ósseos.
Vidros Bioativos	Recobrimentos de implantes dentários e ortopédicos, implantes dentários, componentes de reconstrução facial, materiais substitutos de enxertos ósseos, cimentos ósseos.

Fonte: (BAUER et al., 2012).

¹ RATNER, B.D. A perspective on titanium biocompatibility. In: BRUNETTE DM, TENGVALL P, TEXTOR M., THOMSON P., EDITORS. **Titanium in medicine jmaterial science, surface science, engineering, biological responses and medical applications**. Berlin: Springer; 2001. p. 2–12.

Quadro 6 – Polímeros sintéticos e naturais comumente utilizados como biomateriais.

Polímero	Aplicação
Sintéticos	
Poliétileno (PE)	Implantes de articulações ortopédicas, seringas.
Polipropileno (PP)	Válvulas cardíacas, suturas, seringas.
Polidimetilsiloxano (PDMS)	Implantes de mama, lentes de contato, substituições de juntas de dedos, válvulas cardíacas, corações artificiais.
Politereftalato de etileno (PET)	Enxertos vasculares, suturas, vasos sanguíneos.
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Cimentos ósseos, lentes de contato intraoculares, implantes dentários.
Poliétilenoglicol (PEG)	Carregador de fármacos (sistema de liberação de fármacos), curativos para feridas
Poli-2-hidroxietil metacrilato (PHEMA)	Lentes de contato, cateteres para auxiliar na evacuação de urina da bexiga.
Politetrafluoretileno (PTFE)	Enxertos vasculares, suturas.
Poli(ácido láctico)-co-(ácido glicólico) (PLGA)	Malhas reabsorvíveis, suturas.
Poli-ε-caprolactona (PCL) (VOGELSANGER et al., 2003)	Sistema de liberação de fármacos, suturas.
Policloreto de vinila (PVC)	Bolsas de sangue, tubos para coletas de sangue.
Poliisopreno (IR)	Luvas
Naturais	
Colágeno	Matrizes de reparação ortopédicas, matrizes de reparação de nervos, matrizes para engenharia de tecidos.
Ácido hialurônico	Matrizes de reparação ortopédicas
Glicosaminoglicanos	Matrizes de reparação ortopédicas
Elastina	Matrizes de reparação de pele
Fibrina	Produtos para hemostasia, selantes de tecido (PORTES et al., 2012)
Quitosana	Curativos para feridas
Alginato (ou ácido algínico)	Curativos para feridas

Fonte: (BAUER et al., 2012).

No presente trabalho, pretende-se desenvolver um biomaterial para substituição de tecido duro. Dentre as classes de biomateriais, os materiais cerâmicos, possuem similaridade química com o osso natural, alta resistência à abrasão, são osseocondutores, biocompatíveis, relativamente rígidos, resistentes, e duros. Estas propriedades tornariam as

cerâmicas os materiais ideais para a aplicação desejada, porém elas são frágeis, com ausência de ductilidade, e suscetíveis à fratura. Estas desvantagens se tornariam um risco na recuperação das funções estruturais do osso, caso se decidisse usar cerâmicas na substituição do tecido ósseo. Além do mais, se um material falhar durante sua aplicação como biomaterial, todo o tratamento médico é perdido, sendo necessária uma nova cirurgia, a qual sempre traz desconforto ao paciente.

Por isso no presente trabalho decidiu-se estudar a classe dos materiais metálicos para substituição de tecidos duros, com a pretensão de contribuir para o conhecimento da área. Em médio prazo, em conjunto com outros pesquisadores, pretende-se ajudar a desenvolver um dispositivo que possa ser utilizado na recuperação das funções do tecido ósseo, ajudando na melhoria da qualidade de vida dos seres humanos.

3.3 Ligas de titânio

Os materiais metálicos mais utilizados, como biomateriais para substituição do osso, são os aços inoxidáveis, as ligas de cobalto (Co)–cromo (Cr), e o titânio (Ti) e suas ligas (GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Dentre eles, as ligas de titânio são as que apresentam maior biocompatibilidade, resistência à corrosão, e resistência mecânica específica, a qual é a razão entre a resistência à tração e a densidade das ligas (GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Outros biomateriais metálicos também utilizados, porém em menor quantidade comparado aos três primeiros já citados, são as ligas de magnésio (Mg), de ferro (Fe), de tântalo (Ta), e de nióbio (Nb) (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Muitas pesquisas e desenvolvimentos têm sido realizados em todos os tipos de biomateriais metálicos, cujos componentes são basicamente não tóxicos. Os elementos mais utilizados são o Ti, Nb, Ta, molibdênio (Mo), e zircônio (Zr). Além desses, também são estudados o Fe, estanho (Sn), Co, háfnio (Hf), manganês (Mn), e Cr (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). O níquel (Ni) é um elemento comumente adicionado em aços inox e ligas de Co–Cr, geralmente utilizadas como biomateriais. Porém é amplamente conhecido que o Ni é um elemento de alto risco devido a problemas de incompatibilidade, como por exemplo, doenças relacionadas à pele como dermatite (GEETHA et al., 2009;

NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Assim a utilização deste elemento, como aditivo em ligas para aplicação biomédica, é evitada ao máximo e por isso tem se desenvolvido aço inoxidável e ligas de Co–Cr livres de Ni (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Quanto ao Co, numerosos estudos em animais tem mostrado que ele causa câncer (GEETHA et al., 2009). Ligas de Ti livres de vanádio (V) e alumínio (Al) tem sido desenvolvidas desde as primeiras pesquisas da utilização de ligas de Ti como biomateriais, uma vez que a primeira liga de Ti utilizada foi Ti-6Al-4V. Desta forma logo descobriu-se que os íons de vanádio eram tóxicos e que os íons de Al estavam ligados à problemas relacionados ao mal de Alzheimer, além de se mostrar neurotóxico (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Stohs e Bagchi (1995), apresentam uma revisão mais detalhada da toxicidade de íons liberados pelo processo de oxidação de ligas metálicas, e segundo eles o Cr também está relacionado a dermatites alérgicas e a efeitos carcinogênicos em humanos e animais.

Recentemente tem se buscado realizar melhorias na biocompatibilidade mecânica de biomateriais metálicos, em termos de propriedades como módulo de elasticidade, balanço entre resistência mecânica/ductilidade, resistência à fadiga, tenacidade à fratura, e resistência ao desgaste. Dentre estas propriedades, o controle do módulo de elasticidade, em particular, tem sido extensivamente investigado, pois os biomateriais metálicos possuem módulo de elasticidade muito maior que o do osso. Esta incompatibilidade entre os módulos de elasticidade pode causar degeneração e pobre remodelamento do osso, embora os implantes precisem possuir rigidez estrutural (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

As propriedades mecânicas dos metais dependem, tanto da natureza química do material, quanto das características microestruturais, como por exemplo, tamanho de grão. Para ligas, existem dois tipos diferentes de materiais, nos quais as propriedades mecânicas são influenciadas por diferentes mecanismos de endurecimento, os quais são ligas homogêneas e ligas heterogêneas. As ligas homogêneas são soluções sólidas de diferentes metais ou metais e não metais, as quais apresentam uma única fase. Já as ligas heterogêneas são soluções sólidas de diferentes metais ou metais e não metais, as quais apresentam mais de uma fase (BAUER et al., 2012).

Em ligas homogêneas o endurecimento pode ocorrer por meio de solução sólida, enquanto que em ligas heterogêneas as propriedades mecânicas são determinadas pelo tamanho e distribuição de diferentes fases na liga. Além do mais, os metais também podem ser endurecidos por meio de encruamento ou redução do tamanho de grão do material.

Portanto, o processo de fabricação de um dispositivo médico como fundição, forjamento, recozimento, trabalho a frio ou solidificação, influência no comportamento mecânico do mesmo (BAUER et al., 2012). O Quadro 7, adaptado de Bauer et al. (2012), apresenta de forma resumida as propriedades do aço inoxidável, das ligas de Co–Cr, e do Ti e suas ligas com relação as condições de processamento.

Por meio do Quadro 7, pode-se observar que tanto o aço 316L quanto as ligas de Cr–Co, possuem o módulo de elasticidade muito maior que o do osso (entre 0,1 e 30 GPa). Esta diferença no módulo de elasticidade leva a uma transferência de carga mecânica insuficiente ou de forma não homogênea, causando uma blindagem mecânica (*stress shielding*). Como consequência da blindagem mecânica ocorre reabsorção do osso e perda do implante após alguns anos de implantação, ou nova fratura após a remoção do implante (GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

O Quadro 7 mostra também que o módulo de elasticidade das ligas de titânio é menor do que o das demais ligas apresentadas no mesmo quadro. Conseqüentemente, o módulo de elasticidade das ligas de titânio, entre 60 e 110 GPa, é mais próximo ao módulo de elasticidade do osso quando comparado com as demais ligas apresentadas no Quadro 7. Porém o módulo de elasticidade das ligas de titânio ainda são superiores ao do osso (BAUER et al., 2012). Além do mais, as ligas de titânio também apresentam alta resistência mecânica, baixa densidade, elevada resistência mecânica específica, elevada resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, boa osseointegração, e são completamente inertes ao ambiente corpóreo. Portanto, a combinação destas propriedades tem feito com que as ligas de titânio tenham sido escolhidas para substituição de ossos, os quais perderam suas funções (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

As primeiras tentativas de utilização do titânio para confecção de implantes datam antes dos anos 1930, quando se descobriu que ele era bem tolerado em fêmur de gato (GEETHA et al., 2009). Nos dias atuais, comercialmente os materiais a base de titânio mais utilizados são o titânio puro e a liga Ti-6Al-4V, a qual originalmente foi desenvolvida para aplicações aeroespaciais (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009). Entretanto, o módulo de elasticidade destas ligas ainda é muito maior que o do osso (entre 0,1 e 30 GPa), e portanto tem-se tido uma preocupação em reduzi-lo (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; BAUER et al., 2012). O titânio comercialmente puro tem sido selecionado em

aplicações onde a resistência à corrosão tem maior importância que outras propriedades, como por exemplo, em aplicações odontológicas (BAUER et al., 2012).

Recentemente, devido à preocupação com os efeitos tóxicos da dissolução do alumínio e vanádio dentro dos tecidos vivos, como resultado da corrosão e desgaste, têm se desenvolvido novas composições de ligas de titânio as quais não sejam tóxicas (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). Assim, um objetivo comum deste campo é o desenvolvimento de ligas de titânio, compostas por elementos não tóxicos e não alérgicos, com excelentes propriedades mecânicas, módulo de elasticidade próximo ao do osso, trabalhabilidade a frio, e que mimetizem o osso humano (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012). O aprimoramento da biocompatibilidade, com menor módulo de elasticidade, tem sido alcançado por meio das últimas gerações de ligas de titânio ortopédicas, dentre as quais se encontra a liga completamente biocompatível Ti-13Nb-13Zr (BAUER et al., 2012).

Quadro 7 – Propriedades mecânicas características de vários biomateriais metálicos. As ligas estão representadas com porcentagens em peso.

Material	Condição	Módulo de Elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência a tração (MPa)
X2CrNiMo17122 (AISI 316L)	Recozido	190	331	586
	30% de trabalhado a frio	190	792	930
Co28Cr6Mo	Forjado a frio	190	1213	1351
	Fundido	210	448–517	655–889
Co20Cr15W10Ni	Forjado a quente	210	896–1200	1399–1586
	Forjado a quente 44% de forjamento a frio	210	484–648 1606	951–1220 1896
Co35Ni35Cr20Mo10	Forjado	232	965–1000	1206
cp-Ti	Grade 2	105–110	250	390–540
Ti6Al4V	Trabalhado a frio	100–110	830–1070	920–1140
Ti6Al7Nb	–	110	810–1010	870–101
Ti5Al2,5Fe	–	110–115	780	860
Ti12Mo6Zr2Fe	–	74–85	1000–1060	1060–1100
Ti13Nb13Zr	–	64–83	435–905	705–1035
Ti29Nb13Ta4,6Zr	–	65	400	1000–1050
Ti30Nb	–	63–80	500	700
Ti30Ta	–	60–70	590	740

Fonte: (BAUER et al., 2012).

Apesar dos valores do Quadro 7 darem uma ideia da magnitude das propriedades mecânicas dos materiais apresentados nela, deve ser considerado, entretanto, que eles

foram obtidos por meio de amostras padrões com geometrias simples e regulares. Estas geometrias podem não representar completamente as condições de esforços mecânicos, que ocorrem em um implante com formas complexas sob condições reais de esforços mecânicos (BAUER et al., 2012; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

As propriedades mecânicas, o desgaste e a corrosão de um material são amplamente ditados por sua microestrutura. As ligas de Ti têm a vantagem de possuir uma grande quantidade de microestruturas possíveis, dependendo da composição química e do processamento termomecânico realizado na liga. Esta grande quantidade de microestruturas possíveis tornam as ligas de Ti muito suscetíveis a modificações, que permitam a adequação de suas propriedades para uma determinada aplicação (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009).

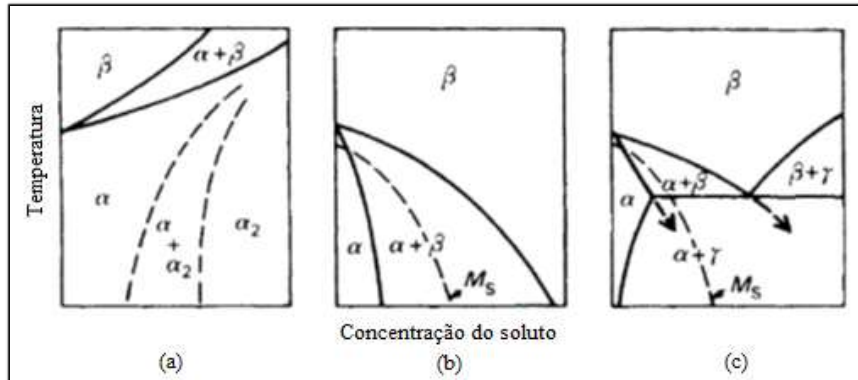
O Ti possui duas formas alotrópicas, sendo que abaixo de 883°C a estrutura cristalina mais estável é a hexagonal compacta (hc), conhecida como a fase α . Em temperaturas superiores a 883°C o Ti puro sofre transformação alotrópica, da estrutura cristalina hexagonal compacta para a cúbica de corpo centrado (ccc), que comumente é conhecida como a fase β . A fase β do titânio inerentemente possui menor módulo de elasticidade que a fase α , e por isso sua estabilidade na temperatura ambiente têm sido objeto de interesse e muito estudo na área de biomateriais (BAUER et al., 2012; GEETHA et al., 2009; NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

A temperatura de transformação alotrópica da estrutura α para a estrutura β pode ser aumentada ou reduzida, baseada na natureza do elemento de liga adicionado ao Ti. Os diagramas de fase, frequentemente são cortes isobáricos na pressão de uma atmosfera, e apresentam a estabilidade das fases e solubilidade de um elemento na estrutura do outro, de acordo com a temperatura e concentração dos elementos que compõe o diagrama (POLMEAR, 2005; GEETHA et al., 2009).

Os diagramas de fase do titânio geralmente são complexos e muitos não estão disponíveis. Contudo, as seções ricas em titânio dos sistemas pseudo-binários permitem que eles sejam simplificados nos três tipos apresentados na Figura 4. Os elementos α estabilizadores (como por exemplo, Al, oxigênio (O), nitrogênio (N), carbono (C)) aumentam a temperatura de transição da estrutura α para a β , aumentando a região em que a fase α é estável, como ilustrado na Figura 4(a). Já os elementos β estabilizadores (como por exemplo, V, Mo, Nb, Fe, Co, Cr, tungstênio (W), Ta) reduzem a temperatura de transição da estrutura α para a β , aumentando a região em que a fase β é estável. Eles

podem ser divididos em dois grupos: os que formam o sistema pseudo-binário do tipo β isomorfo, como ilustrado na Figura 4(b); e os que formam o sistema pseudo-binário do tipo β eutetóide, como ilustrado na Figura 4(c) (POLMEAR, 2005; GEETHA et al., 2009).

Figura 4 – Desenho ilustrativo dos diagramas de fases básicos para as ligas de titânio.



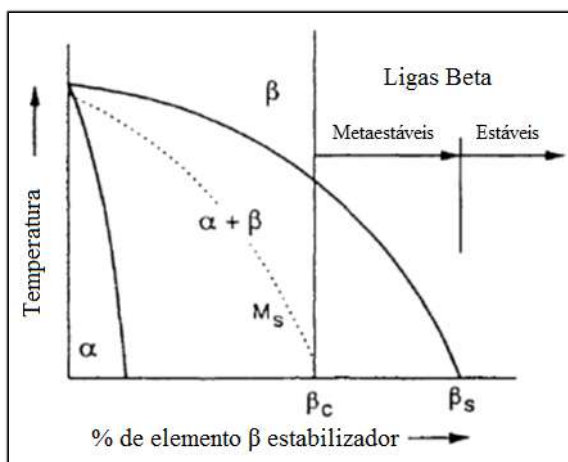
Fonte: (POLMEAR, 2005). As linhas pontilhadas em (a) referem-se especificamente ao sistema Ti-Al. As linhas pontilhadas em (b) e (c) se referem à temperatura de início da transformação martensítica.

As propriedades das ligas de titânio dependem da morfologia, fração volumétrica e propriedades individuais das fases α e β (POLMEAR, 2005). Assim a quantidade das fases α e β nas ligas Ti também formam a base da classificação mais aceita para elas, de tal forma que: ligas as quais possuem somente elementos α estabilizadores são conhecidas como ligas α ; ligas que contêm de 1–2% de elementos β estabilizadores, e de 5–10% de fase β , são denominadas ligas α próximo; ligas as quais contêm grandes quantidades de elementos β estabilizadores, que resultam em 10–30% de fase β na microestrutura final, são conhecidas como ligas $\alpha+\beta$; ligas que possuem quantidade de elementos β estabilizadores entre β_C e β_S , como ilustrado na Figura 5, são consideradas ligas β metaestáveis, onde a fase β pode ser retida por meio de resfriamento rápido, podendo ser decompostas em $\alpha + \beta$ com tratamento térmico de envelhecimento; ligas que possuem quantidade de elementos β estabilizadores maior que β_S , como ilustrado na Figura 5, são consideradas ligas β estáveis e não podem ser endurecidas por meio de tratamentos térmicos (POLMEAR, 2005; GEETHA et al., 2009).

Polmear (2005) aborda com mais detalhes os processamentos e microestruturas que podem ser formadas por meio deles para as ligas de titânio, assim como as propriedades resultantes. A maioria das ligas de titânio para aplicações biomédicas são do tipo $\alpha + \beta$ ou β metaestáveis (GEETHA et al., 2009). O módulo de elasticidade para as ligas de Ti do tipo β metaestáveis é menor do que para as ligas do tipo α , α próximo e $\alpha + \beta$. Isto ocorre

pois a estrutura α tende a elevar o módulo de elasticidade, uma vez que ela possui maior densidade de átomos na rede cristalina (NIINOMI; NAKAI; HIEDA, 2012).

Figura 5 – Desenho ilustrativo de um diagrama de fases pseudo-binário β -isomorfo, mostrando as regiões nas quais a fase β é estável e metaestável.



Fonte: (POLMEAR, 2005).

Estudos teóricos conduzidos por Song et. al.² (1999, apud GEETHA et al., 2009) têm mostrado que, os elementos Nb, Zr, Mo, e Ta são os mais adequados elementos de liga os quais permitem a redução do módulo de elasticidade do Ti, ao estabilizarem a estrutura ccc, correspondente a fase β do Ti, sem comprometer a resistência mecânica. Geetha et al. (2009), comenta ainda que a adição destes elementos de liga até certa porcentagem em peso reduz o módulo de elasticidade, e acima desta porcentagem, ocorre aumento do módulo de elasticidade, pois ocorre a formação da fase ω e precipitação da fase α durante envelhecimento. Outro fato interessante a ser notado, é que estes elementos caem na categoria de elementos não tóxicos, o que os torna mais adequados para aplicação como biomateriais.

Portanto, as ligas de Ti para aplicações biomédicas recentemente desenvolvidas consistem principalmente de Ti, Nb, Ta e Zr. Ligas de Ti β metaestáveis tem sido desenvolvidas recentemente, dentre elas Ti–Mo–6Zr–2Fe (TMZF), Ti–15Mo–5Zr–Al, Ti–15Mo–3Nb–3O TIMETAL 21SRx e Ti–13Nb–13Zr (GEETHA et al., 2009). As ligas do tipo β metaestáveis são geralmente soluções tratadas no campo β e envelhecidas, para se decomporem em fases metaestáveis e alcançarem alta resistência mecânica. Apesar do fato de que várias microestruturas possam ser formadas em ligas do tipo β , por meio de

² SONG, Y.; XU, D.S.; YANG, R.; LI, D.; WU, W.T.; GUO, Z.X., et al. **Mater Sci Eng A** v.260, p.269-274, 1999.

tratamentos térmicos apropriados, a estrutura equiaxial em particular tem tido muito interesse. Este aumento de interesse têm ocorrido, porque se descobriu que esta microestrutura possui a melhor combinação de propriedades mecânicas em ligas com a presença das fases α e β (GEETHA et al., 2009).

Geetha et al. (2009), aponta uma série de estudos realizados por seu grupo, nos quais eles investigaram a microestrutura formada no sistema Ti–Nb–Zr por meio de vários tratamentos térmicos realizados, e notaram que a presença do Nb nestas ligas permitia o trabalho delas em baixas temperaturas, e levava a formação de estruturas equiaxiais finas. As concentrações dos elementos de ligas escolhidas nestes trabalhos foram menores que 20%p, uma vez que o aumento desta quantidade pode levar ao aumento da precipitação de fases tais como a ω . Esta fase aumenta a resistência mecânica e o módulo de elasticidade da liga, como já foi mencionado (GEETHA et al., 2009).

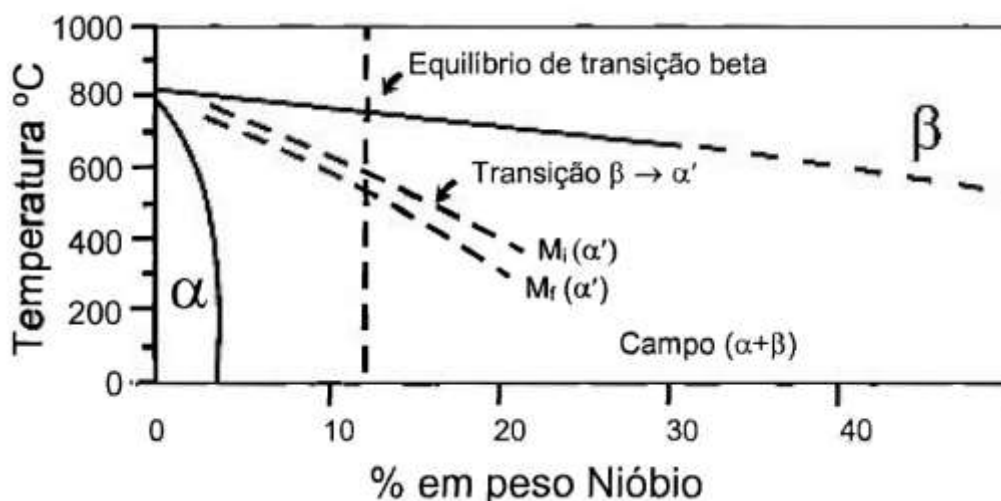
A Figura 6 apresenta o diagrama de fases pseudo-binário Ti-Nb para 13% em peso de Zr, o qual é similar a Figura 4(b), o que sugere que ele seja um sistema pseudo-binário do tipo β isomorfo. Por meio da Figura 6 pode-se observar que a liga Ti-13Nb-13Zr cruza a linha de transformação martensítica, o que sugere que ela seja uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$, apesar de Geetha et al. (2009) afirmar que ela seja uma liga de Ti β metaestável. Geetha et al. (2001), apresenta um estudo mais detalhado das microestruturas que podem ser formadas na liga Ti-13Nb-13Zr de acordo com o processamento realizado na liga.

Extensivos trabalhos de pesquisa têm sido atualmente desenvolvidos em ligas do tipo β , para entender o efeito da adição dos elementos de liga, parâmetros de processamento, e procedimentos de tratamentos térmicos em vários aspectos tais como transformações de fase e avaliação de microestruturas, módulo de elasticidade e comportamento de deformação, etc. O objetivo principal de todos estes trabalhos é o desenvolvimento de ligas para aplicação biomédica as quais atendam os requisitos necessários para tal aplicação, aumentando assim a longevidade dos implantes (GEETHA et al., 2009).

Portanto, como neste trabalho visa-se o desenvolvimento de um material que se ajuste as propriedades requeridas para apoiar na recuperação do osso, decidiu-se utilizar ligas de titânio para esta finalidade, devido a tudo o que já foi discutido nos parágrafos acima. Devido ao fato do Nb e do Zr não serem tóxicos e permitirem a redução do módulo de elasticidade, sem perda de resistência mecânica, decidiu-se utilizar para o desenvolvimento deste trabalho ligas do sistema Ti–Nb–Zr, mais especificamente a liga Ti–13Nb–13Zr, devido ao grande conhecimento acumulado sobre esta liga pelos Grupos de Pesquisa da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo trabalhando

com biomateriais (ROBIN et al., 2008; SCHNEIDER; NUNES; ROGERO, 2000; SCHNEIDER, 2001; SCHNEIDER; SCHNEIDER; SILVA, 2007; YOSHIMOTO et al., 2010).

Figura 6 – Desenho ilustrativo de um diagrama de fases pseudo-binário Ti-Nb para 13% em peso de Zr.



Fonte: Davidson et. al.³(1994, apud SCHNEIDER, 2001, p. 28).

3.4 Scaffolds

Um *scaffold* (suporte poroso ou arcabouço) para recuperação do tecido ósseo é uma estrutura em três dimensões, a qual é usada como suporte estrutural permitindo a adesão, proliferação e diferenciação de células, e conseqüentemente de tecidos, para formar um osso, ou tecido ósseo, saudável restaurando assim, as suas funções, as quais foram perdidas por qualquer motivo. Na maioria dos casos clínicos, *scaffolds* para recuperação de tecido duro, numa área que deve suportar cargas mecânicas, são permanentes, e eles devem manter sua forma, resistência mecânica e integridade biológica durante a regeneração do tecido ósseo danificado (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Estruturas para substituição do osso, para reconstrução dos defeitos do mesmo, precisam ser biocompatíveis com o tecido que o rodeia, transparente a radiação, e

³ 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.

facilmente conformáveis e moldáveis para se ajustar perfeitamente no defeito do osso. Adicionalmente elas devem ser não alergênicas e nem carcinogênicas, resistentes o suficiente para suportar trauma, estáveis ao longo do tempo, e capazes de manter seu volume. Por fim estas estruturas devem ser osseocondutoras, ou seja, capazes de dar suporte ao crescimento do osso, permitindo que ele cresça ao seu redor e em seu interior (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Além das propriedades discutidas acima, os requisitos estruturais esperados para um material designado para confecção de *scaffolds*, para recuperação do tecido ósseo, são inúmeros, indo desde a porosidade máxima possível até a própria arquitetura dos poros. O tamanho e a interconectividade dos poros são fatores importantes, pois eles afetam a quantidade de células que podem penetrar e crescer dentro do *scaffold*, e a quantidade de materiais e nutrientes os quais podem ser transportados para dentro ou fora do *scaffold*. Em outras palavras, a distribuição do tamanho de poro, a porosidade e a interconectividade dos poros em um *scaffold* devem ser suficientes para fornecimento de células, migração das células, deposição da matriz celular, vascularização e transporte de massa e de nutrientes do meio corpóreo para as células, ou vice versa. Fisiologicamente, pesquisas tem mostrado que um tamanho de poro ótimo, para permitir o crescimento de osso no interior do *scaffold*, encontra-se entre 100-500 μm . Porém a comunidade científica ainda não chegou a um consenso sobre este valor (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; KIM et al., 2013).

Do ponto de vista mecânico, um material designado para confecção de um *scaffold* para recuperação do tecido ósseo, deve prover suporte mecânico com o intuito de preservar o volume do tecido e por fim, facilitar a regeneração do tecido. As propriedades mecânicas mais críticas, as quais um *scaffold* deve possuir são, a resiliência ao carregamento mecânico do osso, a resistência mecânica e a resistência à fadiga. Quando a resiliência de um *scaffold* é maior que a do osso natural, ocorre concentração de tensão mecânica no osso adjacente, o que acarreta na falha do osso. Reciprocamente, quando a resiliência de um *scaffold* é menor que a do osso natural, ocorre concentração de tensão mecânica no *scaffold*, o que pode causar falha do implante, assim como atrofiação do osso. Este efeito de incompatibilidade de resiliência, o qual dá origem a uma distribuição desigual de carga mecânica entre o osso e o implante, é conhecido como blindagem mecânica (*stress shielding*), e ele afeta o remodelamento do osso e o processo de cura (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Quando o osso está submetido a um esforço mecânico menor, ele se adapta a essa nova condição de carregamento mecânico e se torna menos denso, e conseqüentemente

mais fraco. Portanto, para se alcançar a resiliência do osso natural e superar este obstáculo, a resistência mecânica do *scaffold* deve ser igual ou superior a do osso natural, o que assegura que ele suporte cargas mecânicas iguais ou superiores às que o osso natural suporta. Além do mais, o *scaffold* deve resistir aos esforços mecânicos fisiológicos no local em que forem implantados, e devem possuir resistência mecânica e resiliência suficientes para desempenharem a função mecânica do osso, enquanto este cresce em seu interior (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Ainda, para um *scaffold* não reabsorvível, é muito importante considerar a resistência à fadiga, uma vez que eles estarão expostos a esforços mecânicos cíclicos durante o resto da vida do paciente. Adicionalmente, como para o desenvolvimento de dispositivos médicos e implantes, o desenvolvimento de um *scaffold* também deve levar em conta tanto as considerações mecânicas quanto os requisitos biológicos. Considerar estes fatores é importante para que se produza uma estrutura globalmente otimizada com uma composição química adequada, capaz de permitir o subsequente crescimento do osso em seu interior (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

No desenvolvimento de *scaffolds*, devem ser consideradas ainda as propriedades da superfície incluindo topografia, energia de superfície, composição química, molhabilidade da superfície, bioatividade da superfície, entre outras. Adicionalmente, devido à estrutura de poros em 3D dos *scaffolds*, deve-se considerar que sua superfície é composta tanto pela superfície externa quanto pela interna em 3-D, na interface material/poro. Por exemplo, a bioatividade pode ser ajustada por meio da realização de um recobrimento superficial com moléculas bioativas, assim como a redução de micromovimentos também pode ser obtida por meio de um ajuste apropriado da superfície (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

O desenvolvimento de uma superfície apropriada é influenciado tanto pela composição química da superfície quanto pela topografia nas escalas micrométricas e nanométricas. Assim, a rugosidade da superfície influencia a morfologia e o crescimento das células na mesma, de tal forma que a alteração da topografia, como a introdução de estrias e depressões na mesma, muda à orientação e o agregamento de células na superfície. De maneira geral, as células se aderem menos em superfícies suaves do que em superfícies rugosas. Por outro lado a porosidade também é outro fator importante na recuperação do osso, uma vez que tem sido reportado que materiais recobertos com uma superfície porosa, exibiram menor encapsulamento por tecido fibroso do que materiais completamente densos ou materiais não porosos. (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Atualmente, para recuperação estrutural do osso, a engenharia de tecido tem focado no desenvolvimento e construção de estruturas porosas, as quais tenham tanto materiais inorgânicos como componentes biológicos. Assim, um *scaffold* desenvolvido para recuperação do tecido ósseo, deve ser fácil de fabricar com alta distribuição, tamanho e densidade de poros interconectados, com um estreito espectro de distribuição dos parâmetros estruturais ao longo de todo volume do *scaffold*, ou seja, de forma que as propriedades variem pouco ao longo do *scaffold*. Adicionalmente, o *scaffold* deve suportar os procedimentos de esterilização comumente aplicados sem sofrer alterações em suas propriedades, e ter uma vida útil aceitável (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Também devem ser consideradas durante a escolha do material para confecção de *scaffolds* as propriedades dos mesmos, pois, por exemplo, alguns materiais metálicos são muito fracos para serem arrançados na arquitetura desejada com estrutura de poros controlada, e alguns metais são muito rígidos e podem fraturar quando arrançados nesta estrutura. Portanto, cada material possui diferentes requisitos de processamento e variação no grau de processabilidade para formar um *scaffold* (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Para confecção de *scaffold*, todos os materiais e considerações realizadas no item 3.2 podem ser aplicados ao mesmo, por isso no presente trabalho decidiu-se confeccionar *scaffolds* metálicos. Além do mais, tanto o titânio poroso, quanto suas ligas porosas tem mostrado excelentes propriedades mecânicas como implantes ortopédicos permanentes, sob condições de carregamento mecânico. Muitos estudos científicos pré-clínicos e clínicos demonstram que a utilização de *scaffolds* de Ti é viável. Esponjas de Ti permitem o crescimento de osso no interior de seus poros interconectados, e foram utilizadas para recuperação de defeitos do osso marginal ou aumento do osso. Por outro lado, malhas de fibra de Ti também são um *scaffold*, o qual garante mais investigações como uma ferramenta clínica para cirurgias de reconstrução óssea. Em testes in-vitro elas agiram como *scaffold* para adesão e diferenciação de pré-osteoclastos, e em testes in vivo o material se revela osseocondutor, demonstrando resultados encorajadores (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009). Titânio com estrutura porosa geralmente apresenta resiliência a qual pode reduzir os efeitos de *stress shielding*, e quando esta possui poros interconectados com tamanho variando entre 100–500 μm , a fixação do implante pode ser melhorada devido ao crescimento de osso no interior dos poros (KIM et al., 2013).

Assim, devido aos casos bem sucedidos da utilização do titânio e suas ligas como *scaffolds* encontrados na literatura, e as considerações realizadas no item 3.3, decidiu-se

neste trabalho confeccionar-se *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr, afim de melhorar a adequação desta liga para recuperação do osso.

Para a produção de *scaffolds* metálicos, com alta porosidade e área superficial para aplicações de suporte de carga, foram desenvolvidos inúmeras técnicas de obtenção dos mesmos. O objetivo básico das técnicas de fabricação de *scaffolds* disponíveis é produzir uma microarquitetura em um *scaffold*, a qual é altamente porosa e permite adesão celular, vascularização e fluxo de nutrientes em seu interior. Porém considerações mecânicas limitam o espectro de porosidade em um tamanho de poro ótimo, o qual pode ser empregado para produzir uma estrutura funcional. A resistência mecânica e a ductilidade de estruturas porosas são muito sensíveis à densidade final, ao tamanho de poro, ao tipo de material escolhido, e aos parâmetros de fabricação. *Scaffolds* metálicos podem ser produzidos por uma grande variedade de processos, indo desde técnicas convencionais até os processos mais sofisticados, sendo que a escolha de um deles depende dos requisitos da aplicação final. A escolha de um material e design para um *scaffold*, assim como de um método de obtenção do mesmo e possíveis modificações superficiais adicionais, são importantes para o sucesso do uso de *scaffold* para regeneração do osso (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Dentre os métodos convencionais de produção de *scaffolds* incluem-se a sinterização de pós metálicos, sinterização de fibras metálicas, métodos de *space-holder*, réplica de esponja polimérica, malhas de fibras e ligação de fibras, síntese de auto propagação a altas temperaturas (*self propagating high temperature synthesis*, SHS), sinterização por plasma (*spark plasma sintering*, SPS) ou técnica de consolidação assistida por campo (*field assisted consolidation technique*, FAST), injeção de gás em metal fundido, decomposição de agentes de formação de espuma, deposição de vapor sobre pré-forma, e formação de espuma no estado sólido por meio de expansão de argônio, o qual preenche os poros (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009; KIM et al., 2013; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006; TROMBINI et al., 2007).

Entretanto, há limitações inerentes nestes métodos de processamento, os quais oferecem pouca capacidade de controle preciso do tamanho do poro, da geometria do poro, da distribuição espacial do poro, da interconectividade dos poros, da porosidade, etc. Como resultado, há poucas técnicas de fabricação capazes de produzir estruturas porosas, com a maioria dos requisitos desejados para um *scaffold* para regeneração do tecido ósseo. Além do mais, a fabricação de estruturas porosas de Ti e suas ligas está associada a algumas

dificuldades, dentre as quais a mais notável é a extrema afinidade química do titânio líquido em atmosferas as quais contenham gases como oxigênio, hidrogênio, e nitrogênio, o que eventualmente pode levar a uma forte redução da ductilidade. O Quadro 8, adaptado de Ryan; Pandit e Apatsidis (2006), mostra a comparação entre os diferentes métodos de fabricação de *scaffolds* convencionais.

Um método mais avançado no qual se tem realizado muito desenvolvimento, e que vale a pena ser mencionado, é a prototipagem rápida. Muitos pesquisadores e cirurgiões acreditam que, ao invés de *scaffolds* biodegradáveis, *scaffolds* metálicos porosos, modificados bioquimicamente, são mais adequados para o desenvolvimento de implantes para aplicações, onde eles devem suportar carregamentos mecânicos. As direções futuras do campo de pesquisa em *scaffolds* estarão provavelmente focadas na combinação eficiente de materiais osseocondutores, fatores de crescimento de osso e abordagem de regeneração de tecido à base de células, usando estruturas compósitas de transportadores para reconstrução e reparo de tecidos. O objetivo é obter um material substituto funcional para o osso danificado, por meio de um procedimento no qual se evite a etapa de proliferação de células ósseas antes da implantação no local desejado. Portanto, ainda precisa-se desenvolver um *scaffold* que possua todas essas propriedades (ALVAREZ; NAKAJIMA, 2009).

Vários métodos têm sido reportados para a fabricação de Ti poroso, incluindo a prototipagem rápida, a réplica de esponja polimérica e *freeze casting*. A maioria deles somente focaram o controle da estrutura do poro, como tamanho e formato dos poros, assim como sua interconectividade, os quais são um dos fatores mais importantes para a pesquisa de materiais porosos, como já mencionados em parágrafos anteriores. Entretanto, para aplicações reais, notáveis em implantes comerciais com formas complexas, o controle do formato próximo ao final precisa ser considerado, uma vez que é extremamente difícil a conformação ou a usinagem de metais com porosidade aberta, devido ao comportamento dúctil dos mesmos (KIM et al., 2013).

Durante a conformação ou usinagem, os poros são facilmente fechados por deformação do metal ou contaminados por detritos. Por exemplo, na usinagem, a remoção de material pela ferramenta de corte causa deformação na superfície e pode liberar detritos, tanto da ferramenta quanto do próprio material usinado, os quais podem entrar no poro. Para superar esta limitação, pode-se tanto controlar as condições de processamento, como velocidade e profundidade de usinagem, quanto escolher uma ferramenta de corte mais adequada. Porém, segundo Kim et al. (2013), o ajuste das condições de processamento e a

escolha adequada do ferramental, só reduzem o problema, mas não o resolvem completamente (KIM et al., 2013).

Quadro 8 – Comparação entre os vários métodos convencionais de fabricação de scaffolds metálicos.

Porosidade fechada		Porosidade aberta	
Distribuição aleatória de poros	Gradiente de porosidade*	Não homogêneos	Homogêneos
Injeção de gás em metal fundido ($\epsilon = 10-75\%$)	Sinterização por plasma (SPS) ($\epsilon = 50-60\%$)	Sinterização de pós metálicos ($\epsilon = 20-90\%$)	Sinterização de malhas de fibras ($\epsilon \leq 90\%$) Ligação de fibras ($\epsilon \leq 70\%$)
Decomposição de agentes de formação de espuma	Precursores metálicos ($\epsilon \leq 80\%$)	Técnica de consolidação assistida por campo (FAST) ($\epsilon = 50-60\%$)	Sinterização de fibras metálicas ($\epsilon = 20-80\%$)
	Precursores cerâmicos ($\epsilon = 40-80\%$)		
Aprisionamento de gás ($\epsilon = 45-55\%$)		Métodos de <i>space-holder</i> ($\epsilon \leq 70\%$) Replicação ($\epsilon = 80-95\%$) Síntese de auto-propagação a altas temperaturas (SHS) ($\epsilon \leq 50\%$)	

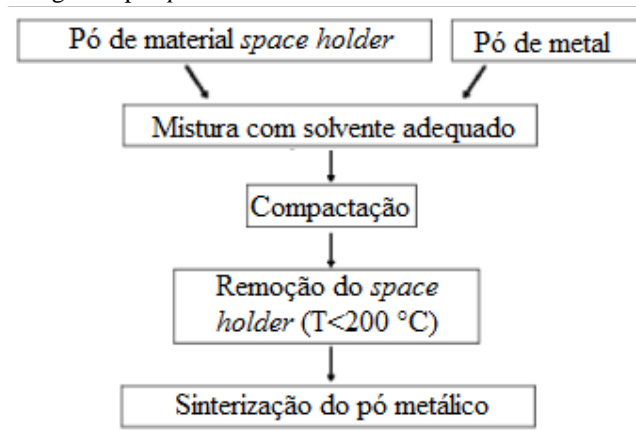
Fonte: (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006). Os números em parênteses correspondem aos valores de porosidade típicos (ϵ) que cada método pode alcançar. * Poros grandes próximos à superfície e poros pequenos longe da superfície, sendo que a porosidade varia de zero, no interior do material, e vai crescendo conforme se aproxima da superfície, chegando nos valores indicados entre parênteses.

Assim, para satisfazer todas as combinações de requisitos apresentados nos itens 3.2, 3.3 e 3.4, decidiu-se utilizar a técnica de *space holder*, para obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr com estrutura porosa, pois ela tem a vantagem de assegurar o controle da porosidade, do tamanho de poro e da distribuição do poro. Esta técnica ainda permite que o compactado seja usinado, caso essa operação seja necessária para se chegar no formato final da peça, com menor possibilidade de fechamento ou contaminação dos poros interconectados, uma vez que estes estarão preenchidos pelos *space holder* (KIM et. al., 2013).

A técnica de *space holder* é um processo de fabricação a qual pode produzir peças de metal poroso com grande porosidade. A Figura 7, adaptada de Ryan; Pandit e Apatsidis

(2006), mostra um diagrama esquemático das etapas relevantes da técnica de processamento por *space holder*. O processo começa com a mistura do pó metálico com o pó de um material *space holder* apropriado. Em seguida a mistura é compactada para formar a peça verde, a qual é submetida a um tratamento térmico de baixa temperatura apropriado para remover o material *space holder*. Este tratamento leva a peça a verde ao estágio inicial da sinterização das partículas, que estão em contato, resultando na formação inicial do pescoço. A sinterização continua a altas temperaturas para continuar o crescimento do pescoço, levando à densificação, de forma que ainda haja porosidade, e a melhoria da integridade estrutural da peça. Uma dificuldade que geralmente ocorre neste método é a retirada de grandes quantidades de material do *space holder* do compactado (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

Figura 7 – Diagrama esquemático mostrando a sequencia individual das etapas de processamento requeridos na técnica de metalurgia do pó *space holder*.



Fonte: (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

Portanto, como o material *space-holder* vai introduzir no material porosidade, pode-se dizer que ele se trata de um agente espaçante. Ou seja, o *space-holder* é uma substância com morfologia e dimensões pré-definidas, que será misturada no pó metálico, na proporção em volume de porosidade desejada, que na etapa de compactação vai ocupar um espaço, o qual após a etapa de remoção da substância dará origem a um poro. Assim no processo de preparação dos pós, o tamanho médio de partícula do pó metálico deve ser menor que o tamanho médio de partícula do *space holder*. Além do mais, a pressão de compactação da mistura de pós, deve ser alta o suficiente, para dar a estrutura resistência mecânica suficiente para manter a geometria desejada durante o processo de formação da peça porosa. Este método dá origem a uma estrutura com poros quase homogêneos e altos

níveis de porosidade, entre 60–80%. Por meio da escolha do tamanho, forma e quantidade do pó do *space holder*, pode-se controlar as propriedades mecânicas do *scaffold*, uma vez que a estrutura dos poros são um dos fatores determinantes nestas propriedades. O tamanho de partícula do *space holder* pode ser controlado por meio de peneiramento, e reduzido por moagem (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

Como o processo de *space holder* é um processo de metalurgia do pó, a compreensão desta técnica auxilia no ajuste das propriedades mecânicas do *scaffold* por meio de mudanças de parâmetros na mesma.

3.5 Metalurgia do pó

Dentre as várias tecnologias de fabricação de peças metálicas, a metalurgia do pó é a tem atraído interesse devido a possibilidade de se obter peças complexas, de alta qualidade, e com tolerâncias dimensionais próxima à final, reduzindo assim as etapas de processamento, o que torna o processamento mais econômico (GERMAN, 1994). A metalurgia do pó é o processo pelo qual um metal ou liga na forma de uma massa de partículas secas (normalmente menores do que 150 μm de diâmetro máximo) são convertidas em um componente de engenharia com um determinado formato, e possuindo propriedades as quais o permitem ser usado, na maioria dos casos, sem a necessidade de mais processos subsequentes (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

As etapas básicas da metalurgia do pó são a produção do pó, compactação do pó em uma pré-forma que possa ser manejada, e a sinterização. A sinterização envolve o aquecimento da pré-forma, a uma temperatura inferior ao do ponto de fusão do constituinte de maior quantidade. Nesta temperatura as partículas perdem a sua identidade por meio do processo de interdifusão, e as propriedades do componente são desenvolvidas (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Todas estas etapas da metalurgia serão discutidas mais detalhadamente nos próximos itens, com ênfase para o Ti e suas ligas.

3.5.1 Formas de obtenção de pós metálicos

A produção do pó metálico é uma das bases importantes para todo o campo da metalurgia do pó, e o volume de produção do metal é controlado pelo uso deles na fabricação de produtos sinterizados (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). O conhecimento do processo de produção do pó dá uma boa base para estimar e entender algumas de suas características (GERMAN, 1994). Quase todos os materiais podem ser produzidos na forma de pó, mas o método a ser escolhido para a fabricação de um pó depende das propriedades específicas requeridas para o mesmo. Escolher o método de produção do pó mais adequado é importante, pois ele pode afetar as características do pó, e outras etapas de processamento subsequentes na metalurgia do pó (GERMAN, 1994; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). As quatro principais categorias de técnicas de fabricação de pó são baseadas na cominuição mecânica, reações químicas, deposição eletrolítica, e atomização (GERMAN, 1994). Além delas, muitas outras técnicas específicas podem ser usadas para um dado material escolhido (GERMAN, 1994).

A formação de um pó envolve a introdução de energia no material, para se criar novas superfícies, e conseqüentemente nova área superficial. As características importantes para um processo de produção de pó são: a eficiência do processo, a quantidade de energia contida nele, o tipo de matéria prima, e possíveis fontes de contaminação. A seleção de um processo de produção de pó dentre vários possíveis depende: da compreensão do processo, se o mesmo é economicamente viável, das características finais do pó resultantes do processo, e se estas características estão de acordo com as propriedades esperadas para a aplicação pretendida (GERMAN, 1994).

Para produzir-se pó de Ti existem alguns processos comumente utilizados, como a redução metalotérmica, atomização por força centrífuga, atomização por plasma, processo de hidrogenação–desidrogenação (HDH), processo eletrolítico, dentre outros mais específicos (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Dentre estes, a redução metalotérmica é o método mais comum de redução de compostos de Ti, assim como para produção de alguns metais refratários e metais altamente reativos, como Zr, Nb, Ta, urânio (U), tório (Th), etc (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). A redução metalotérmica consiste na reação de um composto do metal, do qual se deseja obter o pó, com um metal redutor, sendo o Na, Ca e Mg os mais comumente utilizados, por meio de aquecimento e

fusão do metal redutor (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). O processo metalotérmico para produção de pó de Ti é conhecido como processo Kroll, no qual o tetracloreto de titânio (TiCl_4) é reduzido pelo Mg metálico. Primeiramente, um reator, confeccionado em aço, é aquecido externamente até o lingote de Mg fundir. Em seguida o haleto é então introduzido como TiCl_4 (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). A reação de redução é exotérmica e produz calor suficiente para manter a temperatura de reação entre 800°C e 1000°C .



Após completada a reação de redução, a maior parte do cloreto, produto resultante da reação, o qual encontra-se no estado líquido, é retirado por meio de escoamento por algum dispositivo adequado. Assim que ocorre o resfriamento do reator até a temperatura ambiente, a mistura de esponja de Ti sólida, bicloreto de magnésio (MgCl_2) e Mg metálico não reagido são removidos do recipiente por usinagem. A separação destes materiais é realizada tanto por destilação a vácuo quanto por lixiviação seletiva. As partículas de titânio puro são separadas da esponja, por exemplo por moagem, e depois selecionadas por peneiramento, para obter-se partículas dentro de uma faixa de tamanho de partícula desejada, as quais podem ser utilizadas no processo de metalurgia do pó subsequentes (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Ao utilizar o pó elementar produzido por meio do processo Kroll para produzir peças por metalurgia do pó, obtêm-se matéria prima mais barata, e elimina-se muitas das etapas subsequentes de acabamento da peça. Também deve ser mencionado que ao final deste processo o pó contém quantidades residuais de cloreto, aproximadamente 1500 ppm de sal, e outros elementos intersticiais os quais podem prejudiciais as propriedades finais do produto, especialmente se os mesmos serão utilizados em aplicações de alta performance (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Outra forma de produção de pó de Ti é por meio do processo de hidrogenação-desidrogenação. Neste processo, primeiramente obtêm-se o hidreto de titânio (TiH_2) a partir do titânio metálico, aquecendo-se o mesmo na faixa de temperatura entre 300°C e 500°C em atmosfera de hidrogênio. Em seguida, como o hidreto é muito frágil, o mesmo pode ser moído em um moinho de bolas para se obter o pó na granulometria desejada. Após a moagem, o pó é desidrogenado por meio de aquecimento em alto vácuo, na mesma faixa de temperatura na qual realizou-se o processo de hidrogenação, com cuidado para evitar a contaminação do pó por oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e carbono durante o

processo. O pó produzido por este processo é muito reativo e, portanto, precauções especiais devem ser tomadas, como adsorção de gás inerte na superfície do pó, para evitar ignição espontânea do mesmo ao ser exposto ao ar (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

O processo de hidrogenação-desidrogenação não envolve nenhuma etapa de purificação, e portanto, é esperado no pó final, um aumento nas concentrações de O_2 e N_2 , dependendo da qualidade do gás hidrogênio e do vácuo utilizados. Outros pós metálicos que também podem ser obtidos por este processo são o Zr, Ta, háfnio (Hf), U, Th, ítrio (Y) e Mg (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Já o processo eletrolítico de obtenção de pó de Ti, é baseado na eletrolise do sal fundido, usando-se anodos solúveis de esponja ou de pedaço de metal, o qual seria descartado. Por meio deste processo, também pode-se eletrolisar o $TiCl_4$, de tal forma que, pesquisas revelam a presença de menor quantidade de impurezas como Fe, N_2 e cloretos nos pós titânio produzidos por meio da eletrolise de eletrodos cloreto-fluoreto, do que nos mesmos produzidos por meio da eletrolise de eletrodos de cloreto somente. A extensão da redução nos níveis de impureza é determinada pela concentração de íons de flúor no eletrodo, e pelo tamanho das partículas do pó, e a quantidade de O_2 nestes pós é relativamente alta. As mudanças mais marcantes no tamanho de partícula ocorrem na proporção flúor-titânio de 6:1, e têm-se estabelecido que a presença de flúor na proporção F:Ti de 1,5:1 no eletrodo, reduz a densidade aparente e a fluidez do pó. Este processo é muito útil também para a reciclagem de pedaços de zircaloy, transformando-os na forma de pó (UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Outro processo de obtenção de pó de Ti é o processo de atomização por força centrífuga. Neste processo se utiliza a força centrífuga para desintegrar o metal fundido, e pode envolver uma ou duas etapas de processamento. No processo de uma única etapa, um filme líquido é produzido na superfície de uma barra consumível de uma determinada liga, a qual se encontra em rápida rotação, por um arco (processo de eletrodo rotacional), ou um plasma ou uma fonte de feixe de elétrons. O eletrodo ou barra utilizado no processo, o qual está em rotação acima de 15000 rpm, tem que se adequar aos requisitos rigorosos tais como estabilidade, uniformidade e qualidade de superfície. Outro fator importante neste processo, é que o metal a ser fundido, para formar o filme de metal fundido, não pode ser muito superaquecido, uma vez que o material fundido sai rapidamente da superfície do eletrodo (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

No processo de duas etapas, estes problemas são superados pela separação dos estágios de fusão e de desintegração. O estágio de desintegração pode ser realizado por uma roda, disco ou copo resfriado, em rápida rotação. O problema deste processo é a transferência da alta velocidade rotacional para o metal fundido. Quando utiliza-se baixas taxas de fusão neste processo, a desintegração do metal fundido ocorre pelo mecanismo de formação direto da gota (*direct drop formation mechanism, DDF*). Primeiramente uma partícula se desprende das protuberâncias do líquido, na aresta do disco ou copo em rotação, formando uma gota, a qual ainda fica ligada ao líquido por um curto período de tempo por meio de um fio fino de líquido, e é, em seguida, emitida como uma segunda partícula menor. A distribuição do tamanho de partícula, portanto, se torna bimodal no mecanismo DDF (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Quando são utilizadas altas taxas de fusão no processo de atomização por força centrífuga de duas etapas, as protuberâncias se esticam até o ligamento, o qual se rompe em muitas partículas na forma de cordas, por meio do mecanismo de desintegração de ligamento (*ligament desintegration mechanism, LD*). A proporção de partículas secundárias aumenta substancialmente com o aumento da taxa de aquecimento, de tal forma que, a taxas de aquecimento ainda maiores, um filme de metal fundido é formado nas arestas do disco, ou copo, do qual diretamente são emitidas gotas, por meio do mecanismo de desintegração de filme (*film desintegration mechanism, FD*) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Um tratamento matemático da desintegração por força centrífuga pode ser dado pela equação:

$$d_D = \frac{1}{2\pi n} \sqrt{\frac{6\gamma_S}{Q_S R}} \quad (2)$$

Onde, d_D é o diâmetro da gota, γ_S é a tensão superficial do metal fundido, Q_S é a densidade do metal fundido, n é o número de rotações, e R é o raio do disco ou copo em rotação. O diâmetro da gota diminui com o aumento da velocidade rotacional, aumento da densidade do fundido, e redução na velocidade de fusão (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

O formato final da partícula, produzida pelo processo de atomização por força centrífuga, é esférico. A vantagem deste processo é a estreita distribuição do tamanho de partícula, sendo que o tamanho de partícula médio, entretanto é grosseiro, variando na faixa de 150 à 250 μm para o processo de uma única etapa. Já para o processo em duas etapas, o tamanho médio de partícula se encontra na faixa de 80 à 90 μm , o qual só pode

ser obtido se imprimir uma velocidade de rotação superior à 25000 rpm (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

A principal vantagem do processo de atomização por força centrífuga de uma única etapa, é que o metal fundido não entra em contato com a cerâmica do cadinho ou revestimento. Este processo é, portanto adequado para a fabricação de pós de metais refratários como tungstênio, ou pós de metais muito reativos como ligas de Ti, e possui capacidade de produção pequena, de 1 a 6 kg por minuto. Já o processo de atomização por força centrífuga em duas etapas, é utilizado na fabricação de pós metálicos de alumínio, ligas de Ti, superligas e metais refratários (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Outra forma de obter pó de metais muito reativos, como o Ti, é por meio de processos eletroquímico, nos quais o pó é produzido por eletrolise, que é um processo de redução, no qual os íons metálicos são reduzidos por uma corrente catódica. O potencial catódico necessário para deposição depende da posição do metal na série eletromotiva, e especialmente do processo de inibição do eletrodo, que pode gerar a sobretensão elétrica necessária para a deposição. Sempre que possível este processo é realizado em soluções aquosas, porém, para metais altamente reativos, os quais formam óxidos muito estáveis, a deposição tem que ser realizada de soluções eletrolíticas de sais fundidos. Enquanto a temperatura utilizada no processo em solução aquosa é relativamente alta, acima de 60°C, o processo em sais fundidos ocorre à temperaturas ainda maiores, a qual depende da temperatura de fusão do ponto eutético, dependendo do diagrama de fases, que deve conter concentração razoável de metal para ser depositado. O pó pode ser obtido direta ou indiretamente, e no caso deste último, por meio da moagem geralmente de material depositado fragilizado por hidrogênio. Os principais parâmetros deste processo são: concentração de íons metálicos, condutividade do eletrólito, temperatura, voltagem, densidade de corrente e circulação do banho, e, em casos especiais, a adição de colóides com o intuito de inibir o crescimento dos núcleos. Em soluções aquosas, baixas temperaturas e alta densidade de corrente facilitam a precipitação do pó em vez de grandes depósitos.

No próximo subitem será abordado o método de obtenção de pó de ligas por meio da moagem de alta energia (MAE), Este processo permite obter-se maior homogeneidade na distribuição dos elementos de liga, pó com maior energia acumulada, a qual favorecerá o processo de sinterização, e maior rugosidade superficial, que mantenha-se em maior quantidade do que em outros processos, o que se ocorrer facilitará o agregamento de células ósseas ao implante.

3.5.2 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia (MAE) é uma técnica de processamento de pó, a qual permite a produção de materiais homogêneos a partir da mistura de pós elementares. John Benjamim e colaboradores no laboratório internacional de níquel (INCO) desenvolveram o processo por volta de 1966, o qual foi resultado de uma longa pesquisa para produzir superligas de níquel, para aplicação em turbinas a gás. Dois termos diferentes são comumente empregados, para se referir ao processamento de partículas de pó em moinhos de bolas de alta energia, os quais são mechanical alloying (MA), o qual descreve o processo de mistura de pós, de metais ou ligas/compostos diferentes, quando estes são moídos juntos, e mechanical milling (MM), no qual pós de metais, intermetálicos ou pré-ligados, de composição uniforme, ou em proporção estequiométrica, são moídos juntos, onde a transferência de material para homogeneização não é necessária (SURYANARAYANA, 2001).

O processo de MA começa com a mistura de pós na proporção certa, e carregamento da mistura de pó no moinho, juntamente com o meio de moagem, geralmente esferas de aço. Em seguida, esta mistura é moída pelo intervalo de tempo desejado, até atingir-se um estado estável, no qual a composição de todas as partículas do pó se encontra na mesma proporção de elementos da mistura de pós iniciais. O pó moído é consolidado na forma maciça e tratado termicamente para se obtenha a microestrutura e propriedades desejadas. Portanto os principais fatores do processo de MA são a matéria prima, o moinho, e as variáveis de processo (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.1 Matéria prima

A matéria prima usada no processo de MA, são pós puros amplamente disponíveis comercialmente, com tamanho de partícula variando entre 1 e 200 μm , o qual não é muito crítico para o processo. Porém, o tamanho de partícula deve ser menor do que o tamanho das esferas de moagem, pois o tamanho de partícula diminui exponencialmente com o aumento do tempo de moagem, e atinge o valor de alguns microns somente após alguns

minutos de moagem. Os pós de matéria prima caem nas amplas categorias dos metais puros, principais ligas, pós pré-ligado, e compostos refratários. No começo da MA, durante o carregamento do pó, 15 % do volume do mesmo consistia de um pó metálico dúctil, capaz de se deformar durante a compressão, para agir como um ligante. Entretanto, atualmente tem-se moído com sucesso mistura de metais completamente frágeis, resultando na formação de liga e, portanto, não é mais necessária a presença de um metal dúctil durante o processo de moagem. Conseqüentemente, misturas de pós dúctil-dúctil, dúctil-frágil, e frágil-frágil são moídos para se obter novas ligas. A mistura de partículas de pó sólidos e líquidos, também tem sido moídas recentemente (SURYANARAYANA, 2001).

Ocasionalmente, pós metálicos são moídos em meio líquido, e este processo é conhecido como moagem úmida, e se nenhum líquido está envolvido, então refere-se a este processo como moagem a seco. Tem sido relatado que, a moagem úmida é um método mais adequado do que a moagem a seco, para obtenção de pós mais finos, pois as moléculas do solvente se adsorvem nas novas superfícies formadas nas partículas, e reduzem suas energias superficiais. Outro fator importante da moagem úmida, é a menor aglomeração de partículas de pó neste processo. Também tem se relatado que, a taxa de amorfização é mais rápida durante a moagem úmida, do que durante a moagem a seco. Entretanto, uma desvantagem da moagem úmida é o aumento na contaminação do pó (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.2 Tipos de moinhos

Diferentes tipos de moinhos de alta energia de esferas são utilizados para produzir pós por MA. Eles diferem entre si pela capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para resfriamento, aquecimento, etc. Nos próximos parágrafos serão descritos mais detalhadamente os moinhos SPEX e Pulverisette, por serem os mais comumente empregados em laboratórios para desenvolvimento do processo de MA, mas só para constar existem muitos outros como o moinho *attritor*, os moinhos comerciais e outros desenvolvidos para aplicações especiais (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.2.1 Moinho SPEX

A Figura 8(a), adaptada de Suryanarayana (2001), apresenta um moinho SPEX típico, o qual pode moer de 10 a 20 g de pó por vez, e é o mais comumente utilizado para investigações laboratoriais, e para propósitos de redução do tamanho de partícula. Estes moinhos são produzidos pela SPEX CertPrep, Metuchen, NJ. A configuração mais comum deste moinho consiste de um jarro, contendo a amostra e as esferas de moagem, fixado em um engate, o qual é agitado energeticamente para frente e para trás muitos milhares de vezes por minuto. Tal movimento é ainda combinado com um movimento lateral das extremidades do jarro, de tal forma que parece que o jarro está descrevendo um movimento em 8 ou infinito. Em cada agitação do jarro, as esferas colidem entre si, com a amostra e as extremidades do jarro, de tal forma que ocorre mistura e moagem da amostra. Por causa da amplitude, por volta de 5 cm, e da velocidade, por volta de 1200 rpm, da movimentação do engate, as velocidades das esferas são altas, da ordem de 5 m/s, e conseqüentemente a força de impacto das esferas é alta. Portanto, estes moinhos podem ser considerados como uma variedade de alta energia de esferas (SURYANARAYANA, 2001).

Uma grande variedade de jarros confeccionados em materiais diferentes está disponível para este tipo de moinho, dentre os quais se incluem aço endurecido, alumina, carbetto de tungstênio, zircônia, aço inoxidável, nitreto de silício, ágata, plástico, e metacrilato (SURYANARAYANA, 2001). Um exemplo típico de jarro confeccionado em carbetto de tungstênio, vedação e esferas de moagem é mostrado na Figura 8(b), adaptada de Suryanarayana (2001).

Figura 8 – Figura ilustrativa (a) do moinho SPEX 8000, e (b) do conjunto composto pelo jarro e esferas de moagem de carbetto de tungstênio, tampa e vedação.



Fonte: (SURYANARAYANA, 2001).

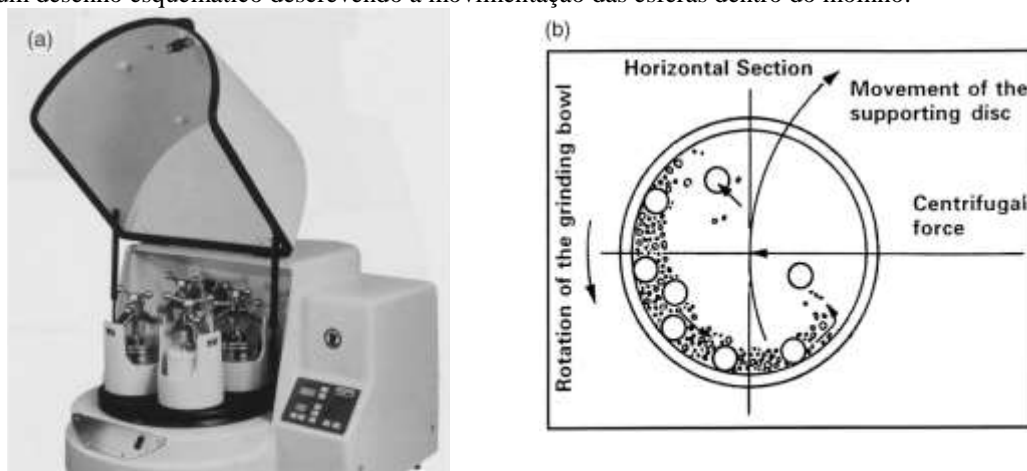
3.5.2.2.2 Moinho de bolas *Fritsch Pulverisette*

Outro moinho popular para condução de experimentos de MA, é o moinho de bolas planetário, conhecido como Pulverisette, ilustrado na Figura 9(a) adaptada de Suryanarayana (2001), no qual algumas centenas de gramas de pó podem ser moídas ao mesmo tempo. Estes moinhos são fabricados pela Fritsch GmbH na Alemanha. O moinho de bolas planetário deve este nome ao movimento similar ao planetário dos seus jarros. Neste tipo de moinho os jarros estão posicionados em um suporte, que por sua vez está fixado em um disco, de tal forma que um mecanismo de movimentação especial faz com que os jarros e disco se rotacionem em torno de seus próprios eixos. A força centrífuga, produzida pela rotação dos jarros e dos discos entorno de seus eixos, age no conteúdo do jarro, o qual consiste do material a ser moído e de esferas de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

Uma vez que os jarros e o disco suporte rotacionam em direções opostas, as forças centrífugas agem alternadamente na mesma direção e em direções opostas. Isto faz com que as esferas de moagem corram sobre a parede causando o efeito de fricção, seguido pela moagem e levantamento das esferas de moagem. Estas passam a viajar livremente pela câmara interna do jarro e colidem contra a parede oposta, causando o efeito de impacto, como ilustrado na Figura 9(b), adaptada de Suryanarayana (2001).

Mesmo que a velocidade de rotação do disco e dos jarros, não pudesse ser controlada independentemente nas primeiras versões, nas versões mais modernas este tipo de controle pode ser feito. Em um único moinho pode-se possuir tanto duas, Pulverisette 5 ou 7, quanto quatro estações de moagem, Pulverisette 5. Recentemente, uma única estação de moagem também foi desenvolvida, Pulverisette 6. Os jarros e as esferas de moagem podem ser confeccionados em oito materiais diferentes, os quais são ágata, nitreto de silicone, sinterização coríndon, aço cromado, zircônia, aço Cr-Ni, carbeto de tungstênio, e poliamida plástica. Um exemplo típico de jarro confeccionado em carbeto de tungstênio, vedação e esferas de moagem é mostrado na Figura 8(b), adaptada de Suryanarayana (2001). Mesmo que a velocidade linear das esferas neste tipo de moinho, seja maior do que a mesma para o moinho SPEX, a frequência de impactos neste último é muito maior. Portanto, em comparação com o moinho SPEX, o moinho *Fritsch Pulverisette* pode ser considerado de moinho de baixa energia de esferas (SURYANARAYANA, 2001).

Figura 9 – Figura ilustrativa (a) do moinho de bolas *Fritsch Pulverisette P-5* com quatro estações, e (b) de um desenho esquemático descrevendo a movimentação das esferas dentro do moinho.



Fonte: (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.3 Variáveis do processo de moagem de alta energia

A moagem de alta energia (MAE) é um processo complexo e por isso envolve a otimização de várias variáveis para que se obtenha a fase e/ou microestrutura desejada no pó (SURYANARAYANA, 2001). Alguns dos parâmetros mais importantes que tem efeito na constituição final do pó são: tipo de moinho; tipo de jarro; velocidade de moagem; tempo de moagem; tipo, tamanho e distribuição de tamanho das esferas de moagem; razão em peso entre esferas e pó; grau (nível) de enchimento do jarro; atmosfera de moagem; agente controlador de processo; e temperatura de moagem.

Todas estas variáveis de processo não são completamente independentes. Por exemplo, o tempo de moagem ótimo depende do tipo de moinho, tamanho das esferas de moagem, temperatura de moagem, razão em peso entre esferas e pó, etc (SURYANARAYANA, 2001).

Quanto ao tipo de moinho, há uma grande variedade deles para se realizar o processo de MA, os quais se diferem entre si pela capacidade, velocidade de operação, e a habilidade de controle da operação por meio da variação da temperatura de moagem e do controle da contaminação do pó. Dependendo do tipo de pó, da quantidade de pó, e da constituição final requerida, pode-se escolher um moinho o qual se adequa melhor. Entretanto, os moinhos mais utilizados são o SPEX, geralmente usado para redução do

tamanho de partícula, e o moinho de bolas planetário *Fritsch Pulverisette*, geralmente usado para produzir grandes quantidades de pó (SURYANARAYANA, 2001).

Com relação ao tipo de jarro, estes podem ser confeccionados em vários materiais. O material do qual os jarros são confeccionados é importante, pois durante a moagem, as colisões no interior do mesmo podem desprender material das paredes do jarro, contaminando assim o pó a ser moído. Se o material do jarro for diferente do material do pó, então pode ocorrer contaminação do pó, porém se o material do jarro for o mesmo do pó, então pode ocorrer troca de material entre ambos e alteração química, se nenhuma precaução for tomada (SURYANARAYANA, 2001). O formato do jarro também influencia na moagem, especialmente a parte interna. Jarros de moinho SPEX com fundo plano têm gerado maiores taxas de formação de liga do que os jarros com fundo redondo (SURYANARAYANA, 2001).

Como mencionado em itens anteriores, os moinhos podem imprimir velocidades diferentes às esferas de moagem. A movimentação do moinho imprime energia cinética às esferas de moagem, que por sua vez transferem energia para o pó por meio dos choques inelásticos, na forma de deformação do pó. Portanto quanto maior a velocidade com a qual o moinho se move, maior será a energia armazenada no pó, ou, maior será energia dada ao sistema. Mas dependendo do desenho do moinho, há uma velocidade máxima com a qual ele pode se mover. No moinho de bolas tradicional, como o planetário, por exemplo, a partir de uma certa velocidade, as esferas ficam fixas nas paredes dos jarros. Então a velocidade máxima que o moinho pode se mover é um pouco abaixo desta velocidade, a qual permite que as esferas caiam de um ponto mais alto possível, imprimindo ao pó uma energia de colisão maior (SURYANARAYANA, 2001).

Outra limitação à velocidade máxima de moagem, é que o meio de moagem pode atingir altas temperaturas. Em alguns casos, nos quais a difusão é necessária, como homogeneização e formação de ligas metálicas, o aumento de temperatura é uma vantagem. Em outros casos, quando se deseja formar uma fase metaestável, por exemplo, o aumento de temperatura é considerado uma desvantagem. A temperatura máxima que pode ser atingida durante a moagem depende do moinho utilizado (SURYANARAYANA, 2001).

Um dos parâmetros mais importantes da moagem de alta energia é o tempo de moagem. Este é escolhido de forma a atingir um estado de equilíbrio entre a fratura e a soldagem a frio das partículas de pó (SURYANARAYANA, 2001). O tempo de moagem

depende: do tipo de moinho usado; da intensidade de moagem, ou velocidade de moagem; da razão esferas de moagem e pó; e da temperatura de moagem.

Estes parâmetros também são específicos para cada sistema de pó. Deve-se notar que o grau de contaminação por impurezas e a quantidade de fases indesejadas aumentam com os tempos de moagem além do necessário. De qualquer maneira é desejável que o pó seja moído apenas pelo tempo necessário (SURYANARAYANA, 2001).

O meio de moagem é composto pelas esferas de moagem e o pó. Como o pó para uma determinada moagem é fixo, o que varia são as esferas de moagem. Os materiais nos quais as esferas de moagem estão disponíveis, são os mesmos utilizados na fabricação dos jarros. A densidade das esferas de moagem deve ser suficientemente alta para gerar impacto no pó. Geralmente recomenda-se utilizar esferas e jarros feitos do mesmo material, para reduzir a contaminação no pó (SURYANARAYANA, 2001).

A eficiência da moagem depende do tamanho e da densidade das esferas de moagem, pois esferas de maior peso irão transferir maior força de impacto para as partículas de pó. A constituição final do pó também depende do tamanho das esferas de moagem. Aparentemente, condições de moagem mais suaves, como pequenos tamanhos de esferas, baixas energias e baixa razão em peso entre esferas e pó, favorecem a formação de fases metaestáveis (SURYANARAYANA, 2001).

O uso de esferas de diferentes tamanhos, evita a formação de uma camada de pó soldada sobre a superfície, formando um recobrimento muito grande, o que reduz a eficiência da moagem. Ao usar esferas de diferentes tamanhos, gera-se uma força de cisalhamento maior, a qual retira as partículas de pó soldadas em excesso nas paredes das esferas, o que aumenta a quantidade de pó moído. Outra vantagem é que, esferas de diferentes tamanhos, fazem com que o movimento das mesmas sejam mais aleatórios (SURYANARAYANA, 2001).

A razão entre peso de esferas e pó tem um efeito significativo no tempo requerido, para atingir uma determinada fase no pó que está sendo moído. Quanto maior a razão, menor é o tempo necessário para a moagem. Isto ocorre, pois ao aumentar-se a proporção dos pesos das esferas de moagem, aumenta-se o número de colisões por unidade de tempo, e conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas de pó, e a formação de liga acontece mais rápido (SURYANARAYANA, 2001).

Também é possível que, devido ao aumento de energia, mais calor seja gerado e isto pode mudar a constituição do pó. A fase amorfa formada pode se recristalizar, se a

temperatura aumentar substancialmente. Como mencionado, condições menos rigorosas, produzem fases metaestáveis, enquanto que condições mais rigorosas produzem fases no equilíbrio (SURYANARAYANA, 2001).

Para a formação de liga entre partículas de pó, devido a forças de impacto exercidas sobre elas, é necessário que haja espaço suficiente para que as esferas e as partículas de pó se movam livremente pelo interior do jarro. Portanto o nível de enchimento do jarro também é um parâmetro importante. Se a quantidade de esferas e pó é pequena, então a taxa de produção é pequena, porém se a quantidade é alta, então não haverá espaço suficiente para as bolas se moverem, e a energia de impacto será menor. Geralmente, usa-se metade do jarro cheio (SURYANARAYANA, 2001).

Outro parâmetro importante é a atmosfera de moagem, pois ela pode contaminar o pó. Portanto, para realizar a moagem, utiliza-se um jarro do qual foi retirado todo o gás, ou utiliza-se gás argônio ou hélio como atmosfera. A utilização do nitrogênio como atmosfera pode gerar nitridos devido à reação do mesmo com o pó. Normalmente, manuseiam-se os jarros, para preenchê-los e esvaziá-los, dentro de “*glove boxes*”, que são câmeras das quais se retira todo gás, e preenche-se comumente com argônio. Alguns pesquisadores tem realizado também a moagem dentro das *glove boxes* (SURYANARAYANA, 2001).

As partículas podem ser soldadas a frio uma as outras, especialmente quando são dúcteis, devido à alta deformação plástica que elas sofrem durante a moagem. Porém uma verdadeira formação de liga entre as partículas de pó, só pode ocorrer quando é mantido um equilíbrio entre a soldagem a frio, e a fratura das partículas de pó. Os agentes controladores de processo (*process controlling agents*, PCA), também chamados de lubrificantes ou surfactantes, são adicionados a mistura de pós durante a moagem, para reduzir o efeito da soldagem a frio (SURYANARAYANA, 2001).

Os PCAs podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, os quais são em sua maioria, mas não necessariamente, compostos orgânicos, que atuam como agentes ativadores de superfície. Os PCAs se adsorvem na superfície das partículas de pó, e minimizam a soldagem a frio entre as partículas do pó, e assim inibem a aglomeração das mesmas. Os agentes ativadores de superfície, adsorvidos na superfície das partículas de pó, interferem na soldagem a frio, e reduzem a tensão superficial do material sólido (SURYANARAYANA, 2001). Uma vez que a energia necessária para o processo físico de redução de tamanho, é dada por:

$$E = \gamma \Delta S \quad (3)$$

onde γ é a energia específica de superfície, e ΔS é o acréscimo da área superficial, a redução na energia superficial, resulta no uso de menores tempo de moagem, e/ou geração de pós mais finos (SURYANARAYANA, 2001).

A natureza e a quantidade de agentes controladores de processo usados, e o tipo de pó moído, vão determinar o tamanho final, o formato e a pureza das partículas de pó. Os usos de grandes quantidades de PCAs normalmente reduzem o tamanho das partículas da ordem de 2-3 vezes, em magnitude. Normalmente utiliza-se de 1-5 %p de PCA na mistura de pós. Para saber qual PCA é o melhor, analisa-se a quantidade de pó produzida, e a sua natureza, se a quantidade de pó produzida, durante a moagem, for alta e a natureza do pó for a esperada, então o PCA é o correto, caso contrário é necessário trocá-lo (SURYANARAYANA, 2001). A quantidade de PCA depende: das características da soldagem a frio das partículas de pó; da estabilidade química e térmica do material; e da quantidade de pó e de bolas de moagem utilizadas.

A decisão de qual PCA utilizar, também pode ser auxiliada pela interação que ocorre entre o metal e os componentes do PCA (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.4 Mecanismo de formação de liga por moagem

Durante o processo de moagem de alta energia, as partículas são repetitivamente achatadas, soldadas a frio, fraturadas e ressoldadas a frio novamente. Na etapa inicial do processo, certa quantidade de pó fica aprisionada entre as esferas de moagem, enquanto estas colidem entre si, achatando as partículas aprisionadas, de tal forma que ocorre deformação plástica destas, gerando encruamento e fratura. As novas superfícies geradas habilitam as partículas a se soldarem, aumentando o tamanho de partícula do pó. Uma vez que, no início do processo as partículas são mais dúcteis, há maior tendência delas se soldarem umas nas outras (SURYANARAYANA, 2001).

Com a deformação contínua, as partículas encruam e fraturam pelo mecanismo de falha por fratura, e/ou por fragmentação da fase frágil presente na partícula de pó, originada da soldagem de partículas de pó de diferentes elementos, misturados para a realização da moagem, no início do processo. Estes processos de fratura ocorrem nas partículas de pó continuamente, gerando redução das mesmas. Neste estágio, o processo de

fratura predomina sobre o de soldagem a frio das partículas, enquanto que no começo da moagem, o processo de achatamento e soldagem prevalece, e gera partículas que internamente apresentam fases diferentes em forma de camadas. Devido ao impacto contínuo das esferas de moagem, a estrutura das partículas é continuamente refinada, mas o tamanho delas não se altera, conseqüentemente, o espaço entre as fases em forma de camada, do início do processo, é reduzido e a quantidade delas aumenta (SURYANARAYANA, 2001).

Depois de certo tempo de moagem, um estado de equilíbrio é atingido, quando é alcançado um balanço entre a taxa de soldagem, a qual tende a aumentar o tamanho de partícula, e a taxa de fratura, a qual tende a reduzir o tamanho de partícula. As partículas menores são capazes de resistir à deformação, sem sofrer fratura, e tendem a se soldarem para formar partículas maiores, enquanto que, como já descrito, as partículas grandes fraturam. Assim há a tendência de as partículas pequenas e as grandes atingirem um tamanho intermediário. Neste estágio, cada partícula contem todos os ingredientes iniciais, na proporção na qual eles foram misturados, e as partículas atingem uma saturação na dureza, devido ao acúmulo de energia de deformação. A faixa de distribuição do tamanho de partícula se torna pequena, pois as partículas de maior tamanho são reduzidas, com a mesma taxa na qual as partículas de menor tamanho se aglomeram, para formar uma maior (SURYANARAYANA, 2001).

Como já mencionado, durante a formação de liga realizada mecanicamente, muita deformação é introduzida na partícula, e isto é evidenciado pela presença de vários defeitos cristalinos como discordância, vacância, falha de empacotamento, e crescimento no número de contornos de grão. A presença destes defeitos aumenta a difusividade dos elementos do soluto na matriz. Além do mais, as características de refinamento de grão diminuem a distância de difusão. Adicionalmente, o aumento de temperatura durante o processo de moagem, facilita o comportamento de difusão, e conseqüentemente, uma verdadeira formação de liga ocorre entre os elementos constituintes. Mesmo que a formação da liga ocorra à temperatura ambiente, algumas vezes é necessário a realização de recozimento no pó, o qual passou pelo processo de formação de liga mecanicamente, em elevadas temperaturas, para que a formação de liga seja ativada (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.2.5 Contaminação do pó

A maior preocupação da moagem de alta energia é a natureza e a quantidade de impurezas, as quais ficam aprisionadas no pó contaminando-o. O pequeno tamanho de partícula, a disponibilidade de grande área superficial, e a formação de novas superfícies durante a moagem, contribuem para a contaminação do pó. Portanto, a contaminação do pó parece ser uma desvantagem inerente deste processo, a menos que cuidados especiais sejam tomados para minimizar ou evitar contaminações (SURYANARAYANA, 2001).

Como já mencionado em itens anteriores, no início do desenvolvimento da MA, esperava-se que, o recobrimento da superfície das esferas de moagem e das paredes mais internas do jarro pelo pó, o qual estava sendo moído, prevenisse a contaminação do pó. Portanto, nas primeiras pesquisas realizadas em MA não prestou-se atenção no problema de contaminação do pó. Entretanto, quando diferentes resultados foram reportados, por diferentes grupos de pesquisadores no mesmo sistema de liga, percebeu-se que a razão destas diferenças pode ter sido devido a diferentes níveis de contaminação. Este problema parece estar em toda parte e agora é encontrado em muitas pesquisas, especialmente quando metais reativos como Ti e Zr são moídos. A magnitude da contaminação parece depender do tempo de moagem, da intensidade da moagem, da atmosfera na qual o pó é moído, e da diferença de resistência mecânica/dureza entre o pó e o meio de moagem (SURYANARAYANA, 2001).

A contaminação do pó metálico pode ser rastreada por meio (i) da pureza química dos pó iniciais, (ii) da atmosfera de moagem, (iii) do equipamento de moagem (jarro e esferas de moagem utilizados), e (iv) do agente controlador de processo adicionado ao pó. A fonte de contaminação (i) pode ser de natureza tanto substitucional quanto intersticial, enquanto que a fonte de contaminação (ii) é essencialmente de natureza intersticial, e a (iii) é principalmente substitucional, mesmo que o carbono do aço, do qual pode ser feito o meio de moagem, possa ser uma impureza intersticial. A contaminação pelo PCA leva a uma contaminação intersticial. A presença de impurezas intersticiais tais como oxigênio e nitrogênio são prejudiciais para metais reativos como Ti e Zr, e, portanto, níveis máximos de impureza são geralmente especificados para propriedades mecânicas e microestruturas aceitáveis. Quantidades substanciais de nitrogênio e oxigênio podem ser absorvidas durante o processo de moagem de ligas de Ti e Zr, e a presença destas impurezas levam a uma mudança na composição destas ligas (SURYANARAYANA, 2001).

Durante a MA partículas de pó ficam presas entre as esferas de moagem e sofrem deformação plástica severa, criando-se novas superfícies devido à fratura das partículas de pó. Adicionalmente, ocorrem colisões entre as esferas de moagem e o jarro, e também entre as próprias esferas de moagem. Todos estes efeitos causam desgaste e dilaceração das esferas de moagem e do jarro, resultando na incorporação destas impurezas ao pó. A contaminação devido a estes efeitos aumenta com o aumento da energia de moagem e também o uso de alta razão em peso entre esferas e pó, maior velocidade de moagem, etc (SURYANARAYANA, 2001).

Muitas tentativas têm sido realizadas para reduzir a contaminação do durante a MA. Um dos caminhos para se minimizar a contaminação é por meio das esferas de moagem e do jarro, utilizando-se os mesmos confeccionados no mesmo material do pó a ser moído. Porém, ainda assim os detritos liberados pelo desgaste e dilaceração seriam incorporados ao pó, o que ainda sim poderia modificar a composição da liga. Mas este problema pode ser superado caso se saiba a quantidade de detritos liberados durante a moagem. Entretanto, devido a grande quantidade de pó de materiais que podem sofrer este processo, é muito difícil encontrar-se esferas de moagem e jarro do mesmo material a ser moído. Portanto, caso não esteja disponível esferas e jarros do mesmo material a ser moído, então um recobrimento fino aderente na superfície interna do jarro e na superfície das esferas, pode ser realizado com o material do pó a ser moído para reduzir a contaminação. Isto pode ser realizado, moendo-se o pó algumas vezes, para que este recubra a superfície interna dos jarros e a superfície das esferas de moagem, até que o pó moído seja o mínimo, e prevenindo-se para que não se forme torrões de pó nas tampas do jarro, os quais podem ser arrancados durante a moagem e contaminar o pó (SURYANARAYANA, 2001).

Em geral, uma regra a qual deve ser seguida, para se evitar a contaminação pelo jarro e esferas de moagem, é usar estes confeccionados em material mais resistente/duro do que o pó a ser moído. Mas uma desvantagem de se utilizar esferas de moagem e jarros de carbetos de tungstênio, durante a moagem de pós menos resistentes, é que o carbetos de tungstênio pode ser incorporado ao pó e, portanto contaminá-lo. De fato, a quantidade de carbetos pode ser tão grande, que picos de difração do mesmo podem ser detectados nos difratogramas, obtidos por difração de raio X do pó moído (SURYANARAYANA, 2001).

A atmosfera de moagem tem sido apontada como a maior causa da contaminação do pó, em muitos casos, porém deve-se distinguir esta contaminação indesejada, da moagem intencional do pó em atmosferas reativas para sintetizar nitretos, carbetos, óxidos, etc. De fato tem sido observado que, se o jarro não é apropriadamente selado, a atmosfera que o

circunda, geralmente ar contendo essencialmente nitrogênio e oxigênio, vaza para o interior do jarro e contamina o pó. Portanto quando metais reativos como Ti e Zr são moídos em jarros selados impropriamente, seus pós são contaminados com nitrogênio e oxigênio. Tem sido relatado, que a realização de purgas não remove o oxigênio e o nitrogênio adsorvido nas superfícies interna do jarro e na superfície das esferas. Portanto o uso de vácuo ou gás inerte é desejável para se prevenir ou minimizar a contaminação do pó. Também tem sido reportado, que o uso de teflon como vedação tem prevenido o vazamento de ar externo para dentro do jarro. Para melhor controle da atmosfera, pode ser utilizado *glove boxes* para se realizar o manuseio do material e a moagem, e assim controlar-se a contaminação (SURYANARAYANA, 2001).

A contaminação do pó gerada pelos PCA é talvez a mais presente. Os PCAs mais utilizados são compostos orgânicos, os quais se decompõem devido ao calor, geralmente em carbono, oxigênio e hidrogênio, os quais reagem com os átomos metálicos e formam indesejavelmente carbetos, nitretos, óxidos, etc. Também é importante lembrar que pode ocorrer contaminação caso um jarro, utilizado para moer um determinado pó, tenha sido utilizado previamente para moer outro pó e não tenha sido propriamente limpo (SURYANARAYANA, 2001).

O nível de contaminação pode ser diferente, para diferentes condições de processamento, e é dependente: do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da natureza do pó, da natureza das esferas de moagem e do jarro, da atmosfera ambiente, da razão em peso entre esferas e pó, da integridade da vedação, e de outros fatores.

Na literatura tem se reivindicado a superioridade de certos moinhos sobre outros, e de certas práticas sobre outras, mas uma investigação sistemática, moendo-se o mesmo pó sobre as mesmas condições em moinhos diferentes, avaliando-se os níveis de contaminação ainda não foi realizado, e parece ser um aspecto importante para produzir pós mais livres de contaminação (SURYANARAYANA, 2001).

3.5.3 Compactação

Após a obtenção do pó, a próxima etapa da metalurgia do pó, consiste em transformar uma determinada massa de pó em uma pré-forma, com formato e densidade

desejados por meio da compactação ou conformação do pó (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Algumas variáveis do processo combinam a operação de compactação com a etapa de sinterização, de tal forma que ao final do processo obtêm-se uma peça sinterizada, ao invés de uma pré-forma. A conformação do pó pode ser realizada de várias maneiras, as quais podem ser a prensagem uniaxial, a prensagem isostática, moldagem por injeção, moldagem por extrusão, moldagem por laminação, prensagem uniaxial a quente, prensagem isostática a quente, entre outras (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GRUPO SETORIAL DO METALURGIA DO PÓ, 2009).

Dentre os processos de compactação apresentados, a prensagem uniaxial é a técnica de conformação de peças mais aplicada na indústria atualmente. Na prensagem uniaxial, primeiramente o pó é alimentado na cavidade do ferramental, composto pela matriz, punção superior e punção inferior. Em seguida aplica-se pressão sobre o pó na direção uniaxial, por meio do punção superior ou de ambos os punções, e por fim retira-se a pré-forma do ferramental (ALBARO, 2001c; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009). Os diferentes movimentos da matriz e dos punções, os quais são os elementos fundamentais do molde, bem como o número de elementos que aplicam a pressão, são os fatores que diferenciam as várias técnicas de compactação a frio (ALBARO, 2001c).

Na prensagem uniaxial de simples ação, após o preenchimento da cavidade do ferramental, o punção superior é introduzido na mesma e aplica-se pressão sobre a massa de pó. Após a compactação e formação da pré-forma, também denominada peça a verde, o punção superior é retirado, e desliza-se o punção inferior, na direção em que o superior foi retirado, até que a peça seja retirada da matriz (ALBARO, 2001c). A fricção que ocorre entre as partículas, e entre estas e o molde, gera um gradiente de densidade na peça, pois parte da pressão de compactação se perde pela fricção (ALBARO, 2001c). A prensagem uniaxial de simples ação é a forma mais simples de se compactar um material, a qual é aplicada em casos onde a peça possui uma geometria simples e espessura reduzida (ALBARO, 2001c; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Peças com espessura muito grande sofrem um efeito chamado de “deslocamento de linha neutra” Isto ocorre pois o pó é um material de compressibilidade e escoabilidade limitadas, e também sofre atrito com a parede, o que leva a variação de densidade ao longo da peça (ALBARO, 2001c; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009). Na prensagem uniaxial de dupla ação, tanto o punção superior quanto o inferior exercem

pressão sobre a massa de pó, a qual se encontra no interior da cavidade do ferramental, o que leva a centralização da linha neutra, sendo por isso empregada em peças mais espessas. O mesmo efeito pode ser conseguido por meio da compactação com flutuação da matriz, no qual o punção inferior fica imóvel, porém a matriz e o punção superior se movimentam, fazendo com que o movimento relativo das peças seja o mesmo. Depois de finalizada a aplicação da pressão, a retirada da pré-forma se dá da mesma forma que na prensagem uniaxial de simples (ALBARO, 2001c; GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2009).

Em casos nos quais a fricção entre as partículas e as paredes do ferramental gera excessiva heterogeneidade na densidade da peça, e/ou a formação de trincas durante a etapa de extração da pré-forma, recomenda-se que a matriz também se movimente. Ela irá acompanhar parcialmente o movimento do punção superior, durante esta etapa de extração, de tal forma que enquanto o punção superior sobe, a matriz desce para facilitar a extração da peça. Esta técnica é denominada prensagem uniaxial de dupla ou simples ação com matriz ou molde móvel (ALBARO, 2001c).

3.5.3.1 Fenômeno da compactação

Nos estágios iniciais da etapa de compactação, o pó possui densidade aproximadamente igual à aparente, com vazios entre as partículas, mesmo após vibração do sistema para acomodar melhor as partículas (GERMAN, 1994). Portanto, para o pó solto, há excesso de vazios e não há resistência mecânica nem número de coordenação, o qual é o número de partículas vizinhas que tocam uma determinada partícula. Assim que a pressão é aplicada, em resposta a ela as partículas se rearranjam, com o preenchimento dos poros maiores, levando a um maior empacotamento. Aumentos na pressão geram melhor empacotamento, e levam a redução da porosidade com formação de novos contatos. Os pontos de contato das partículas sofrem deformação elástica e, portanto em todos os pontos de contato, durante o ciclo de compactação, é armazenada uma energia residual elástica no compactado (GERMAN, 1994).

Em pressões maiores ocorre aumento da densidade, pelo alargamento do contato entre as partículas por meio de deformação plástica. Portanto a pressão causa deformação

localizada nos contatos, levando a encruamento e permitindo que novos contatos se formem, uma vez que o espaço vazio entre as partículas colapsa. As zonas de contato entre as partículas assumem uma aparência plana com perfil circular, e podem ser chamadas de pescoço. A densidade a verde ρ e o diâmetro do perfil circular X estão relacionados pela equação 4 (GERMAN, 1994):

$$X = D \left[1 - \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde D é o diâmetro da partícula e ρ_0 é a densidade inicial correspondente a $X = 0$.

A resistência subsequente das ligações depende da quantidade de cisalhamento nos contatos das partículas. A máxima tensão de cisalhamento ocorre no centro dos contatos e é maior quando o contato é pequeno. Durante a deformação ocorre soldagem a frio nos contatos entre as partículas, o que contribui para o desenvolvimento da resistência do compactado, ou resistência a verde, a qual é a resistência após a prensagem, porém antes da sinterização (GERMAN, 1994).

Com o aumento da pressão de compactação, o volume relativo de cada partícula sofrendo deformação plástica também aumenta. Em baixas pressões, a deformação plástica está localizada nos contatos entre as partículas, entretanto, com o aumento da pressão ela se propaga para toda a partícula, que se torna encruada. Primeiramente os poros de maior tamanho são eliminados, e o número de coordenação da partícula aumenta, para distribuir melhor a carga aplicada nelas. Consequentemente, para mais ganhos na densidade por prensagem (a densidade a verde), maior gasto de energia será requerido da fonte de pressão externa. O número de coordenação tipicamente começa entre seis e sete, enquanto o pó se encontra solto, e durante a compactação, o número de coordenação N_c varia com a porosidade fracional ε como se segue:

$$N_c = 14 - 10,4\varepsilon^{0,38} \quad (5)$$

O número de coordenação aproxima-se de 14 em altas densidades, correspondendo a um tetradecágono. O tetradecágono é um poliedro com eficiente preenchimento de espaço com baixa razão área de superfície e volume. Na realidade uma densificação completa apresenta número de coordenação variando de 13,4 a 14,2 (GERMAN, 1994).

Quando ocorre encruamento considerável ou o material é frágil, a densificação pode ocorrer por fragmentação. A área superficial do compactado aumenta devido à fragmentação das partículas; entretanto a resistência mecânica mostra pouco ganho. Tanto o comportamento da dureza quanto o do encruamento influenciam na compactação. Da

mesma maneira, partículas de pequeno tamanho impedem a compactação, por causa da maior fricção entre as partículas e maior razão de encruamento das mesmas (GERMAN, 1994).

Em pressões de compactação muito altas, superiores a 1 GPa, ocorre deformação massiva, deixando apenas poros pequenos, porém o aumento de pressão além destas pressões não trazem muito benefício. A resposta do material é similar a de um sólido maciço. Em todos os casos o alívio de tensão resulta no relaxamento do material, com liberação da energia elástica armazenada e aumento das dimensões, pois o material recupera a parte elástica da deformação. Este efeito pode ser notado quando se tenta recolocar o compactado de volta na matriz e não se consegue. O nível de recuperação dimensional aumenta aproximadamente com o quadrado da pressão de compactação (GERMAN, 1994).

Em pressões menores que 0,03 MPa, geralmente ocorre rearranjo puro, no qual a mudança de densidade é dependente das características do pó, mas os primeiros 5 a 10 % de redução na porosidade ocorre devido a ele. Em pressões maiores, a maior parte da densificação ocorre devido à deformação plástica do pó, sendo que a porosidade se reduz abaixo de 10% na etapa de deformação plástica. Encruamento extensivo ocorre em pressões entre 50 e 100 MPa, para a maioria dos metais, e por causa dele, a obtenção de aumento de densidade acima de 90% da densidade teórica, é difícil de atingir. Uma vez que, a dureza do pó aumenta e a habilidade de encruamento diminui, pode ocorrer fragmentação, diminuindo o tamanho de partícula e aumentando a resistência a compactação do pó. Estas propriedades inerentes do material combinadas com a cristalografia, a ligação química, a fricção, e o estado da superfície, determinam o quão fácil pode ser a compactação. Características extrínsecas como tamanho e formato de partícula tem grande efeito na compactação (GERMAN, 1994).

3.5.3.2 Influência do material e das características do pó na prensagem

O tamanho de partícula afeta a fricção entre partículas, densidade de empacotamento, e tamanho de poro, de tal forma que partículas de tamanho pequeno são mais difíceis de prensar, uma vez que poros maiores colapsam com aplicação de pressões menores que as

necessárias para colapsar poros menores. Também, o encruamento da partícula pode ser retardado por tamanhos de partícula maiores, uma vez que a distância de deslocamento das discordâncias são maiores. Portanto, a taxa de densificação por meio de pressurização é maior para partículas maiores. Partículas esponjosas com porosidade interna são difíceis de compactar, uma vez que a compactação inicial é causada pelo colapso de poros maiores entre as partículas, levando a uma alta compressibilidade inicial, mas resiste à compactação e dificulta uma alta densificação final. Pós menores, pós endurecidos, e pós esponjosos dão maior recuperação das dimensões após ejeção, e são mais suscetíveis a fratura (GERMAN, 1994).

Fatores que prejudicam a compressibilidade do pó, também afetam a resistência a verde. Quanto maior a resistência do pó, maior a dificuldade esperada para a compactação. Portanto, a resistência ao escoamento, dureza do pó, e o comportamento de encruamento afetam a pressão de densificação. As características as quais melhoram a compressibilidade, também irão melhorar a resistência a verde. Por exemplo, considerando-se o tamanho de partícula, uma característica extrínseca que impede a compactação, se ele for pequeno, a densificação por aplicação de pressão será pequena, o que reduzirá a resistência a verde da peça, a menos que a pressão de compactação seja aumentada. O formato da partícula tem um efeito similar, de tal forma que formatos irregulares, levam a menor densidade aparente e dificultam a densificação em altas pressões. Entretanto, pós de formato irregulares levam a maior resistência a verde, por causa do intertravamento mecânico. O formato de partícula esférico permite maior densidade de empacotamento inicial, mas não fornece resistência a verde aceitável (GERMAN, 1994).

Para formar ligas ou compósitos, é comum realizar-se a mistura de pós elementares para posterior compactação da mistura. Quando pós duros e dúcteis são misturados, o comportamento da compactação é dominado pela conectividade do pó mais duro. Pequenas quantidades de partículas duras presentes tem menor efeito na compactação, mas se estiverem presentes em concentração suficiente, eles formam uma rede dentro da cavidade do ferramental, e irão prejudicar seriamente a compressibilidade. Se as partículas duras forem relativamente maiores, então elas podem apresentar menor efeito na compactação (GERMAN, 1994).

3.5.4 Sinterização

O processo de sinterização tem uma importância especial na metalurgia do pó, uma vez que é por meio dele que se formam as ligações entre as partículas prensadas, na etapa de compactação. Este processo consiste geralmente em aquecer o material entre 2/3 e 3/4 da temperatura de fusão do material. Por meio dele, caso se deseje, pode-se alcançar uma densificação acima 90%, sendo que em alguns casos ajustes no processo podem levar a densificação completa. Portanto, é nesta etapa que se desenvolverão a maioria das propriedades finais do material, pois em alguns casos, se realiza processos subsequentes os quais irão alterar as propriedades do material (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996; GRUPO SETORIAL DO METALURGIA DO PÓ, 2009; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

A ligação das partículas compactadas pode, ou ocorrer em temperaturas abaixo do ponto de fusão, por difusão no estado sólido, sendo conhecida como sinterização no estado sólido, ou ocorrer acima da temperatura de fusão, sendo conhecido como sinterização por fase líquida (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996; 2009; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Na escala microestrutural, a ligação entre as partículas ocorre por meio do crescimento coesivo do pescoço, no contato entre as partículas. Esse crescimento do pescoço causa mudanças nas propriedades da peça a verde (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Na sinterização, as partículas se ligam por meio da movimentação dos átomos, para eliminar a alta energia de superfície associada ao pó, uma vez que a energia de superfície por unidade de volume varia inversamente com o diâmetro da partícula. Tipicamente a energia de superfície pode ser avaliada pela área superficial, uma vez que a superfície contém ligações não balanceadas, o que gera a energia superficial. Consequentemente, quanto maior a área superficial haverá mais ligações desbalanceadas levando a um aumento na energia superficial. Portanto, partículas menores com alta área superficial específica, possuem maior energia de superfície e sinterizam mais rápido. Entretanto nem toda a superfície está disponível para a sinterização, visto que para um sólido cristalino, quase todo contato entre partículas envolve contorno de grão, ao qual está associada uma energia de contorno de grão. O contorno de grão é uma região de defeitos que permite uma alta mobilidade dos átomos, por isso é muito importante para a movimentação atômica (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Os mecanismos de sinterização descrevem o caminho da movimentação atômica, os quais geram fluxo de massa e, para os pós metálicos, são comumente processos difusionais que ocorrem na superfície, ao longo dos contornos de grão, ou por meio da rede cristalina. Os estágios da sinterização seguem uma progressão geométrica, e estão relacionados com a força motriz e a cinética de sinterização, sendo usados para descrever matematicamente o processo de sinterização (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

As mudanças estruturais estão associadas ao crescimento do pescoço, durante a sinterização, o qual é dependente dos mecanismos de transporte, que são principalmente difusionais. Como a difusão é um processo termicamente ativado, isto significa que uma energia específica é necessária para a movimentação atômica, a qual depende da energia fornecida ao átomo ser maior ou igual a energia necessária para que o mesmo deixe a posição atômica atual, para se mover para uma vacância. A quantidade de vacâncias e o número de átomos com energia suficiente para se moverem para elas, varia com relação a temperatura, conforme a equação 6 (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

$$\frac{N}{N_0} = e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (6)$$

onde N/N_0 é a razão entre o número de lugares vazios, ou de átomos ativados, e o número de átomos total, Q é a energia de ativação apropriada, R é a constante dos gases, e T é a temperatura absoluta. Portanto, a sinterização ocorre mais rápida em altas temperaturas, por causa do crescimento do número de átomos ativados e de vacâncias (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Durante o processo de sinterização, a área superficial cai rapidamente a partir de um valor inicial S_0 , e esta queda é medida por meio de um parâmetro adimensional $\Delta S/S_0$, o qual fornece uma forma de medição do grau de sinterização. A área superficial pode ser medida por meio de técnicas de microscopia, adsorção de gás, permeação de gás, entre outras (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Outra forma de se medir o grau de sinterização, pode ser por meio da razão relativa do tamanho de pescoço X/D , que é definido como a razão entre o diâmetro do pescoço dividido pelo diâmetro médio de partícula. Conforme o tamanho de pescoço aumenta durante a sinterização, o compactado têm suas propriedades melhoradas. As mudanças que acompanham o crescimento do pescoço são a redução da área superficial, mudança dimensional (em alguns casos não varia), e densificação. A mudança dimensional $\Delta L/L_0$, geralmente referida como contração, é a variação no valor absoluto de uma dimensão com

relação ao seu valor inicial (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996). Por causa da contração, o compactado se densifica de uma densidade a verde ρ_G , para uma densidade final após a sinterização ρ_S , de acordo com a equação 7 (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

$$\rho_S = \frac{\rho_G}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (7)$$

O parâmetro de densificação ψ , é a mudança na densidade, devido à sinterização, dividido pela mudança necessária, para atingir um sólido livre de poros, como mostrado na equação 8 (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

$$\psi = \frac{(\rho_S - \rho_G)}{(\rho_T - \rho_G)} \quad (8)$$

Onde ρ_T é a densidade teórica. A densificação, densidade final, tamanho de pescoço, área superficial, e contração estão todos relacionados ao processo de eliminação de poros durante a sinterização (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

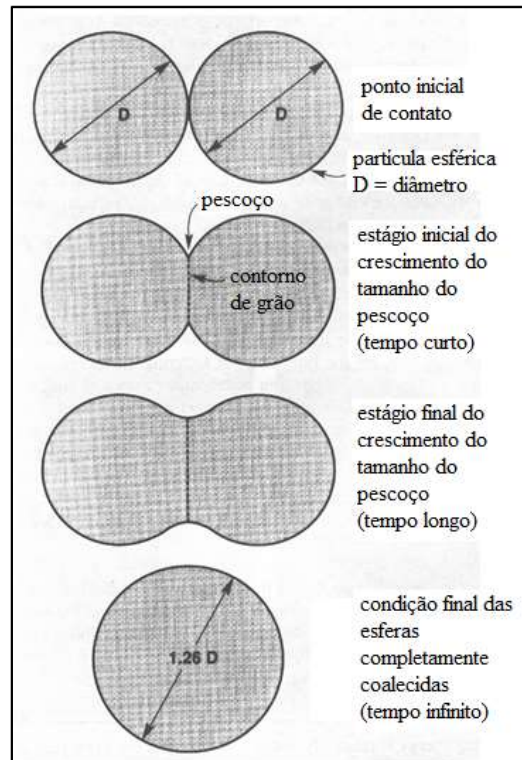
3.5.4.1 Teoria da sinterização

Na Figura 10 adaptada de German (1994), estão ilustradas duas partículas esféricas em contato. No pó compactado há muitos destes contatos entre as partículas, de tal forma que eles crescem ao longo do processo de sinterização. Em cada um destes contatos o contorno de grão cresce para substituir a interface sólido/vapor. Com a continuação da sinterização, as duas partículas representadas na Figura 10 tendem a se coalescer em uma única esfera (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

O estágio inicial da sinterização é caracterizado pelo rápido crescimento do pescoço entre as partículas. No estágio intermediário da sinterização, a estrutura do poro é suavizada, e apresenta uma natureza cilíndrica e interconectada, ao mesmo tempo em que as propriedades do compactado são desenvolvidas. É comum que o crescimento do grão ocorra mais no final do estágio intermediário, levando a um tamanho de grão médio grande, e redução no número de grãos, o que é acompanhado por possível isolamento de poro e redução na taxa de sinterização (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

A rede de poros abertos se torna geometricamente instável quando a porosidade se contrai, para aproximadamente 8%, quando o compactado atinge 92% da densidade teórica. Neste ponto, os poros cilíndricos se colapsam em poros esféricos, os quais não são efetivos no retardamento do crescimento dos grãos. A aparência de poros isolados indica o estágio final da sinterização, no qual a taxa de densificação diminui, devido a gases presos nos poros, os quais limitam a densificação máxima. Portanto a sinterização em atmosfera de vácuo pode aumentar a densidade final, desde que o metal não evapore (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Figura 10 – Modelo de sinterização para duas partículas esféricas.



Fonte: (GERMAN, 1994).

Não há uma distinção clara entre os três estágios da sinterização apresentados. O estágio inicial geralmente apresenta uma microestrutura com grandes gradientes de curvatura. Neste estágio tanto a razão do tamanho de pescoço, quanto à contração são pequenos, e o tamanho dos grãos são aproximadamente do mesmo tamanho das partículas iniciais (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

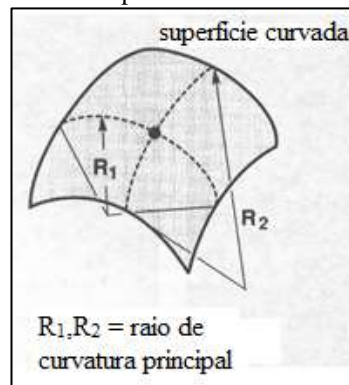
No estágio intermediário, os poros são mais suavizados e a densidade se encontra aproximadamente entre 70% e 92% da densidade teórica. O crescimento dos grãos ocorre no final deste estágio, e então o tamanho de grão é maior que o tamanho inicial das

partículas. Já no estágio final da sinterização, os poros são esféricos e próximos, com crescimento de grão evidente (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996). A equação de Laplace dá a tensão associada com a curvatura da superfície, conforme apresentada na equação (9):

$$\sigma = \gamma(R_1^{-1} + R_2^{-1}) \quad (9)$$

onde γ é a tensão superficial, e R_1 e R_2 são os raios de curvatura principais, os quais são apresentados na Figura 11, adaptada de German (1994). Quando o raio é localizado dentro da massa de material, convencionou-se dar o sinal positivo ao valor do mesmo, consequentemente superfícies côncavas tem o sinal negativo (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Figura 11 – Representação esquemática da superfície curvada de uma partícula esférica.



Fonte: (GERMAN, 1994).

Analisando-se a equação (9), é possível verificar que para superfícies planas, R_1 e R_2 são iguais a zero e portanto livres de tensão. Assim superfícies côncavas e convexas tendem a se tornar planas com o desenvolvimento da sinterização, sendo que a primeira tende a perder material para preencher a segunda para atingirem tal condição (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Considerando-se o estágio inicial, com crescimento de grão praticamente zero, as partículas em contato, apresentam na superfície ligações atômicas desbalanceadas com terminação brusca da rede cristalina, assim como contorno de grão, os quais são áreas defeituosas, como pode ser observado na Figura 12, adaptada de German (1994). Portanto o pescoço é uma região muito desordenada e com muitos defeitos (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996). Ainda considerando-se a Figura 12, pode-se observar que a curvatura ao

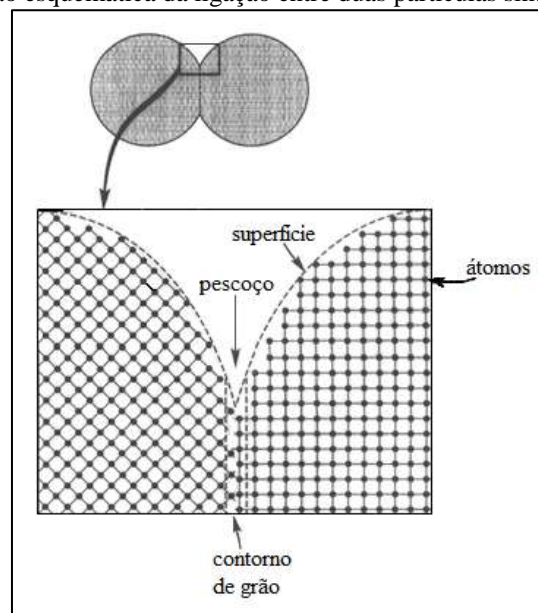
longo do pescoço é constante, com os raios de curvatura R_1 e R_2 iguais ao raio da esfera, $D/2$, portanto aplicando-se a equação (9) tem-se:

$$\sigma = \frac{4\gamma}{D} \quad (10)$$

Aproximando-se o formato do pescoço a um círculo com raio p , o qual é aproximadamente igual X^2/D , a curvatura do pescoço leva a um estresse como se segue:

$$\sigma = \gamma \left(\frac{1}{X} - \frac{D}{X^2} \right) \quad (11)$$

Figura 12 – Representação esquemática da ligação entre duas partículas sinterizadas.



Fonte: (GERMAN, 1994).

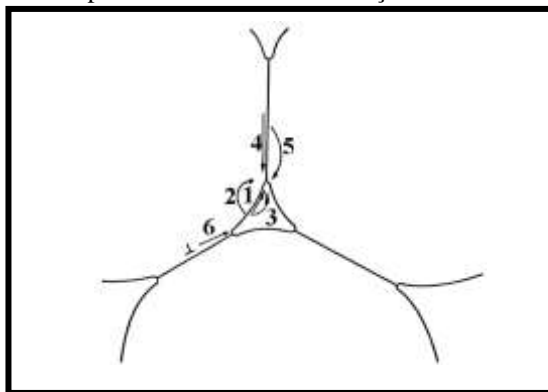
Comparando-se as equações (10) e (11), é possível notar que há um grande gradiente de tensão na região do pescoço, sendo que um pescoço pequeno apresenta este gradiente bem grande. Portanto, a curto alcance há uma força motriz para o fluxo de massa para o pescoço. A medida que o pescoço cresce, o gradiente de curvatura é relaxado e o processo é reduzido. No estágio intermediário, a curvatura em volta dos poros cilíndricos dá a força motriz para a continuação do processo, e alternativamente, no final do processo a curvatura dos poros dá a força motriz necessária para ocorrer a contração (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

A maneira como ocorre o fluxo de massa em resposta as forças motrizes, descritas nos parágrafos acima, é determinada pelos mecanismos de transporte, os quais se dividem em duas classes: transporte na superfície e transporte no volume do material. Estes

mecanismos estão representados na Figura 13, onde (1) é representa difusão superficial, (2, 5) representam a difusão volumétrica, (3) representa a evaporação-condensação, (4) representa a difusão pelo contorno de grão e (6) representa o escoamento plástico (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Os poros podem ser vistos como grandes acumulações de vacâncias, então os tratamentos clássicos dos mecanismos de sinterização, examinam a movimentação das vacâncias como base para compreensão da eliminação de poro. Portanto, o transporte, acumulação e aniquilação de vacâncias são eventos chaves no comportamento da sinterização. As vacâncias e átomos se movem por meio da superfície das partículas (difusão superficial), do espaço vazio dos poros (evaporação-condensação), dos contornos de grão (difusão pelo contorno de grão), e do interior da rede cristalina (difusão volumétrica ou escoamento viscoso). Eles podem ainda formar par com a estrutura das discordâncias por meio do escoamento plástico e deslocamento de discordância para a superfície. Além do mais as vacâncias podem migrar entre os poros, levando ao crescimento de poros grandes e a contração dos poros pequenos (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Figura 13 – Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida



Fonte: (GERMAN, 1994).

Os processos de transporte de massa pela superfície geram crescimento do pescoço, sem mudanças espaciais na partícula (sem densificação ou contração), pois o transporte de massa se origina e termina na superfície da partícula, sendo que a difusão superficial e a evaporação-condensação são os mecanismos mais importantes, os quais contribuem para este processo de transporte de massa. A difusão superficial é o mecanismo que domina a sinterização a baixas temperaturas para a maioria dos metais. Já a evaporação-condensação

não é muito difundida, mas é o mecanismo que domina a sinterização de materiais com baixa estabilidade tais como o chumbo e suas ligas (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Tanto os processos de transporte de massa na superfície quanto os no interior, promovem o crescimento do pescoço, porém a diferença entre eles está na contração durante a sinterização. Para ocorrer a densificação, a massa deve se originar no interior da partícula e depositar-se no pescoço. Os mecanismos de transporte de massa pelo volume do material incluem a difusão pelo volume, pelo contorno de grão, pelo escoamento plástico, e pelo escoamento viscoso. Os escoamento plástico é comumente importante somente durante o período de aquecimento, especialmente para pós compactados, onde a densidade inicial de discordâncias é muito alta. Porém, como a tensão superficial é geralmente insuficiente para gerar novas discordâncias, o escoamento plástico diminui à medida que as discordâncias são eliminadas da estrutura cristalina por recozimento em altas temperaturas. Em contraste, materiais amorfos, tais como vidros e polímeros, sinterizam por escoamento viscoso, onde as partículas coalescem a uma taxa que depende do tamanho de partícula e da viscosidade do material. A difusão pelo contorno de grão é a mais importante para a densificação de muitos materiais, e parece dominar o processo de densificação de muitos sistemas comuns. Geralmente os mecanismos de transporte de massa pelo volume, são os mais ativos a altas temperaturas (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

3.5.4.2 Efeitos da compactação na sinterização

Em muitos casos, antes da etapa de sinterização, geralmente uma pressão de compactação é aplicada. Ela só não é aplicada quando se deseja sinterizar o pó solto por exemplo, para obter filtros ou formar estrutura usando técnicas que se utilizam de ligantes para auxiliar o processo de conformação da peça, como a moldagem por injeção. A prensagem de pós antes da sinterização reduz a porosidade, o que faz com que ocorra menos contração durante a sinterização, enquanto aumenta a densidade de discordâncias, o que contribui para uma taxa de sinterização inicial mais rápida. A compactação, portanto, aumenta a resistência mecânica, a densidade, a definição da forma, e o controle dimensional. Pressões de compactação mais altas contribuem para o aumento da densidade e do tamanho do contato entre as partículas, enquanto reduz a taxa de crescimento do

pescoço. O tamanho do pescoço do sinterizado determina propriedades como resistência mecânica e ductilidade. Portanto pressões de compactação maiores são geralmente desejáveis, pois melhoram o controle dimensional, geram menos contração durante a sinterização e geram melhores propriedades finais (GERMAN, 1994).

O controle dimensional durante a sinterização é uma das preocupações durante a fabricação de componentes, e frequentemente, o tamanho da peça e o tamanho da matriz de compactação devem ser os mesmos. Caso isso não seja possível, uma contração uniforme é desejada, para simplificar a suposição das mudanças dimensionais e formato final da peça. A contração durante a sinterização varia inversamente com a densidade a verde, e por esta razão, o gradiente de densidade pode ser um problema. O gradiente de densidade pode ser gerado em uma peça a verde durante a compactação devido ao atrito entre as partículas, e entre as partículas e a matriz. Uma vez que a contração é uniforme, o gradiente de densidade a verde se torna um gradiente dimensional após a sinterização. Em estruturas compactadas em matriz, a diminuição das variações dimensionais podem ser alcançadas com pós maiores, alta pressão de compactação, baixas temperaturas de sinterização, baixos tempos de sinterização, pequenas alturas do compactado, e geometrias uniformes. Infelizmente estes atributos são prejudiciais para a resistência do compactado, criam problemas de desgaste da matriz, e podem ser impraticáveis, dependendo da aplicação desejada. Alternativamente, moldagem do pó por injeção é um processo de conformação hidrostático, o qual exhibe contração uniforme durante a sinterização (GERMAN, 1994).

3.5.4.3 Atmosfera de sinterização

Existem vários critérios para a escolha de uma atmosfera em particular para sinterização de pós metálicos. A maioria dos metais requerem alguma proteção contra oxidação, uma vez que óxidos e outros contaminantes impedem a difusão, para formar ligação entre as partículas, e conseqüentemente o desenvolvimento de propriedades adequadas. Além do mais uma atmosfera apropriada remove lubrificantes e ligantes usados na etapa de compactação. Uma vez que pode ocorrer a presença de óxidos, uma atmosfera redutora fornece proteção contra mais oxidação e pode reduzir qualquer óxido existente. A atmosfera de sinterização pode ainda, controlar a concentração de átomos intersticiais no

material sinterizado (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996). Portanto as atmosferas de sinterização, dentre as quais também se inclui vácuos em seus diferentes graus, devem apresentar algumas funções dependendo do material a ser sinterizado como: evitar ou controlar reações químicas, como oxidação, redução, carburação, nitretação, e decomposição, incluindo eliminação de impurezas; evitar evaporação indesejável do componente principal ou dos elementos de liga; remover voláteis da mistura e da decomposição de produtos, como lubrificantes e plastificantes para o processo de conformação por injeção; fornecer transferência de calor por convecção dentro do forno; fornecer pressão hidrostática externa requerida para a compressão isostática a quente, a qual não é possível para sinterização a vácuo (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996).

Há seis tipos de atmosferas geralmente utilizadas, as quais são hidrogênio, amônia dissociada, gás inerte, a base de nitrogênio, vácuo e a base de gás natural. Em todas estas atmosferas, a preocupação maior é com a pressão parcial dos reagentes, e dos produtos em equilíbrio uns com os outros na temperatura de sinterização. A pressão parcial do oxigênio, nitrogênio, carbono, e da água influenciam na sinterização e na obtenção das propriedades (GERMAN, 1994).

A sinterização em vácuo é usada para manter uma atmosfera limpa, reprodutível, controlada e não reativa. Ela consegue manter a composição química das peças durante a sinterização, e é mais econômica que as atmosferas de gás, sendo que os únicos custos de operação envolvidos na produção do vácuo são energia elétrica e óleo para as bombas. As bombas de vácuo comumente utilizadas são as bombas mecânicas e a vapor de óleo. A sinterização em vácuo consiste em aquecer-se uma câmara selada, a qual está acoplado um sistema de evacuação constantemente extraindo gases do interior da mesma. O vácuo pode ser classificado em quatro faixas como vácuo grosseiro (>1 até 1 torr), vácuo médio ($1 - 10^{-3}$ torr), vácuo alto ($10^{-3} - 10^{-7}$ torr) e vácuo ultimo ($<10^{-7}$ torr). A maioria dos fornos de sinterização é de médio ou alto vácuo (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

Todos os óxidos tem uma pressão de dissociação, a qual é igual à pressão parcial do oxigênio presente no gás atmosférico em equilíbrio com o óxido. Se a pressão parcial do oxigênio for menor que a pressão de dissociação, o composto se transformará em óxidos de menor valor ou em metal e oxigênio. Porém, se a pressão parcial do oxigênio for maior que a pressão de dissociação, ocorre o contrário. Portanto, uma baixa pressão de vapor do oxigênio leva a redução do mesmo pelos metais. Também se deve tomar cuidado com a

evaporação de alguns metais ou elementos de liga, devido a diferente pressão de vapor de cada metal. Esta perda de material pode ser inibida ou com a aplicação de uma pequena pressão usando-se gás inerte, ou com a mudança de atmosfera de vácuo para uma atmosfera de gás inerte, no final da sinterização. Naturalmente estes fatos são dependentes da duração e temperatura da sinterização em vácuo (THÜMMLER; OBERACKER, 1993; GERMAN, 1994; GERMAN, 1996; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

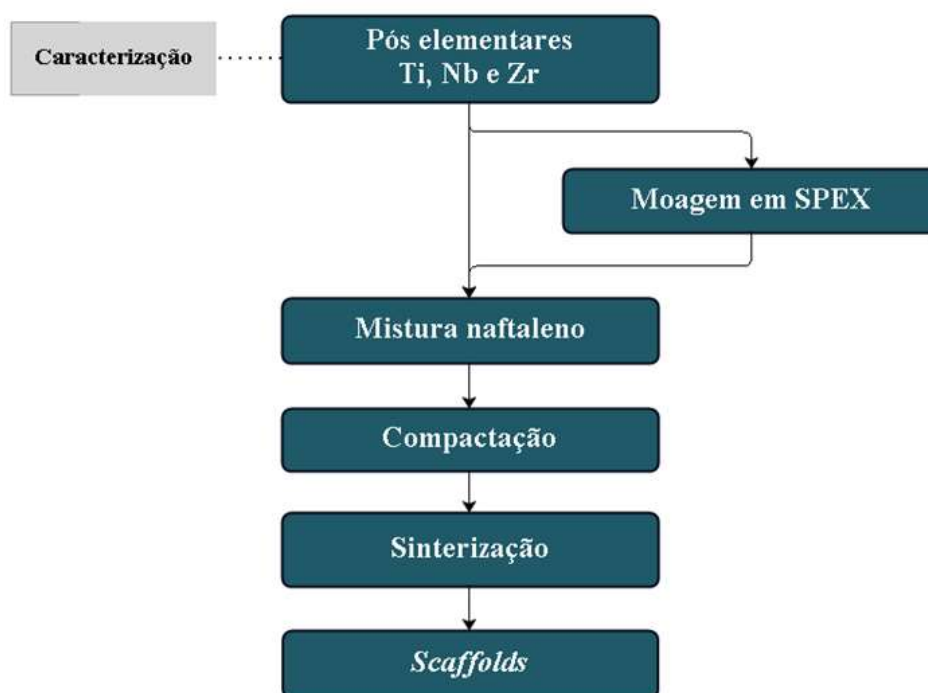
A sinterização a vácuo é geralmente realizada em metais os quais são altamente susceptíveis a formação de hidretos, nitretos e óxidos quando sinterizados em atmosferas gasosas. Metais refratários como carbetos, aço inoxidável, berílio (Be), Ti, Zr, Ta, Nb, V, Th, urânio (U), entre outros, são os melhores exemplos de sinterização em vácuo (GERMAN, 1994; GERMAN, 1996; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para satisfazer todas as combinações de requisitos apresentados nos itens 3.2, 3.3 e 3.4, decidiu-se utilizar a técnica de *space holder*, para obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr com estrutura porosa no presente trabalho, pois ela tem a vantagem de assegurar o controle da porosidade, do tamanho de poro e da distribuição do poro.

Na Figura 14 está apresentado um fluxograma das atividades realizadas no presente trabalho, por meio das quais se conseguiu obter amostras de materiais porosos para caracterização, visando avaliar a possibilidade de se obter *scaffolds* utilizando-se a rota de processamento apresentada na referida figura. Para facilitar o entendimento, os materiais e métodos utilizados no presente trabalho foram divididos entre as seções 4.1, 4.2 e 4.3, referentes à caracterização dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio; à moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo; e à obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade, respectivamente.

Figura 14 – Fluxograma das atividades realizadas para obtenção de *scaffolds*.



Fonte: Arquivo pessoal.

Assim seguindo o fluxograma apresentado na Figura 14, pode-se observar que primeiramente os pós elementares de titânio, nióbio e zircônio foram caracterizados conforme procedimentos mais detalhadamente descritos na seção 4.1. Em seguida, dentro de uma *glove-box* com atmosfera de argônio, em cinco recipientes diferentes, se pesou e se guardou em cada um deles uma massa total de 3,5g dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio misturados, de forma a se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, com porcentagens em peso. Estes recipientes com as referidas massas foram retirados da *glove-box*, pois os demais equipamentos utilizados nas etapas subsequentes se encontravam fora dela. Outro motivo foi que o álcool isopropílico utilizado como agente controlador de processo, na etapa de moagem de alta energia, poderia contaminar a atmosfera da *glove-box*, caso fosse introduzido em seu interior.

A massa de pó de um desses recipientes foi diretamente misturada com o pó de naftaleno, conforme melhor detalhado na seção 4.3, e passou a ser denominado pó condição controle. A massa de pó dos outros quatro recipientes foi utilizada para se realizar moagens em moinho SPEX, conforme detalhadamente descrito na seção 4.2, para avaliar quais condições de moagem seriam as mais adequadas para produção do pó pré-ligado de Ti-13Nb-13Zr. Deste estudo, concluiu-se que a moagem mais eficiente foi a de 8h, pois não observou-se materiais não reagidos nas análises. Além do mais este pó apresentou-se mais fino, e portanto com maior energia superficial. Estas características geralmente aceleram os processos de difusão pela superfície durante a sinterização. Também esperava-se que este pó possuísse maior quantidade de defeitos cristalinos internos após a moagem, o que facilitaria a difusão no volume do material, reduzindo a temperatura necessária para a sinterização. O pó moído por 8h passou a ser denominado MA8h, e ele foi encaminhado para a etapa de mistura com naftaleno conforme procedimentos descritos na seção 4.3.

Depois de obtidos os pós controle e MA8h, misturados com pó de naftaleno, ambos foram prensados, sinterizados e caracterizados conforme procedimentos mais detalhadamente descritos na seção 4.3.

4.1 Caracterização dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio

Para obtenção das amostras utilizou-se pós elementares de titânio, nióbio e zircônio. O pó de titânio possuía 99,95% de pureza e tamanho de partícula menor que 325 mesh (ou menor que 45 μm), e foi fornecido pela Alfa Aesar. Já o pó de nióbio possuía 99,9% de pureza e tamanho de partícula menor que 325 mesh (ou menor que 45 μm), e foi produzido pela técnica de hidrogenação-desidrogenação (HDH) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) da Universidade de São Paulo (USP). Por fim o pó de zircônio possuía 99% de pureza e tamanho de partícula menor que 100 mesh (ou menor que 150 μm), e foi fornecido pela Sigma-Aldrich. Os dados apresentados referentes aos pós elementares de Ti, Nb e Zr foram informados pelos fornecedores.

Os pós elementares foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se os detectores de elétrons secundários (SE), para análise da morfologia das partículas, de elétrons retroespalhados (*backscattered detector*, BSD), para verificação das fases presentes, e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), da marca Oxford Instruments e modelo Inca Energy, para verificação da composição pontual e em área. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi o da marca LEO, modelo LEO 1450VP, do DEMAR-EEL-USP, e está ilustrado na Figura 15. Para esta análise, primeiramente colou-se no porta amostra uma fita dupla face de carbono, e com o auxílio de uma espátula, despejou-se sobre ela uma certa quantidade do pó metálico a ser analisado. Em seguida retirou-se o pó que não fixou na fita, utilizando-se um dispositivo que soprou ar de forma moderada sobre a amostra, comumente usado para se retirar partículas indesejadas de amostras após o polimento para análise microscópica. Por fim inseriu-se o porta amostra na câmara de amostras do MEV e realizou-se as análises descritas.

Também foi realizada difratometria de raios X nos pós elementares, no difratômetro Empyrean da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP, ilustrado na Figura 16, para verificar as estruturas cristalinas presentes neles. Os parâmetros utilizados para esta análise foram: radiação cobre $K\alpha$, ângulo inicial de 20° , ângulo final de 90° , ângulo de passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 80s, e fenda de um quarto de grau.

Para análise complementar da composição dos pós, foi realizada análise por fluorescência de raios X, no equipamento Axios MAX, da marca PANalytical, no

DEMAR-EEL-USP, ilustrado na Figura 17. As amostras para esta análise foram pesadas e prensadas em cama de óxido de cério (cereox).

Figura 15 – Imagem ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura da marca LEO modelo LEO 1450 VP, do DEMAR-EEL-USP.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 16 – Imagem ilustrativa do difratômetro Empyrean da marca PANalytical, do DEMAR-EEL-USP.



Fonte:(DREWNIAK, 2015).

Figura 17 – Imagem ilustrativa do equipamento Axios MAX, da marca PANalytical, do DEMAR-EEL-USP.



Fonte: Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP (2015).

Para completar a caracterização dos pós elementares, se analisou a distribuição dos tamanhos de partículas por meio de micrografias obtidas em MEV dos pós elementares, com apoio do programa de análise de imagens *ImageJ*, e do analisador de partículas por

espalhamento de luz da marca MALVERN, modelo MASTERSIZER 3000E do DEMAR-EEL-USP.

Para realização da análise no analisador de partículas, dissolveu-se os pós elementares em água destilada dentro de um béquer de 500 mL. Por meio das micrografias obtidas em MEV, observou-se que o formato das partículas dos pós elementares não era esférico, assim informou-se ao *software* do analisador de partículas que o formato da partícula era não esférico. O índice de refração utilizado para a água foi de 1,330. Os dados de índice de refração e de absorção foram obtidos de J.h.Weaver e P.r.Frederikse (2008), considerando-se o comprimento de onda de 6000Å, próximo ao comprimento de onda do laser de He-Ne que é de 6320Å, o qual é a fonte de luz do analisador de partícula. Os índices de refração utilizados para o titânio, nióbio e zircônio foram 2,01, 2,89 e 1,99, respectivamente. Já os índices de absorção utilizados para o titânio, nióbio, e zircônio foram 2,77, 2,89 e 1,00, respectivamente. A densidade utilizada para o titânio, nióbio e zircônio foram 4,54, 8,58 e 6,508 g/cm³, respectivamente.

Primeiramente, para se realizar a medida no analisador de partículas, inseriram-se, no *software* do analisador, os dados de formato de partícula do pó a ser analisado, índice de refração da água e de índice de refração, absorção e densidade do material do pó analisado. Em seguida realizou-se uma medida com a água destilada sozinha, para levantar a curva de ruído de fundo. O *software* automaticamente já corrige as medidas, zerando o ruído de fundo. Então dissolveu-se na água destilada o pó a ser analisado, até a obscuridade chegar entre 10% e 11%, e deu-se início à medição dos tamanhos de partículas.

Já a análise do tamanho médio de partículas por meio de micrografias de MEV dos pós elementares, com apoio do programa de análise de imagens *ImageJ*, foi realizada conforme detalhadamente descrito no apêndice A. Por meio desta técnica mediu-se o diâmetro de *Feret* médio, pois foi o parâmetro que considerou-se ideal para caracterizar as partículas dos pós, uma vez que as análises em MEV mostraram que a morfologia dos pós não eram esféricas. Foram analisadas nesta técnica 1785, 2655 e 1839 partículas de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. Os resultados da distribuição do tamanho de partícula dos pós elementares, obtidos por esta técnica, foram plotados com auxílio do programa *Origin*.

4.2 Moagem de alta energia em moinho Spex utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo.

Para confecção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr pela técnica de metalurgia do pó utilizando-se agente espaçante (técnica de *space holder*), a primeira etapa consiste na obtenção do pó da referida liga. Desta forma decidiu-se utilizar a técnica de moagem de alta energia (MAE), pois ela permite melhor homogeneidade na mistura dos elementos de liga, quando comparado às demais técnicas de obtenção de pó apresentadas no item 3.5.1. Além do mais, esta técnica reduz o tamanho médio de partículas, aumenta a área superficial e gera muitos defeitos na rede cristalina do pó. O aumento da área superficial favorece a difusão pela superfície, e o aumento de defeitos na rede cristalina favorece a difusão pelo volume, durante o processo de sinterização. Assim o pó obtido por esta técnica possui características que reduzem o tempo e temperatura de sinterização, pois aceleram os processos de difusão que ocorrem nela.

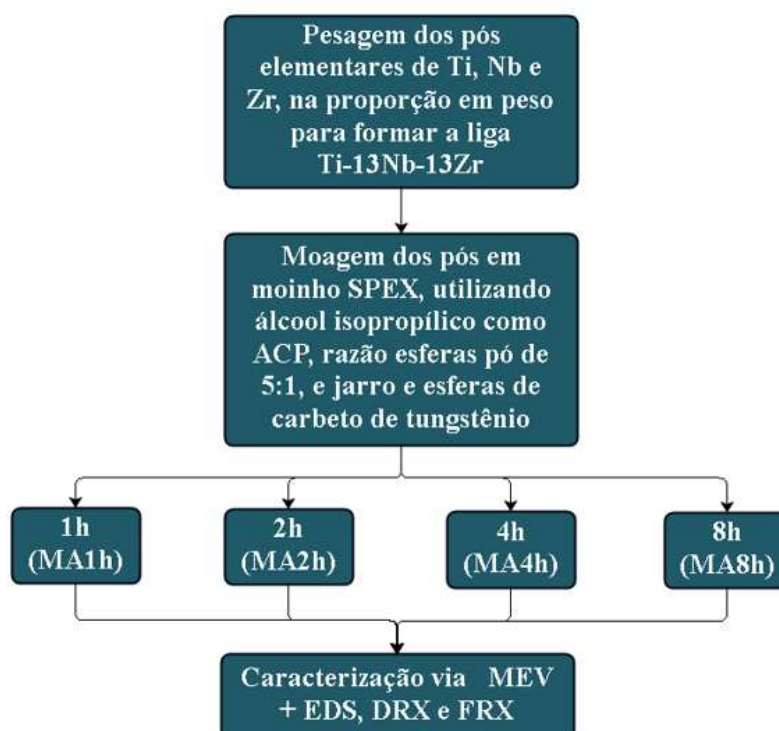
Para a realização da MAE geralmente é necessário a utilização de um agente controlador de processo, para controlar o processo de solda entre as partículas e de fratura das mesmas. Estes agentes controladores de processo são compostos orgânicos, que se decompõem em baixas temperaturas. Em estudos prévios realizados em nosso grupo de pesquisa, utilizou-se como agente controlador de processo parafina, estearina e ácido esteárico. Dentre eles a parafina foi a que apresentou melhores resultados, porém na etapa de sinterização ela gerou resíduos de carbono que contaminaram o material. Portanto observou-se a necessidade de se utilizar um novo agente controlador de processo.

Também em estudos prévios realizados por nosso grupo de pesquisa, observou-se que os pós ficavam muito aglomerados após a moagem. Para desaglomerar o pó, notou-se que uma segunda moagem com álcool isopropílico era muito eficiente para tal propósito. Assim decidiu-se neste trabalho utilizar o álcool isopropílico como agente controlador de processo, pois segundo o estudo da avaliação da moagem com álcool como agente controlador de processo, apresentado em maiores detalhes no apêndice B, ele não contaminou a peça final.

Após o estudo das condições de sinterização, apresentado em maiores detalhes no apêndice C, observou-se que nas condições de menor tempo e menor temperatura de sinterização ainda havia regiões ricas em nióbio, que provavelmente correspondiam a partículas de pó de nióbio não reagidas durante a etapa de moagem. Uma vez que o

moinho SPEX imprime maior energia cinética às esferas, a moagem tende a ser mais severa, melhorando a homogeneização da mistura de pós. Assim decidiu-se estudar a moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo. A Figura 18 mostra o fluxograma das atividades desenvolvidas neste estudo.

Figura 18 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo.



Fonte: Arquivo pessoal.

Primeiramente pesou-se os pós elementares de Ti, Nb e Zr, como recebidos, de forma a se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, com porcentagens em peso. Para cada moagem foram utilizados aproximadamente 3,5g de pó. A etapa de moagem de alta energia foi realizada em moinho da marca SPEX, modelo 8000M, a partir deste ponto denominado apenas SPEX, do DEMAR-EEL-USP. Foram utilizados esferas e jarro de carbeto de tungstênio para todas as moagens. Antes de se realizar as moagens para o estudo, verificou-se a necessidade de se realizar uma pré-moagem com os pós elementares igualmente pesados na proporção em peso de 74%p de Ti, 13%p de Nb e 13%p de Zr. Esta moagem primária foi necessária para recobrir as superfícies do jarro e das esferas com os

pós elementares na proporção em peso da liga Ti-13Nb-13Zr. Este recobrimento tinha a função de reduzir a contaminação pelo material do qual são confeccionados o jarro e as esferas nos pós moídos posteriormente. A razão em peso entre a massa de esferas e a massa de pó foi de 5:1, ou seja, após saber a massa de pó a ser moída, pesou-se a massa das esferas a serem utilizadas, de forma que ela fosse cinco vezes maior que a massa do pó a ser moído.

Após medidas as massas de esferas e pó, ambos foram colocados dentro do jarro, ao qual subsequentemente foi acrescentado 12 mL de álcool isopropílico como agente controlador de processo. Devido à utilização do álcool isopropílico, todas as etapas depois de sua utilização foram realizadas fora da *glove box*. Assim primeiramente acrescentou-se no jarro os 12 mL de álcool, deixou-se o mesmo evaporar por 10 minutos, para tentar criar-se uma atmosfera de álcool, e depois acrescentou-se as esferas e o pó a ser moído. Depois do preenchimento do jarro com o pó, esferas de moagem e álcool isopropílico, ele foi fechado e fixado no moinho SPEX. Foram realizadas quatro moagens, alterando-se apenas o tempo de moagem, mas mantendo-se o mesmo procedimento desde a pesagem até o fechamento do jarro. Os tempos de moagem empregados foram de 1, 2, 4 e 8 horas, e assim os pós obtidos em cada condição de tempo de moagem passaram a ser denominados MA1h, MA2h, MA4h e MA8h, onde MA significa moído com álcool e os números e a letra h significam o tempo de moagem em horas.

Ao final de cada moagem, o pó com álcool foi transferido do jarro para um erlenmeyer de 250 mL, lacrando-se o mesmo com uma rolha de silicone, na qual adaptou-se uma válvula e um termopar. A extremidade da válvula que ficou no interior do erlenmeyer foi vedada com um filtro de papel, para evitar perda do pó durante a etapa de secagem. Na outra extremidade da válvula conectou-se uma mangueira ligada a um sistema de vácuo, com um erlenmeyer vazio entre eles, para se coletar o álcool condensado na mangueira durante o processo, conforme ilustrado na Figura 19. A temperatura utilizada no processo de secagem foi de aproximadamente 43°C, e o vácuo realizado até aproximadamente 600mmHg. As condições de secagem sofriam pequenas alterações de acordo com as condições climáticas do dia em que foram realizadas.

Os pós obtidos após a moagem foram caracterizados via MEV, ilustrado na Figura 15, utilizando-se os detectores de elétrons secundários (SE), para análise da morfologia das partículas, de elétrons retroespalhados (*backscattered detector*, BSD), para verificação das fases presentes, e de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), da marca Oxford Instruments e modelo Inca Energy, para verificação da

composição pontual e em área. Para esta análise preparou-se as amostras da mesma que as amostras de pós elementares, conforme descrito detalhadamente no item 4.1.

Figura 19 – Sistema de secagem utilizado para separar o álcool isopropílico do pó moído.



Fonte: Arquivo pessoal.

Também foi realizada difratometria de raios X nos pós elementares, no difratômetro Empryean da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP, para verificar as estruturas cristalinas presentes neles. Os parâmetros utilizados para esta análise foram: radiação cobre $K\alpha$, ângulo inicial de 20° , ângulo final de 90° , ângulo de passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 80s, e fenda de um quarto de grau.

Por fim, para análise complementar da composição dos pós, foi realizada análise por fluorescência de raios X, no equipamento Axios MAX, da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP. As amostras para esta análise foram pesadas e prensadas em cama de óxido de cério (cereox).

4.3 Obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade

Na técnica de metalurgia do pó utilizando-se agente espaçante (*space holder*), após a obtenção do pó, as etapas subsequentes são a mistura do pó com o agente espaçante escolhido, prensagem da mistura e por fim a sinterização. Do estudo da moagem de alta energia em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo, concluiu-se que a moagem mais eficiente foi a de 8h, pois não se observou materiais não reagidos nas análises. Além do mais este pó apresentou-se mais fino,

portanto com maior energia superficial. Estas características geralmente aceleram os processos de difusão pela superfície durante a sinterização. Também se esperava que este pó possuísse maior quantidade de defeitos cristalinos internos após a moagem, o que facilitaria a difusão no volume do material, reduzindo a temperatura necessária para a sinterização.

Como no estudo das condições de sinterização (apêndice C) notou-se que quanto menor o tempo e menor a temperatura de sinterização, maior era a porosidade, decidiu-se usar estas condições menos severas de sinterização no presente estudo, as quais foram patamar de temperatura de 1000°C por uma hora em vácuo melhor que 10^{-5} mbar. Assim esperava-se que nestas condições o pó moído por 8 horas, devido às características já citadas, seria o que permitiria a formação da liga Ti-13Nb-13Zr durante a etapa de sinterização, permitindo que a estrutura de poros, introduzidas por um agente espaçante, fosse mantida. Portanto, para o estudo da obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr, decidiu-se utilizar o pó moído por 8h em moinho SPEX, obtido conforme descrito no item 4.2.

O agente espaçante incorporado no pó, após a etapa de mistura, deve ser removido durante ou após a etapa de sinterização. Alguns agentes espaçantes possuem temperatura de degradação baixa, e podem ser removidos em uma temperatura abaixo da temperatura de sinterização. Outros são removidos após a etapa de sinterização por meio de solventes adequados. O naftaleno utilizado no estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante, detalhadamente descrito no apêndice D, possui baixo ponto de ebulição (218°C), e conseqüentemente pode ser removido ainda durante a etapa de sinterização. No referido estudo observou-se ainda que o naftaleno introduziu a porosidade desejada no material, que foi calculada para decidir-se o quanto de naftaleno seria misturado ao pó de nióbio. Também se notou que quanto menor o tempo de mistura do pó de nióbio com o naftaleno, maiores foram as dimensões dos poros e mais interconectados eles estavam. Ainda neste estudo se observou que boa parte dos poros não possuía o tamanho de poro ótimo esperado entre 100 e 500 μm .

Assim devido ao baixo ponto de ebulição do naftaleno e aos bons resultados obtidos no estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante, conforme discutido acima e apresentados no apêndice D, decidiu-se neste trabalho utilizar o naftaleno, para o estudo da obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr. O naftaleno utilizado no presente trabalho como agente espaçante foi fornecido pela Merck S/A Brasil, e o número CAS do produto é

91-20-3. O naftaleno foi fornecido na forma de pó, e foi manuseado de acordo com especificações técnicas de segurança enviadas pelo fabricante.

Para o estudo da obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr realizou-se uma separação granulométrica no pó de naftaleno para se obter tamanho de partícula entre 500 μm e 1 mm. Nesta etapa fez-se o pó de naftaleno passar pela peneira de 18 mesh, e depois pela peneira de 35 mesh. A peneira de 18 mesh permite que passem por seus furos apenas partículas menores que 1mm, e a peneira de 35 mesh permite que passem por ela apenas partículas menores que 500 μm . Assim o pó de naftaleno utilizado neste estudo foi o retido na peneira de 35 mesh, esperando-se que após a sinterização o tamanho de poro final ficasse entre 100 e 500 μm .

Ainda para este estudo também se decidiu trabalhar com o pó “controle”, que foi preparado como a mistura dos pós elementares na proporção Ti-13Nb-13Zr, pois já se conhecia muito bem seu comportamento, e os resultados desta amostra também poderiam ser comparados com os dos estudos realizados anteriormente.

Portanto, para este estudo, decidiu-se utilizar os pós na condição “controle” e MA8h, misturados com naftaleno, com tamanho de partícula entre 500 μm e 1 mm. Assim a primeira etapa deste estudo, após a separação granulométrica, foi realizar a mistura do pó de naftaleno com pó na condição “controle” e do pó de naftaleno com o pó na condição MA8h, como apresentado na Figura 20.

Para saber a quantidade correta de pó “controle” e de pó de naftaleno a ser pesada, primeiramente estimou-se o volume total do sinterizado caso se utilizasse 3,5 g de pó “controle” (massa de pó geralmente utilizado nas moagens). Para estimar-se o volume total do sinterizado, considerou-se também que a porosidade total do mesmo seria de 50%. A porosidade de 50% foi escolhida, pois foi a mais encontrada na literatura, o que facilitaria a comparação entre os resultados. A densidade teórica da liga de Ti-13Nb-13Zr ($d_{Ti-13Nb-13Zr}$) foi calculada da seguinte forma:

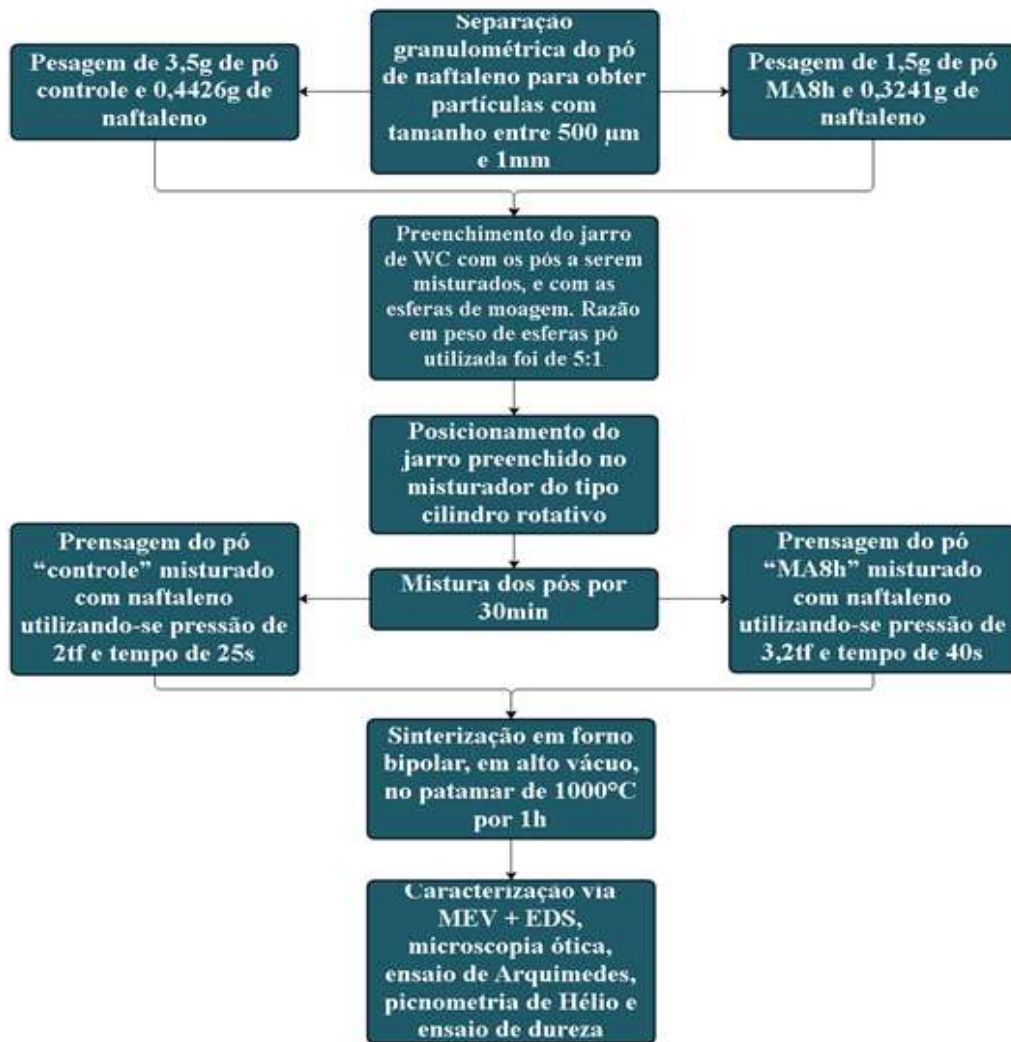
$$d_{Ti-13Nb-13Zr} = \frac{100}{\left(\frac{74}{d_{Ti}}\right) + \left(\frac{13}{d_{Nb}}\right) + \left(\frac{13}{d_{Zr}}\right)} \quad (12)$$

A densidade do titânio (d_{Ti}) utilizada foi de 4,51 g/cm³, a do nióbio (d_{Nb}) foi de 8,57 g/cm³ e a do zircônio (d_{Zr}) foi de 6,52 g/cm³. Substituindo estes valores na equação (12), encontrou-se a densidade da liga Ti-13Nb-13Zr igual a 5,02 g/cm³. A densidade do naftaleno ($d_{C_{10}H_8}$) utilizada, fornecida pelo fabricante, foi de 1,085 g/cm³.

Sendo $\%V_s$, a fração volumétrica da fase sólida, e $\%V_p$ a fração volumétrica de poros, têm-se:

$$\%V_s + \%V_p = 100\% \quad (13)$$

Figura 20 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade.



Fonte: Arquivo pessoal.

Supondo que a fração volumétrica da fase sólida seja igual à fração volumétrica do pó “controle” ($\%V_{Ti-13Nb-13Zr}$), portanto igual 50%, então têm-se:

$$\%V_{Ti-13Nb-13Zr} = \left[\frac{m_{Ti-13Nb-13Zr}}{V_T} \right] \times 100 \quad (14)$$

onde $m_{Ti-13Nb-13Zr}$ corresponde à massa de pó controle utilizada de 3,5g, e V_T corresponde ao volume total do sinterizado.

Assim considerando-se a fração volumétrica de pó “controle” e realizando-se as substituições na equação (14), têm-se:

$$V_T = \frac{\left(\frac{m_{Ti-13Nb-13Zr}}{d_{Ti-13Nb-13Zr}}\right) \times 100}{\%V_{Ti-13Nb-13Zr}} \quad (15)$$

$$V_T = \frac{\left(\frac{3,5}{5,02}\right) \times 100}{50} = 1,3943 \text{ cm}^3 \quad (16)$$

e portanto, obteve-se um volume total do sinterizado estimado de $1,3943 \text{ cm}^3$.

Supondo-se que a fração volumétrica do poro seja igual à fração volumétrica de naftaleno ($\%V_{C_{10}H_8}$), então a fração volumétrica de naftaleno estimada seria de 50%. A equação (14) também pode ser utilizada para calcular a fração volumétrica de naftaleno, e realizando-se as substituições necessárias têm-se:

$$\%V_{C_{10}H_8} = \left[\frac{\left(\frac{m_{C_{10}H_8}}{d_{C_{10}H_8}}\right)}{V_T} \right] \times 100 \quad (17)$$

onde $m_{C_{10}H_8}$, corresponde à massa de naftaleno, dada por:

$$m_{C_{10}H_8} = \frac{\%V_{C_{10}H_8} \times V_T \times d_{C_{10}H_8}}{100} \quad (18)$$

$$m_{C_{10}H_8} = \frac{50 \times 1,3943 \times 1,085}{100} = 0,7564 \text{ g} \quad (19)$$

Assim a massa de naftaleno calculada foi de 0,7564g. Portanto, para a realização das misturas foi pesado aproximadamente 3,5g de pó controle e 0,7564g de naftaleno. As misturas das massas de pó “controle” e naftaleno pesadas foram realizadas utilizando-se o mesmo tipo de jarro e esferas de carbeto de tungstênio utilizados nos moinhos SPEX e Fritsch Pulverisette. A proporção em massa de esferas e pó utilizada foi de 5:1. Após carregar-se o jarro com os pós a serem misturados e as esferas, tapou-se o mesmo e o colocou-se no misturador do tipo cilindro rotativo. Neste misturador o jarro com a mistura de pós e esferas foi posicionado entre duas barras cilíndricas, as quais rotacionavam no mesmo sentido fazendo com o jarro rotacionasse no sentido inverso. Misturou-se os pós por 30 min.

Para saber a quantidade correta de pó MA8h e de pó de naftaleno a ser pesada, primeiramente estimou-se o volume total do sinterizado caso se utilizasse 1,5 g de pó MA8h. Utilizou-se uma menor quantidade de pó devido à menor quantidade deste pó disponível para este estudo. Para estimar-se o volume total do sinterizado, considerou-se

também que a porosidade total do mesmo seria de 50%. A densidade teórica da liga de Ti-13Nb-13Zr ($d_{Ti-13Nb-13Zr}$) foi a calculada utilizando-se equação (12), igual a 5,02 g/cm³.

Considerando-se que a fração volumétrica da fase sólida na equação (13) seja igual à fração volumétrica do pó MA8h igual a 50%, e substituindo-se a $\%V_{Ti-13Nb-13Zr}$ por este valor na equação (14), onde $m_{Ti-13Nb-13Zr}$ corresponde à massa de pó MA8h utilizada de 1,5g, encontramos o volume total do sinterizado (V_T) correspondente. Assim, realizando-se as substituições necessárias na equação (14) e rearranjando-se a mesma temos:

$$V_T = \frac{\left(\frac{1,5}{5,02}\right) \times 100}{50} = 0,5976 \text{ cm}^3 \quad (20)$$

e portanto, obteve-se um volume total do sinterizado estimado de 0,5976 cm³.

Supondo-se que a fração volumétrica do poro seja igual à fração volumétrica de naftaleno ($\%V_{C_{10}H_8}$), então a fração volumétrica de naftaleno estimada seria de 50%. Assim a equação (17), que pode ser rearranjada resultando na equação (18), também pode ser utilizada para calcular a massa de naftaleno necessária para mistura com o pó controle. Realizando-se as substituições necessárias têm-se:

$$m_{C_{10}H_8} = \frac{50 \times 0,5976 \times 1,085}{100} = 0,3242 \text{ g} \quad (21)$$

Assim a massa de naftaleno calculada foi de 0,3242g. Portanto, para a realização das misturas foram pesados aproximadamente 1,5g de pó MA8h e 0,3242g de naftaleno. A mistura das massas de pó MA8h e de pó naftaleno pesadas foi realizada da mesma forma que a descrita para a mistura do pó controle com naftaleno e pelo mesmo tempo de 30 min.

Após a mistura dos pós, a próxima etapa consistiu na prensagem dos mesmos para obter-se uma peça a verde. Para esta etapa foi necessário pesar uma certa quantidade de pó. Para saber qual massa seria utilizada na etapa de prensagem, primeiramente estimou-se que após a sinterização a massa mínima do sinterizado fosse 0,6g, pois ela era maior que a massa mínima de 500 mg necessária para as medidas no picnômetro de hélio. Assim considerou-se que ao final da sinterização apenas a massa de pó metálico estaria presente, uma vez que o naftaleno seria decomposto durante a etapa de sinterização.

Portanto, com base na massa total do pó obtido após a mistura dos pós metálicos com naftaleno, e sabendo-se as massas de pó metálico e de naftaleno pesadas, calculou-se a porcentagem de pó metálico na mistura dos pós da seguinte forma:

$$\%m_{Ti-13Nb-13Zr} = \left[\frac{m_{Ti-13Nb-13Zr}}{(m_{Ti-13Nb-13Zr} + m_{C_{10}H_8})} \right] \times 100 \quad (22)$$

Tanto os dados da mistura do pó “controle” com naftaleno quanto os dados da mistura do pó MA8h com naftaleno, quando substituídos na equação (22) resultam numa fração de pó metálico de 82,23%. Assim a massa total a ser pesada da mistura ($m_{mistura}$) para a conformação da peça a verde foi calculada da seguinte forma:

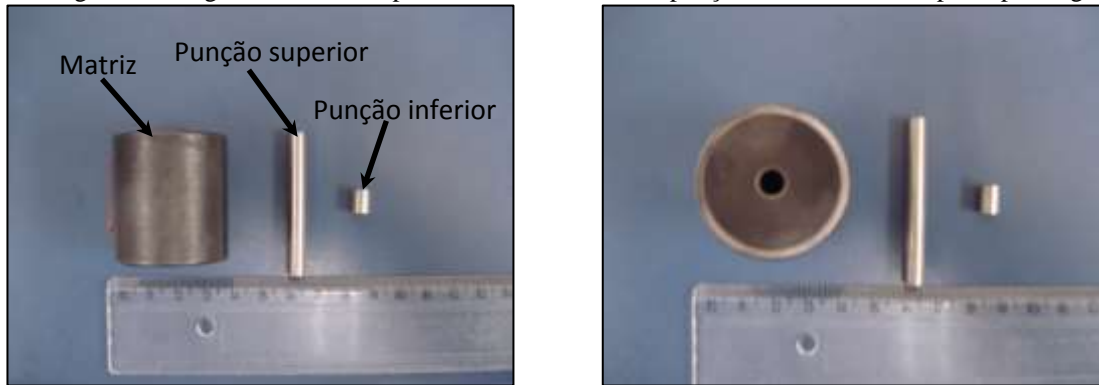
$$m_{mistura} = \frac{0,6 \times 100}{82,23} = 0,7296 \text{ g} \quad (23)$$

Assim, para ambas as misturas de pós obtidas, a massa de pó a ser pesada para obtenção da peça a verde era de 0,7296g para que, depois da sinterização, a peça sinterizada possuísse uma massa aproximada de 0,6g.

Portanto, para a etapa de prensagem, pesou-se em recipientes separados 0,7296g de mistura de pó “controle” com naftaleno e 0,7297g da mistura de pó MA8h com naftaleno. A prensa utilizada nesta etapa foi a prensa hidráulica da marca Marconi e modelo MA 098/C, ilustrada na Figura 22. A matriz e os punções utilizados foram os ilustrados na Figura 21. Assim, em todas as prensagens, primeiramente posicionou-se o punção inferior na matriz, e em seguida colocou-se nesta o pó a ser prensado. Após a alimentação da matriz com o pó a ser prensado, posicionou-se o punção superior na mesma e posicionou-se todo o sistema na prensa hidráulica.

Para o sistema punções e matriz alimentada com a mistura de pó “controle” com naftaleno posicionado na prensa, aplicou-se pressão lentamente até a força de 2 tf, na qual permaneceu-se por 25 segundos. Sabendo-se que o diâmetro do punção utilizado era de aproximadamente 6 mm, então a área sobre a qual aplicou-se a força de 2tf foi de aproximadamente $28,27 \text{ mm}^2$, ou $0,00002827 \text{ m}^2$. Considerando que 1N é equivalente a aproximadamente 0,000102 tf, então a força de 2 tf corresponde a 19613,3N. Como a pressão em Pascal é igual à força em Newton dividida pela área em m^2 , então a pressão utilizada foi de aproximadamente 693.784.931,022 Pa ou 694 MPa. Em seguida retirou-se a pressão lentamente, para evitar que a recuperação elástica das partículas de pós nos pescoços causasse delaminação na peça a verde recém obtida. Esta peça a verde obtida passou a ser denominada CC10H83005, ilustrada na Figura 23 (a), onde o primeiro caractere C significa o pó “controle”. O segundo caractere C juntamente com os caracteres 1, 0, H e 8, referem-se à fórmula química do naftaleno (C_{10}H_8), indicando que o pó controle foi misturado com naftaleno. Os caracteres 3 e 0, após o caractere 8, significam o tempo de mistura entre os pós “controle” e naftaleno, que foi de 30 minutos. Por fim os últimos dois caracteres 0 e 5 significam o número da tentativa em se confeccionar a peça a verde seguida de sinterização.

Figura 21 – Figura ilustrativa representando a matriz e os punções utilizados na etapa de prensagem.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 22 – Figura ilustrativa da prensa hidráulica MA 098/C, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo



Fonte: Arquivo pessoal.

Já para o sistema punções e matriz alimentada com a mistura de pó MA8h com naftaleno posicionado na prensa, aplicou-se igualmente pressão lentamente, porém até a força de 3,2 tf, na qual permaneceu-se por 40 segundos. Como foi utilizado o mesmo punção da amostra controle, então a área foi de aproximadamente $28,27 \text{ mm}^2$, ou $0,00002827 \text{ m}^2$. Considerando que 1N é equivalente a aproximadamente 0,000102 tf, então a força de 3,2 tf corresponde a 31381,28N. Como pressão em Pascal é igual à força em Newton dividida pela área em m^2 , então a pressão utilizada foi de aproximadamente 1.110.055.889,64 Pa ou 1.110 MPa. Essas foram as condições de pressão e tempo de prensagem mínimas, que permitiram a obtenção de uma peça a verde com resistência a verde suficiente para manuseio. Em seguida retirou-se a pressão lentamente, pelo motivo já mencionado. A peça a verde obtida passou a ser denominada MA8hC10H83002, ilustrada na Figura 23 (a), onde os quatro primeiro caracteres são correspondentes ao pó MA8h. Já

os caracteres C, 1, 0, H e 8 são referentes ao naftaleno misturado com o pó MA8h. Os caracteres 3 e 0, após o segundo caractere 8, são referentes ao tempo de mistura entre os pós MA8h e naftaleno, que foi de 30 minutos. Os dois últimos caracteres são referentes às tentativas bem sucedidas de prensagem seguida de sinterização.

Como a peça CC10H83005 foi obtida primeiro que a peça MA8hC10H83002, a pressão de prensagem da primeira foi a mesma utilizada em estudos anteriores, pois isto permitiria comparação entre os estudos e já se conhecia muito bem o comportamento do pó precursor desta peça. Após a obtenção das peças CC10H83005 e MA8hC10H83002, elas foram sinterizadas em um forno resistivo bipolar, no DEMAR-EEL-USP. Primeiramente realizou-se vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar no forno. Em seguida aqueceu-se o forno até o patamar de temperatura de aproximadamente 591°C , pois foi a primeira temperatura do forno em que se conseguiu ler com o pirômetro, no dia da sinterização. Também foi notado que durante o aquecimento perdeu-se um pouco de vácuo, o que deve ter ocorrido devido à evaporação do naftaleno. Assim tentou-se permanecer aproximadamente entre as temperaturas de 591 a 761°C até que o vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar se reestabelecesse. O ideal era ter permanecido no patamar de temperatura de 300°C , maior que a temperatura de ebulição do naftaleno de 218°C . Porém, como o forno não possuía um controlador de temperatura preciso, isto não foi possível. Assim tentou-se permanecer no menor patamar de temperatura que foi possível, mas houve variação de temperatura do forno, medida com auxílio de um pirômetro. A temperatura variou entre 591 e 761°C , por isso permaneceu-se nesta faixa até atingir-se o vácuo desejado. Após atingir-se novamente o melhor vácuo voltou-se a aquecer o forno até o patamar de aproximadamente 1000°C , mantido por uma hora. Terminada a sinterização, realizou-se o resfriamento ao forno.

Após a sinterização mediu-se o diâmetro, a altura e a massa das peças sinterizadas. Com estes dados calculou-se o volume do sinterizado, a densidade do sinterizado (ρ), a fração volumétrica de fase sólida no sinterizado (V_s), e a fração volumétrica de porosidade no sinterizado (V_p). O cálculo da fração volumétrica da fase sólida (V_s) foi feito como se segue:

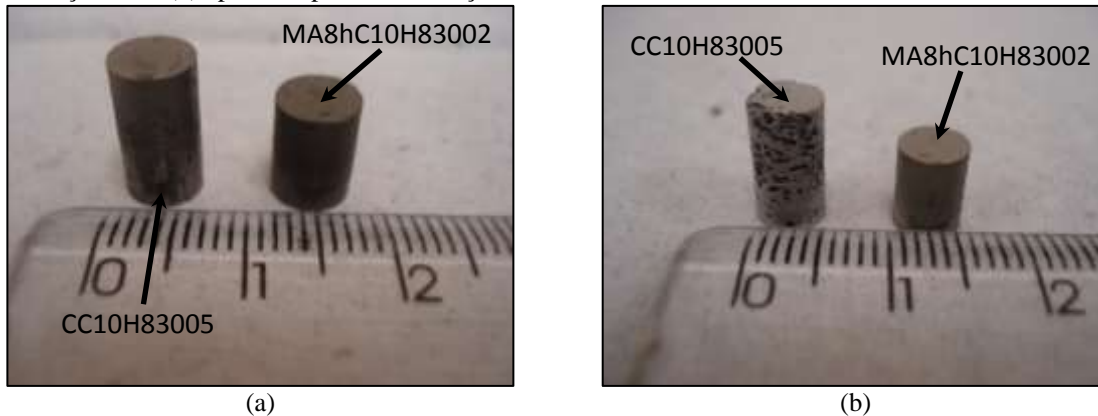
$$V_s = \left(\frac{\rho}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (24)$$

onde ρ_T é a densidade teórica do material, do qual é feito o sinterizado, caso este atingisse 100% de densificação. No caso a densidade teórica utilizada foi a da liga Ti-13Nb-13Zr, calculada por meio da equação (12), igual a $5,02 \text{ g/cm}^3$. Já a fração volumétrica de porosidade no sinterizado foi calculada da seguinte forma:

$$V_p = \left[\frac{(\rho_T - \rho)}{\rho_T} \right] \times 100 \quad (25)$$

As peças CC10H83005 e MA8hC10H83002, após a etapa de sinterização ilustradas na Figura 23 (b), foram caracterizadas via difratometria de raios X, teste de Arquimedes, picnometria de hélio, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de dureza. A difratometria de raios X foi realizada no difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, do DEMAR-EEL-USP, utilizando-se radiação de molibdênio $K\alpha$, ângulo inicial 10° , ângulo final 70° , ângulo de passo de $0,05^\circ$ e tempo por passo de 3 segundos.

Figura 23 – Figura ilustrando as amostras C10H83005 e MA8hC10H83002 em (a) antes da etapa de sinterização e em (b) após a etapa de sinterização.



Fonte: Arquivo pessoal.

O teste de Arquimedes foi realizado em uma peça sinterizada obtida por vez. Nele primeiramente mediu-se a massa da peça a seco (D), ou seja, assim que a peça saiu do forno ou foi seca em temperatura acima de 100°C , para se retirar a água e voláteis das peças, mediu-se a massa da mesma com auxílio de uma balança analítica. Nos casos em que foi necessário se realizar a secagem, montou-se um sistema de secagem similar ao da Figura 19, porém sem o erlenmeyer do meio. Quando foi necessária a secagem, esta foi realizada por uma hora, em vácuo de 600 mmHg aproximadamente e em temperaturas entre 100°C e 110°C . Em seguida, adaptou-se o sistema de secagem da Figura 19, de forma que no primeiro erlenmeyer colocou-se álcool isopropílico, e no segundo adaptou-se duas válvulas na entrada das mangueiras, uma ligada ao primeiro erlenmeyer e outra ao sistema de vácuo. No segundo erlenmeyer colocou-se a peça sinterizada e fez-se vácuo melhor que 600 mmHg por 30 min. Após os 30 min em vácuo, transferiu-se o álcool do

primeiro erlenmeyer para o segundo, ainda sob vácuo. Fechou-se a válvula que ligava o primeiro erlenmeyer ao segundo, e retirou-se o primeiro erlenmeyer do sistema. No segundo erlenmeyer, com a peça sinterizada submersa em álcool isopropílico, aplicou-se pressão de aproximadamente 7 lbf/pol^2 , por uma hora. Após uma hora liberou-se a pressão, pegou-se 10 mL do álcool isopropílico e mediu-se a massa do mesmo com auxílio de uma balança analítica, para cálculo da densidade do álcool no momento do teste. Em uma balança analítica, colocada devidamente em um tripé, adaptou-se um sistema para medir a massa da peça sinterizada suspensa (S) no álcool isopropílico. Depois de medida a massa do sinterizado suspenso, secou-se o sinterizado em um pano umedecido com álcool isopropílico, e depois se mediu a massa do sinterizado saturado (W). O volume da peça sinterizada foi calculado por meio dos resultados do teste de Arquimedes por meio da seguinte equação:

$$V = \frac{(W-S)}{d} \quad (26)$$

onde d corresponde à densidade do líquido, no qual mediu-se a massa suspensa, no caso a densidade do álcool isopropílico calculada no momento da medida da massa, conforme já descrito.

O volume de poros abertos (v_{pa}) foi calculado a partir dos resultados do método de Arquimedes por meio da equação (27).

$$v_{pa} = \frac{(W-D)}{d} \quad (27)$$

O volume fechado (v_f), ou seja, o volume de material descontando-se o volume de poros abertos, foi calculado a partir dos resultados do método de Arquimedes utilizando-se a equação (28).

$$v_f = \frac{(D-S)}{d} \quad (28)$$

A porosidade aparente (P), ou fração volumétrica de poros abertos, foi calculada a partir dos resultados do método de Arquimedes da seguinte forma:

$$P = \frac{(W-D)}{(W-S)} \times 100 \quad (29)$$

A densidade aparente (T), a qual não considera os poros abertos, foi calculada por meio dos resultados do método de Arquimedes pela seguinte equação:

$$T = \frac{D}{(D-S)} \times \frac{d}{d_w} \quad (30)$$

onde d_w corresponde à densidade da água e foi considerado igual a 1 g/cm^3 .

A densidade do sinterizado (d_s) foi calculada a partir dos resultados do método de Arquimedes por meio da equação (31).

$$d_s = \frac{D}{V} \quad (31)$$

A fração volumétrica da fase sólida (V_s) em um material sinterizado pode ser calculada pela seguinte equação:

$$V_s = \frac{d_s}{\rho_T} \quad (32)$$

onde ρ_T , corresponde à densidade teórica do material. Já a fração volumétrica de porosidade (V_p) pode ser calculada pela equação (33).

$$V_p = \frac{(\rho_T - d_s)}{\rho_T} \quad (33)$$

A fração volumétrica de poros fechados pode ser calculada da seguinte forma:

$$V_{pf} = V_p - P \quad (34)$$

Já a picnometria de hélio foi realizada no picnômetro de hélio da marca Quantachrome instruments, modelo Ultrapyc 1200e V4.02, do Departamento de Materiais, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, campus de Guaratinguetá. A análise foi realizada conforme detalhadamente descrito no apêndice D.

Os parâmetros utilizados no equipamento foram: tamanho de célula pequena; volume da célula 19,0885 cm³; volume adicionado ou de referência pequeno igual a 12,9702 cm³; temperatura de análise de 26,8°C; pressão alvo de 17 psig; o gás utilizado foi hélio; o tempo de equilíbrio foi automático; o fluxo de purga foi de 1 min; o número de corridas foi 10; e o desvio foi de 0,0050%. Como resultado obteve-se dez medidas de volume e densidade por peça sinterizada analisada. O volume encontrado por esta técnica é referente ao volume fechado do sinterizado (V_f), ou seja, ao volume da fase sólida mais o volume de poros fechados. Assim a densidade obtida foi a densidade aparente (T). Portanto realizou-se uma média das dez medidas e encontrou-se o volume fechado médio e a densidade aparente média para cada peça, que foram utilizados nos cálculos. Assim calculou-se o volume de poros abertos (v_{pa}) da seguinte forma:

$$v_{pa} = V - V_f \quad (35)$$

onde V é o volume do sinterizado obtido da equação (26).

A fração volumétrica da fase sólida no volume fechado (V_{sf}) foi calculada segundo a seguinte fórmula:

$$V_{sf} = \frac{T}{\rho_T} \quad (36)$$

onde ρ_T é a densidade teórica do material do qual é feito o sinterizado para 100% de densificação. Para encontrar o volume da fase sólida no sinterizado (v_s) a seguinte equação foi usada:

$$v_s = V_{sf} \times V_f \quad (37)$$

Já a fração volumétrica de poros no volume fechado (V_{pff}), correspondente aos poros fechados no material, foi calculada da seguinte forma:

$$V_{pff} = \frac{(\rho_T - T)}{\rho_T} \quad (38)$$

Sabendo-se a fração volumétrica de poros no volume fechado, o cálculo do volume de poros fechados (v_{pff}) foi realizado da seguinte forma:

$$v_{pff} = V_{pff} \times V_f \quad (39)$$

Tendo-se o volume de fase sólida, o volume de poros fechados e o volume de poros abertos, foi então possível calcular a fração volumétrica de cada um no sinterizado. Assim a fração volumétrica da fase sólida no sinterizado (V_S) foi calculada da seguinte forma:

$$V_S = \left[\frac{v_s}{(v_s + v_{pff} + v_{pa})} \right] \times 100 \quad (40)$$

Já a fração volumétrica de poros fechados (V_{pff}) foi calculada segundo a seguinte fórmula:

$$V_{pff} = \left[\frac{v_{pff}}{(v_s + v_{pff} + v_{pa})} \right] \times 100 \quad (41)$$

Por fim a fração volumétrica dos poros abertos (V_{pa}) foi calculada da seguinte forma:

$$V_{pa} = \left[\frac{v_{pa}}{(v_s + v_{pff} + v_{pa})} \right] \times 100 \quad (42)$$

Como por meio das medidas geométricas só foi possível obter dados de fração volumétrica da fase sólida e fração volumétrica de porosidade no sinterizado, decidiu-se então calcular a fração volumétrica da porosidade (V_p) por meio dos resultados da picnometria de hélio também, utilizando-se a equação (43), para que os resultados pudessem ser comparados.

$$V_p = \left[\frac{(v_{pff} + v_{pa})}{(v_s + v_{pff} + v_{pa})} \right] \times 100 \quad (43)$$

Já a densidade do sinterizado é calculada dividindo-se a massa pesada do sinterizado (m_s), para ser inserida no *software* do picnômetro de hélio, pelo volume total do

sinterizado, que é a soma do volume da fase sólida (v_s) com o volume de poros abertos (v_{pa}) e com o volume de poros fechados (v_{pf}), como se segue:

$$\rho = \frac{m_s}{(v_s + v_{pf} + v_{pa})} \quad (44)$$

Para as análises microscópicas e ensaio de dureza, primeiramente embutiu-se as amostras com resina acrílica VersoCit-2Kit, seguindo-se as instruções do fabricante, que possui cura a frio e foi fornecida pela Struers. As amostras foram embutidas de forma que, após as etapas de lixamento, a seção longitudinal fosse revelada. As amostras foram lixadas com lixa de 400 grana até chegar-se aproximadamente no meio da seção longitudinal da amostra. Em seguida foram lixadas nas lixas de 600 grana, 800 grana, 1000 grana, 1200 grana e 4000grana, para posteriormente serem polidas com solução de sílica OPS, fazendo as superfícies ficarem devidamente preparadas para realização das análises microscópicas.

Após a preparação metalográfica, com o auxílio do microscópio ótico da marca LEICA, modelo LEICA DM4000 M, de uma câmara digital acoplada a ele da marca LEICA modelo LEICA DFC295 e do programa de aquisição de imagens Leica Application Suite V3 (LAS V3.8), retirou-se quinze fotos de áreas da superfície de cada amostra, aleatoriamente escolhidas, e com aumento de 200X. Nas 15 imagens, com auxílio do programa *ImageJ*, calculou-se a fração em área de poros e de fase sólida.

No microscópio eletrônico de varredura HITACHI 3000, obteve-se imagens para analisar a estrutura dos poros em 3D, como os poros estavam distribuídos ao longo da seção longitudinal, e também analisar a microestrutura do material.

As durezas das amostras foram obtidas por meio de medidas de microdureza Vickers, aplicando-se carga de 200 gf por 30s. Foram realizadas 20 indentações em áreas aleatórias e por toda a seção longitudinal, e calculou-se a dureza média do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

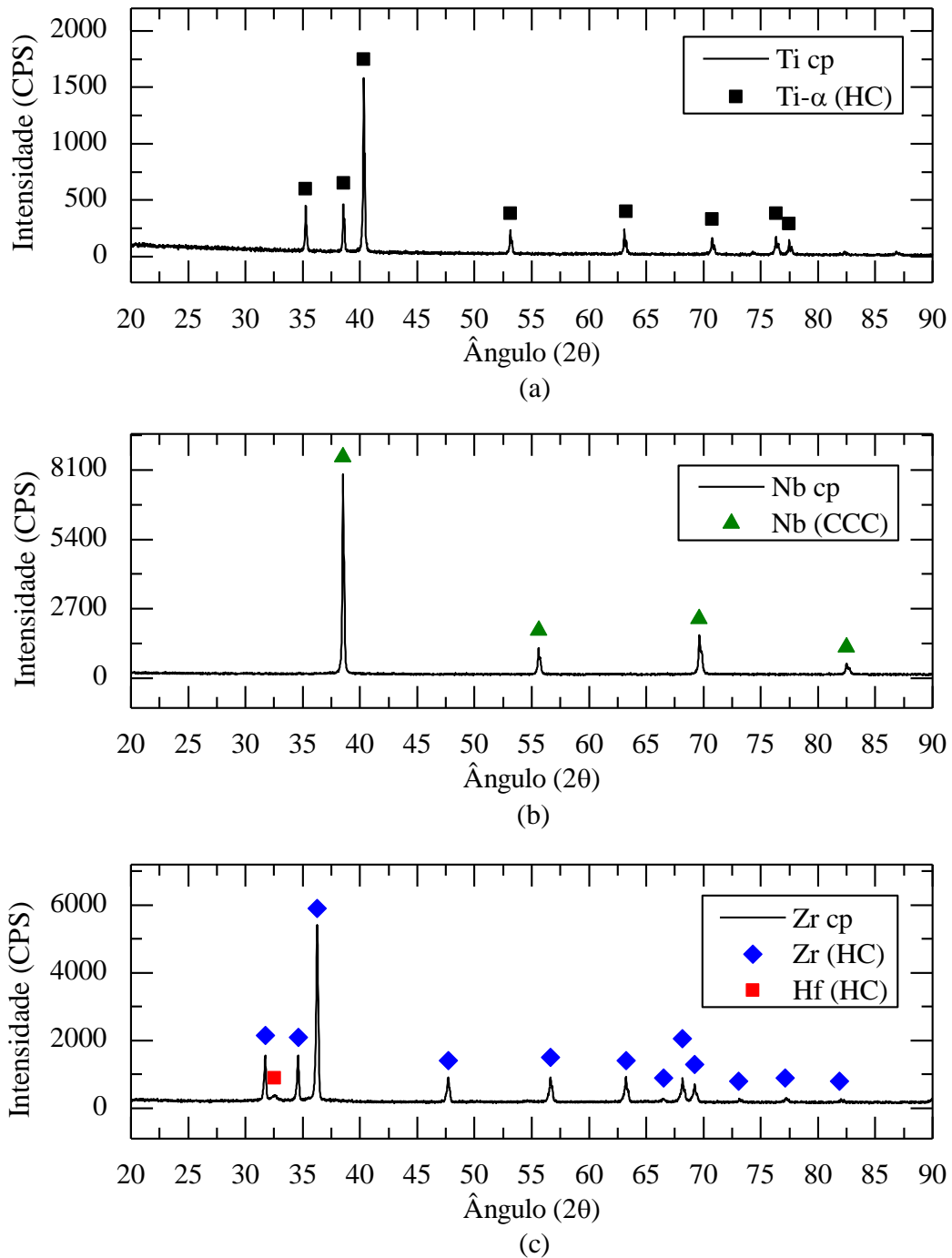
5.1 Resultados da caracterização dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio

As Figuras 24 (a), (b) e (c) apresentam os difratogramas de raios X (DRX) obtidos para os pós elementares de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. Nas Figuras 24 (a) a (c), a linha sólida representa os dados experimentais, e os demais símbolos representam as posições dos picos, obtidas no programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais. A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*. Nele carregou-se os difratogramas experimentais e simulou-se os difratogramas das possíveis fases presentes, de acordo com os dados obtidos no programa *Pearson's Crystal Data*, para verificar quais estruturas estavam presentes no pó que gerou o difratograma experimental. Após a identificação dos picos plotou-se os difratogramas com apoio do programa *OriginPro 8.5*, gerando-se as Figuras 24 (a) a (c).

Na Figura 24 (a), correspondente ao DRX da amostra de pó de titânio como recebido, pode-se observar que todos os picos experimentais coincidiram com as posições dos picos teóricos do titânio α . Assim, por meio da análise dos resultados de DRX, é possível afirmar que no pó analisado está presente apenas o titânio na fase α . Porém não é possível afirmar se estão presentes prováveis impurezas. Como a pureza indicada pelo fabricante do pó é de 99,95%, a quantidade de impureza presente no pó pode não ter sido suficiente para que pudessem ser detectados picos de suas estruturas pela técnica de DRX.

A Figura 24 (b) é correspondente ao DRX da amostra de pó de nióbio como recebido. Nela observa-se que os picos obtidos experimentalmente coincidem com os picos teóricos da estrutura do nióbio, obtidos no programa *Pearson's Crystal Data*, o que sugere que no pó de nióbio não estão presentes impurezas. Porém a pureza informada do pó de nióbio é de 99,9%, e portanto, caso haja alguma impureza, ela não possui quantidade suficiente para que sua estrutura gere picos de difração no difratograma.

Figura 24 – Difratogramas de raios X dos pós elementares de (a) titânio, (b) nióbio e (c) zircônio como recebidos.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 24 (c) apresenta o difratograma da amostra de pó de zircônio como recebido. Nela observa-se que os picos experimentais coincidem com os picos teóricos do zircônio, obtidos no programa *Pearson's Crystal Data*. Porém ainda pode ser visto um pico

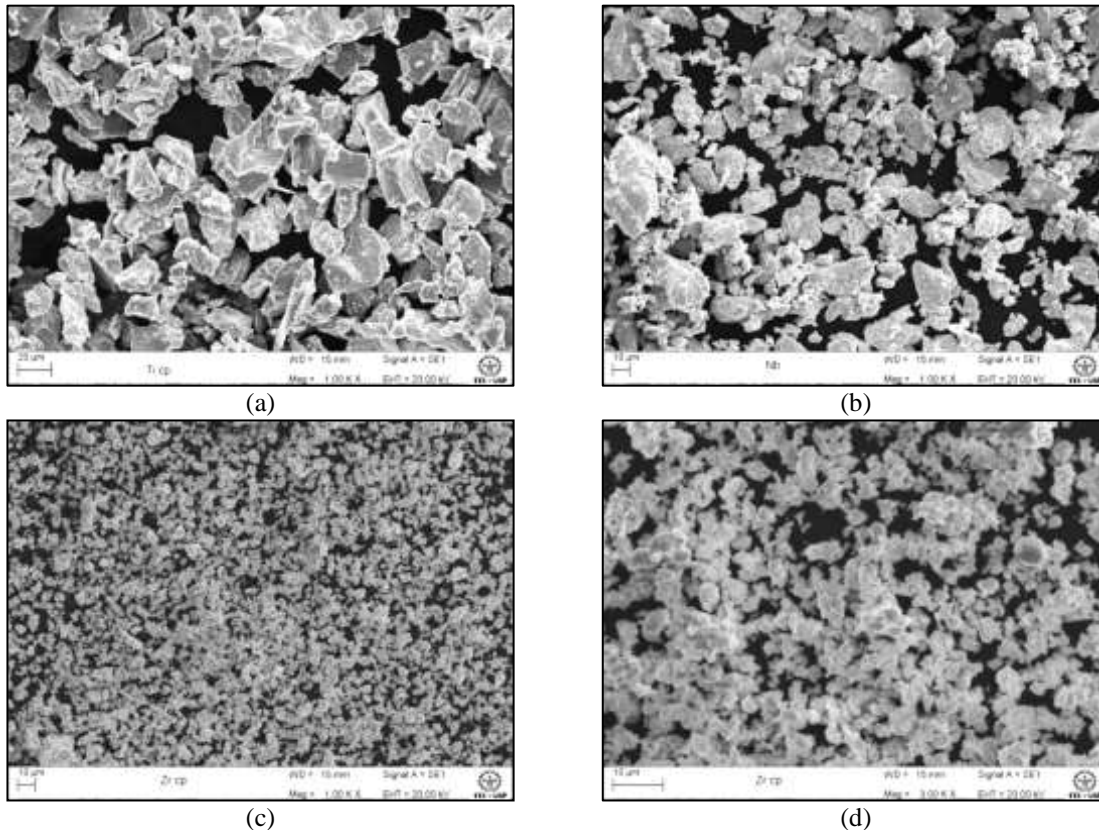
intenso que não estava próximo ao ruído de fundo e que ficou sem identificação. Segundo Lobato (2009), o zircônio e o háfnio são encontrados na zirconita, minério do qual normalmente é obtido o zircônio, na proporção de 50:1 e são muito difíceis de serem separados. Assim obteve-se os dados cristalográficos do háfnio no programa *Pearson's Crystal Data*, e simulou-se no programa *PowderCell* o difratograma teórico do mesmo, e observou-se que o pico não identificado no difratograma obtido experimentalmente do pó de zircônio era referente ao háfnio. Dessa forma, por meio do difratograma da Figura 24 (c), é possível concluir que estão presentes no pó de zircônio fornecido: zircônio, como o elemento majoritário, e háfnio, como impureza. Quaisquer outras impurezas que possam estar presentes no pó de zircônio, podem não possuir quantidade suficiente para gerar picos no difratograma. Portanto não é possível afirmar, pela técnica de DRX, se existem outras impurezas, além do háfnio, presentes no pó de zircônio como recebido.

As Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) apresentam micrografias obtidas no MEV LEO1450VP do DEMAR-EEL-USP (Figura 15) com detector de elétrons secundários, para avaliar a morfologia dos pós, sendo que as três primeiras foram obtidas com ampliação de 1000x e a última de 3000X. A Figura 25 (a) corresponde à micrografia do pó de titânio como recebido. Por meio dela é possível observar que as partículas de pó de titânio possuem uma morfologia aparentemente angular, com relativa variação nos tamanhos de partículas. A Figura 25 (b) exhibe a micrografia do pó de nióbio como recebido. Por meio dela é possível notar que as partículas de nióbio possuem uma morfologia mais próxima a de “*flakes*”. As partículas de nióbio aparentemente são mais irregulares que as de titânio, e possuem uma maior distribuição nos tamanhos de partículas. Na Figura 25 (b) ainda é possível notar a presença de alguns aglomerados de partículas de nióbio.

As Figuras 25 (c) e (d) mostram micrografias da amostra de pó de zircônio como recebido. Pela Figura 25 (c) é possível observar que as partículas do pó de zircônio são menores que as partículas dos pós de titânio e nióbio. Por meio da Figura 25 (d) é possível notar que as partículas de zircônio possuem uma morfologia mais arredondada, e estão mais aglomeradas que as partículas dos demais pós analisados. Ainda por meio da mesma figura verifica-se que este pó possui uma considerável distribuição nos tamanhos de partículas. O fato de as partículas de zircônio serem menores implica que elas possuem uma maior razão entre área superficial e volume, e conseqüentemente uma maior energia superficial, o que propicia maior aglomeração de partículas, como observado na Figura 25

(d). Como consequência, podem ocorrer erros em medidas experimentais para análise de tamanhos de partículas, assim como um comportamento diferente deste pó com relação aos de titânio e nióbio nas várias etapas de processamento.

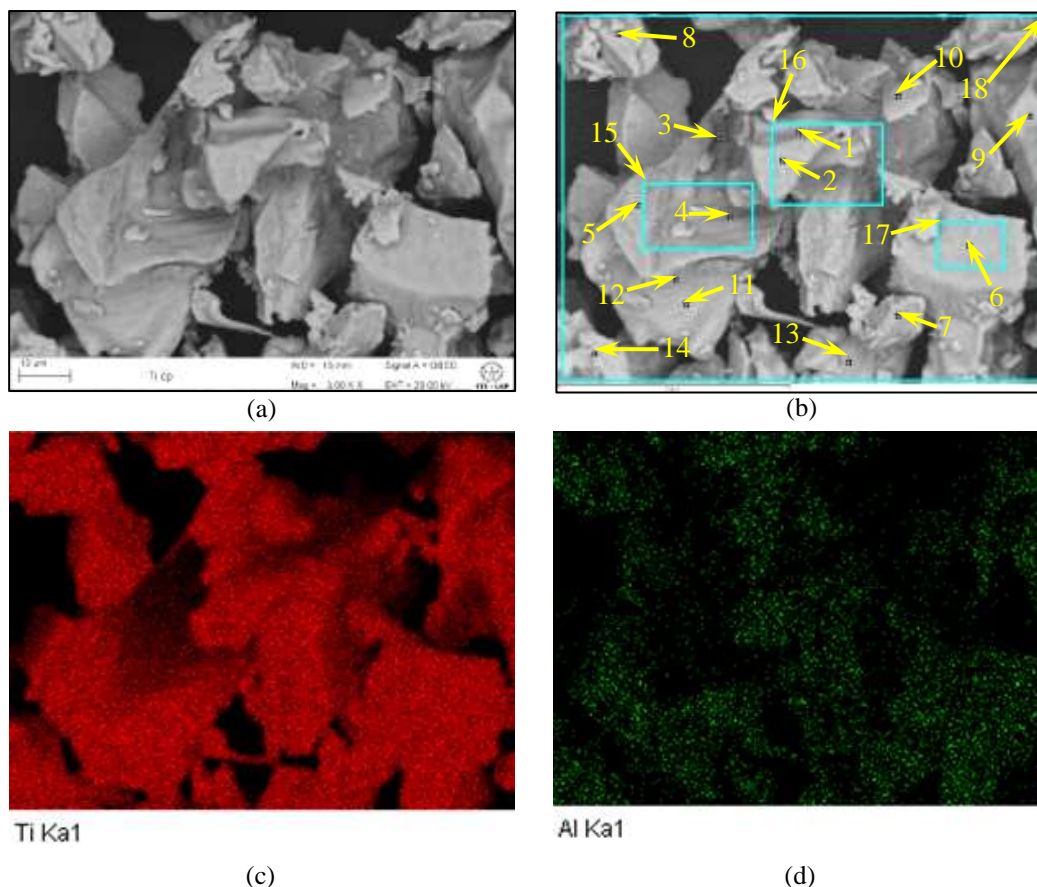
Figura 25 – Micrografias dos pós elementares obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) são referentes aos pós elementares de titânio e nióbio, respectivamente. As figuras (c) e (d) são referentes ao pó elementar de zircônio. As figuras (a), (b) e (c) foram obtidas com aumento de 1000x, e a figura (d) com aumento de 3000x.

A Figura 26 (a) apresenta uma micrografia do pó de titânio obtida no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados. Uma vez que elementos químicos com peso atômico diferente espalham quantidades diferentes de elétrons, em micrografias obtidas em MEV com detectores de elétrons retroespalhados, áreas com diferentes composições químicas apresentarão tonalidades de cinza diferentes. Assim, por meio da Figura 26 (a) é possível observar praticamente apenas um tom de cinza, o que sugere que neste pó a composição química esteja homogênea, com relação aos elementos químicos que possam estar presentes nele.

Figura 26 – Figuras do pó elemental de titânio obtidas em MEV, com aumento de 3000x.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c) e (d) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio e alumínio, respectivamente.

A Figura 26 (b) também é uma micrografia do pó de titânio obtida no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados, porém ela foi obtida por meio do *software* do EDS. Nela estão indicados os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS no modo de identificação de pontos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Na Tabela 1, pode-se observar que em boa parte dos pontos e áreas analisados, estão presentes o titânio, como o elemento majoritário com porcentagens em peso acima de 99,5; e o alumínio, com porcentagens em peso abaixo de 0,1. Ainda na Tabela 1, pode-se observar que em alguns pontos e áreas foram encontrados outros elementos químicos, porém com porcentagens em peso tão pequenas quanto as do alumínio.

Tabela 1 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 26 (b), para a amostra de pó de titânio como recebido.

Espectro	Mg	Al	Si	P	Cl	Ti	Fe
1						100	
2						99,94	0,06
3	0,07	0,07				99,86	
4	0,05					99,88	0,06
5	0,03	0,03				99,94	
6		0,04				99,96	
7	0,07	0,05	0,04			99,84	
8		0,04				99,96	
9	0,07	0,05				99,88	
10	0,03	0,03				99,89	0,06
11		0,08				99,92	
12						100	
13	0,04	0,04				99,92	
14	0,18	0,06			0,24	99,51	
*15		0,03				99,97	
*16		0,09		0,04		99,87	
*17		0,07				99,93	
*18		0,09				99,85	0,06

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área. Os valores da tabela estão apresentados em % em peso.

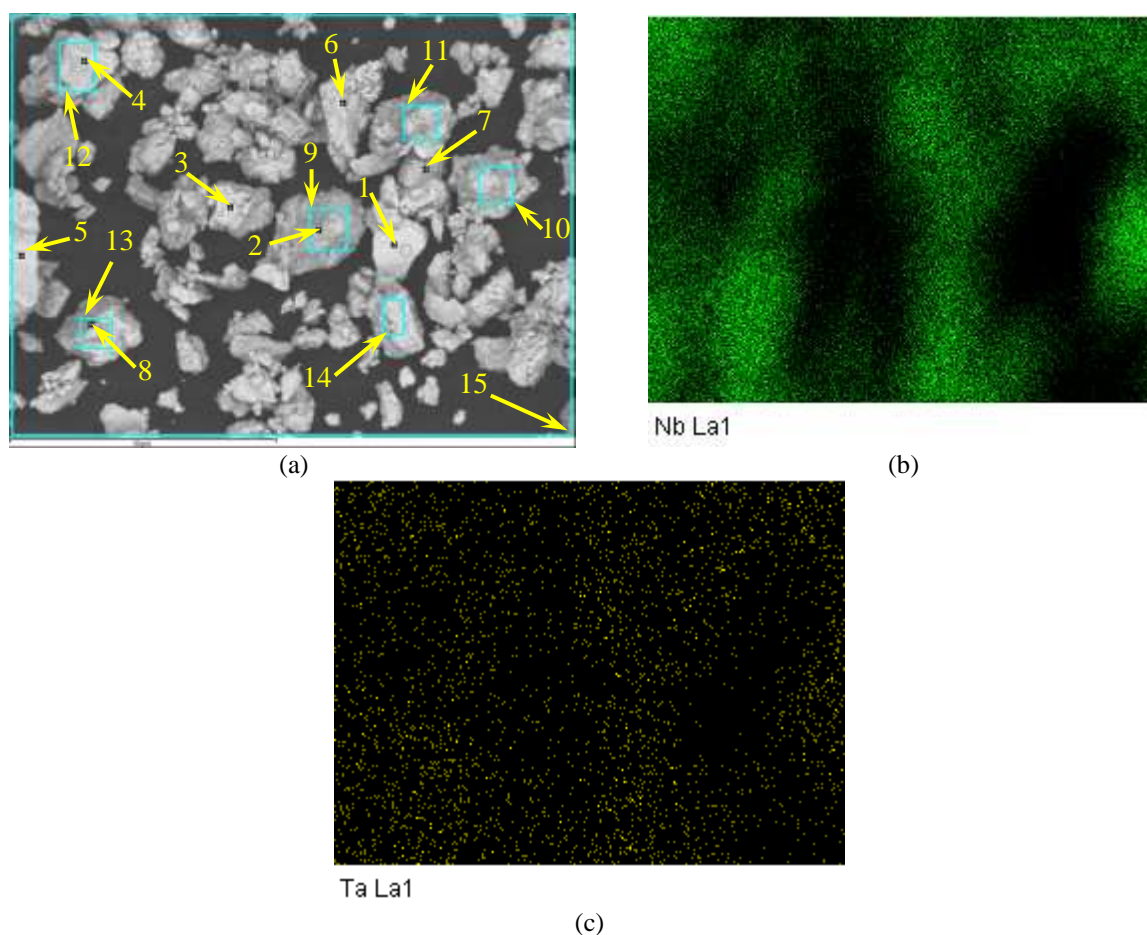
A Figura 26 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 26 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Por meio dela é possível observar que o elemento titânio está homogeneamente distribuído pelas partículas de pó apresentadas na Figura 26 (a). A Figura 26 (d) apresenta as posições da micrografia apresentada na Figura 26 (a) onde o detector de EDS detectou o elemento alumínio. Assim como o titânio, por meio da Figura 26 (d) é possível observar que o alumínio também está homogeneamente distribuído pelas partículas de pó, porém em menor quantidade, em concordância com os resultados de análise de EDS por ponto e em área.

Os demais elementos encontrados na análise de EDS no modo de análise por ponto, não foram detectados na análise de EDS no modo mapeamento de elementos. A distribuição homogênea dos elementos apresentados nas Figuras 26 (c) e (d) corroboram a hipótese levantada na análise da Figura 26 (a) de que as partículas de pó estão homogêneas quanto à composição química.

A Figura 27 (a) apresenta uma micrografia obtida no MEV LEO1450VP obtida com detector de elétrons retroespalhados, por meio do *software* do EDS. Como já mencionado, elementos químicos com peso atômico diferente espalham elétrons de forma diferente, de tal forma que numa imagem gerada utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados, áreas de tonalidades de cinza diferentes representam regiões com diferentes composições

químicas. Assim, como as partículas de pó aparentemente se apresentam com a mesma tonalidade de cinza, é possível que todas elas apresentem a mesma composição química, e que os elementos presentes nelas estejam uniformemente distribuídos.

Figura 27 – Figuras do pó elemental de nióbio obtidas em MEV, com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal. A figura (a) foi obtida utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e *software* do EDS. Ela indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (b) e (c) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos nióbio e tântalo.

A Figura 27 (b) apresenta as posições na micrografia da Figura 27 (a) onde o EDS, no modo de mapeamento de elementos, detectou o elemento nióbio. Por meio da Figura 27 (b) é possível observar que aparentemente o elemento nióbio está homogeneamente distribuído pelas partículas de pó apresentadas na Figura 27 (a). A Figura 27 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 27 (a), onde o EDS, no modo de mapeamento de elementos, detectou o elemento tântalo. Por meio da Figura 27 (c) é possível observar que aparentemente o elemento tântalo está homogeneamente distribuído pelas partículas de pó

apresentadas na Figura 27 (a), porém aparentemente em menor concentração quando comparado ao elemento nióbio.

A Tabela 2 apresenta os resultados de EDS dos pontos e áreas apresentados na Figura 27 (a). Por meio da Tabela 2 observa-se que apenas dois elementos foram detectados pela análise de EDS no modo por pontos, os quais são nióbio e tântalo. Dela ainda observa-se que o nióbio apresenta-se como o elemento majoritário, como esperado, com porcentagens em peso acima de 99,5 em todos os pontos e áreas analisadas. Já o tântalo foi encontrado apenas em alguns pontos e áreas analisadas, com porcentagens em peso menores que 0,5. Por isso o tântalo pode ser considerado como uma impureza residual do processo de refino do minério do qual o nióbio foi obtido, uma vez que o tântalo está presente em pequenas quantidades neste minério.

Tabela 2 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 27 (a), para a amostra de pó de nióbio como recebido.

Espectro	Nb	Ta	Espectro	Nb	Ta
1	100		*9	99,69	0,31
2	99,77	0,23	*10	99,52	0,48
3	99,72	0,28	*11	100	
4	100		*12	100	
5	100		*13	100	
6	99,77	0,23	*14	100	
7	99,77	0,23	*15	99,6	0,4
8	99,64	0,36			

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área.

As Figuras 28 (a) e (b) apresentam micrografias obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados, porém a Figura 28 (b) foi obtida por meio do *software* do EDS. Como já mencionado quanto às micrografias usando elétrons retroespalhados, pode ser verificado na Figura 28 (a) que as partículas de pó aparentemente se apresentam com a mesma tonalidade de cinza, sendo possível que todas elas apresentem a mesma composição química e que os elementos presentes nelas estejam uniformemente distribuídos.

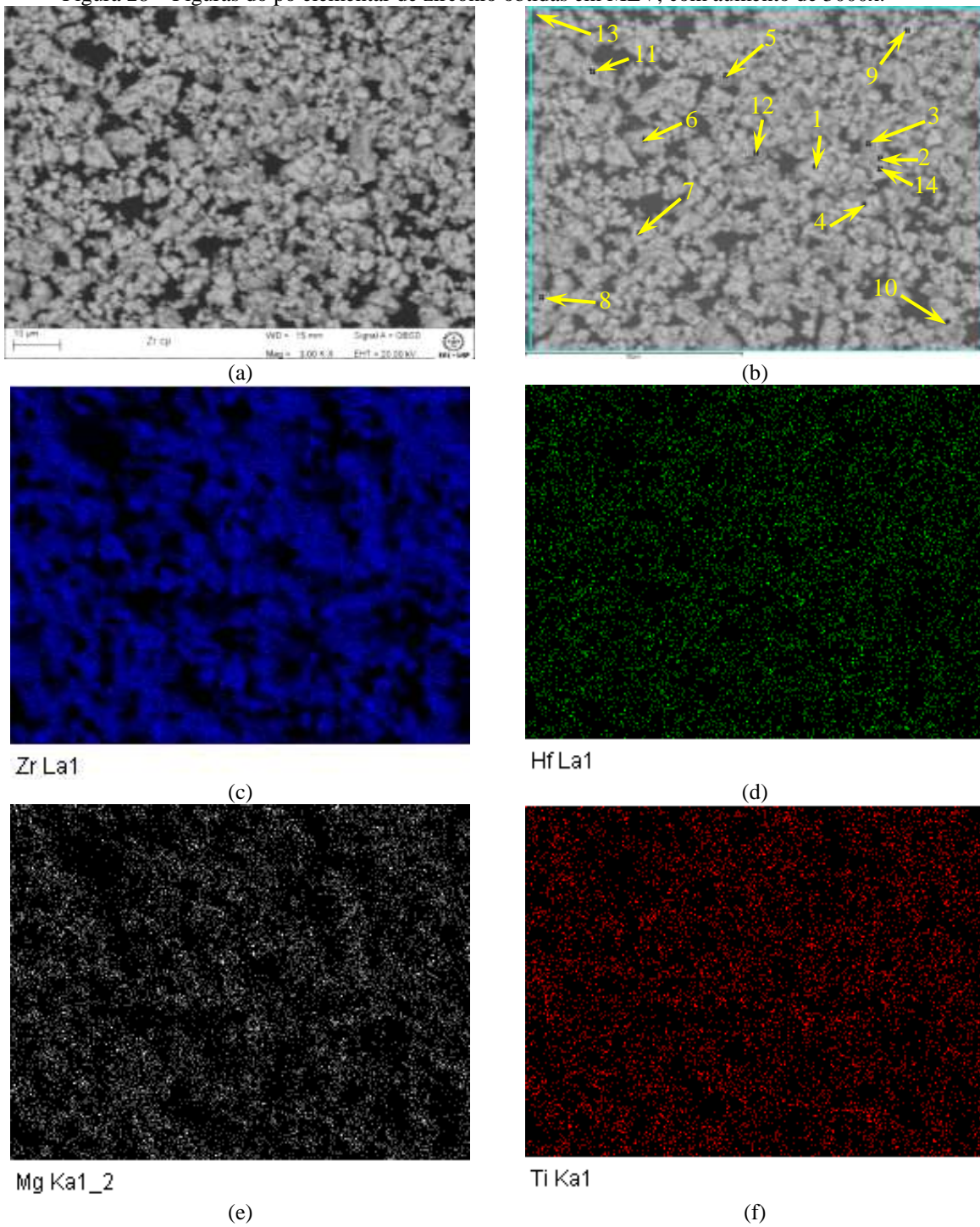
A Figura 28 (b) apresenta os pontos e áreas nos quais foram realizadas análises por EDS no modo de identificação de pontos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3. Por meio da Tabela 3 pode-se observar que em todos os pontos encontrou-se o elemento zircônio com porcentagens em peso variando de 92,71% até 99,26%. O elemento háfnio só

não foi encontrado no espectro 2, e sua concentração variou de 1,08 até 3,92% em peso. Já o magnésio, assim como o zircônio, também foi encontrado em todos os pontos e áreas analisados, porém em quantidades muito menores que o zircônio e o háfnio, com concentrações variando entre 0,11 e 0,83% em peso. Também foram identificados pela análise de EDS, no modo pontual, os elementos titânio e alumínio, porém em quantidades muito pequenas. As concentrações do titânio, nos pontos e áreas onde foi encontrado, variaram entre 0,07 e 0,25% em peso, e as do alumínio entre 0,06 e 0,57% em peso.

As Figuras 28 (c), (d), (e) e (f), apresentam as posições da Figura 28 (a) nos quais foram encontrados os elementos zircônio, háfnio, magnésio e titânio, respectivamente, na análise de EDS no modo de mapeamento em área. Por meio destas Figuras pode-se observar que os elementos encontrados apresentam-se homogeneamente distribuídos pelas partículas de pó apresentadas na Figura 28 (a), sendo que o zircônio aparentemente se apresenta em maior quantidade, o magnésio e o háfnio se apresentam quase na mesma concentração, e o titânio em menor proporção. A análise das Figuras 28 (c), (d), (e) e (f) corroboram a hipótese levantada na análise da Figura 28 (a), de que as partículas apresentam composição química homogênea e de que os elementos presentes nelas estão uniformemente distribuídos.

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios X (FRX) dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio como recebidos. Por meio da Tabela 4 pode-se observar que no pó de titânio estão presentes os elementos titânio (99,88%p), magnésio (0,02%p), alumínio (0,004%p), silício (0,01%p), fósforo (0,002%p), cloro (0,04%p) e ferro (0,04%p). Estes mesmos elementos identificados nos resultados da análise por FRX, também foram detectados na análise por EDS no modo de identificação por pontos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Apesar dos resultados das análises por FRX e EDS apresentarem resultados coerentes entre si, deve ser lembrado que o primeiro foi realizado para um volume de amostra e o segundo para área e pontos específicos, e por isso os resultados não são iguais. Este mesmo comportamento também foi observado nos resultados das análises por estas duas técnicas para os demais pós elementares também analisados.

Figura 28 – Figuras do pó elementar de zircônio obtidas em MEV, com aumento de 3000x.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e) e (f) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos zircônio, háfnio, magnésio, e titânio, respectivamente.

Tabela 3 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 28 (b), para a amostra de pó de zircônio como recebido.

Espectro	Mg	Al	Ti	Zr	Hf
1	0,64			98,28	1,08
2	0,37	0,36		99,26	
3	0,83			96,65	2,52
4	0,37		0,25	97,99	1,38
5	0,28	0,08	0,11	96,99	2,54
6	0,3	0,12		96,28	3,3
7	0,14	0,57		96,89	2,4
8	0,24	0,09	0,1	95,65	3,92
9	0,44		0,11	97,28	2,18
10	0,28	0,07	0,08	96,22	3,36
11	0,11	0,08		92,71	7,1
12	0,36	0,09	0,09	97,77	1,69
*13	0,36	0,06	0,13	96,93	2,52
14	0,23		0,07	98,24	1,46

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área.

Tabela 4 – Resultados da análise dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio por fluorescência de raios X, expressos em percentual em massa de elementos, normalizados a 100%.

Titânio puro			Nióbio puro			Zircônio puro		
Elemento	Concentração		Elemento	Concentração		Elemento	Concentração	
Ti	99,88	%	Nb	99,86	%	Zr	97,77	%
Mg	0,02	%	Ta	0,14	%	Na	0,03	%
Al	0,004	%				Mg	0,20	%
Si	0,01	%				Al	0,006	%
P	0,002	%				Si	0,04	%
Cl	0,04	%				Ti	0,10	%
Fe	0,04	%				Hf	1,86	%

Fonte: Arquivo pessoal.

Ainda na Tabela 4 pode-se observar que no pó de nióbio estão presentes os elementos nióbio (99,86%p) e Ta (0,14%p), também observados nos resultados de EDS no modo de identificação por pontos do mesmo pó apresentado na Tabela 2. Porém apesar dos resultados de FRX e EDS do pó elementar de nióbio estarem coerentes, as concentrações dos elementos estão um pouco diferentes devido às amostragens nas duas técnicas serem realizadas de forma diferente, como já mencionado.

Da Tabela 4 pode-se observar também que no pó elementar de zircônio como recebido estão presentes os elementos zircônio (97,77%p), sódio (0,03%p), magnésio (0,20%p), alumínio (0,006%p), silício (0,04%p), titânio (0,10%p) e háfnio (1,86%p). Destes elementos encontrados na análise por FRX só não foram encontrados os elementos sódio e silício na análise por EDS. Isto deve ter ocorrido porque a análise por EDS é

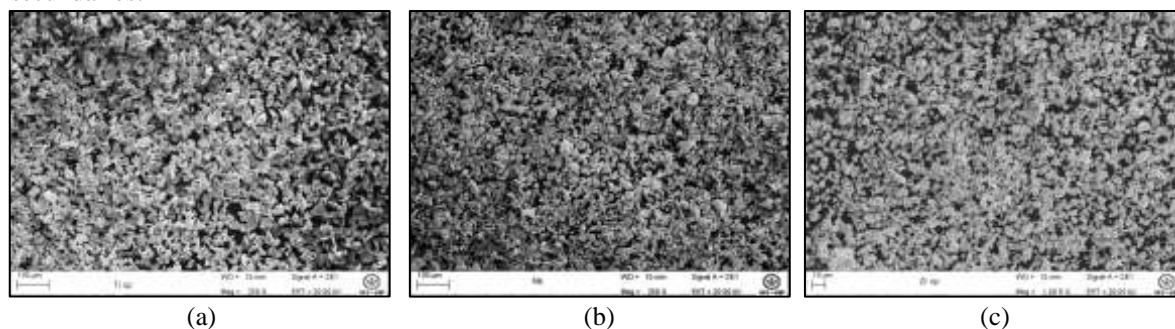
realizada em áreas e pontos específicos e a de FRX em uma massa de amostra, o que leva a resultados um pouco diferentes. Quanto aos demais elementos todos foram observados tanto na análise por EDS quanto por FRX, e os resultados são coerentes entre si.

Por meio das análises de DRX e FRX realizadas para todos os pós elementares, pode-se concluir que todos eles apresentaram pureza acima de 90%. Apesar da pureza informada dos pós estar ligeiramente diferente daquela encontrada com os resultados experimentais, ambos mostram que o pó de maior pureza é o nióbio, e que o de menor pureza é o zircônio. Dentre as impurezas encontradas no pó de titânio, o ferro, o magnésio, o fósforo, o alumínio e o silício podem ser resquícios do processo de obtenção do titânio. Caso o pó de titânio tenha sido obtido a partir do titânio metálico, a impureza de magnésio e cloro podem ser resquícios da produção dele. A única impureza encontrada no pó de nióbio em todas as técnicas de caracterização utilizadas foi o tântalo e, como já mencionado, ele é resquício do processo de obtenção do nióbio.

Dentre as impurezas encontradas nas análises do pó de zircônio, o sódio, o magnésio, o silício, o titânio, o alumínio e o háfnio são resquícios do processo de obtenção de zircônio a partir do minério do qual ele foi obtido. Segundo Lobato (2009), a principal fonte de zircônio é a zirconita ($ZrSiO_4$), a qual pode conter háfnio, ferro, cálcio, sódio e manganês, sendo que o zircônio e o háfnio são encontrados na proporção 50:1 e são difíceis de serem separados. Ainda segundo Lobato (2009), de maneira geral os depósitos de zirconita estão associados aos minerais de titânio, ilmenita ($FeTiO_3$) e rutilo (TiO_2), e de estanho, cassiterita (SnO_2). Segundo Santos (2010), a ilmenita é o mineral de titânio de maior abundância e teoricamente possui 53% de TiO_2 e 47% ferro, podendo possuir pequenas quantidades de magnésio e manganês. Ainda segundo Santos (2010), a ilmenita processada pelo processo Kroll, deve ser primeiro transformada em rutilo sintético, o qual normalmente contém da ordem de 4% de óxido de ferro e alumina. Assim o alumínio, presente como impureza tanto no pó de titânio quanto no de zircônio, pode ser uma impureza resultante dos processos de obtenção dos metais a partir de seus respectivos minérios. Já o rutilo, segundo Santos (2010), é um mineral escasso, e é composto basicamente de TiO_2 , podendo ter até 10% de impurezas. Assim, apesar de não se saber a origem mineral dos pós de titânio e zircônio fornecidos, é interessante observar que algumas impurezas presentes no pó de titânio (magnésio, silício e alumínio), também estão presentes no pó de zircônio.

As Figuras 29 (a), (b) e (c) apresentam as micrografias do pó de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente, que foram utilizadas para a realização do cálculo de diâmetro de *Feret* médio, conforme descrito no item 4.1, e em maiores detalhes no apêndice A.

Figura 29 – Micrografias dos pós elementares obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.



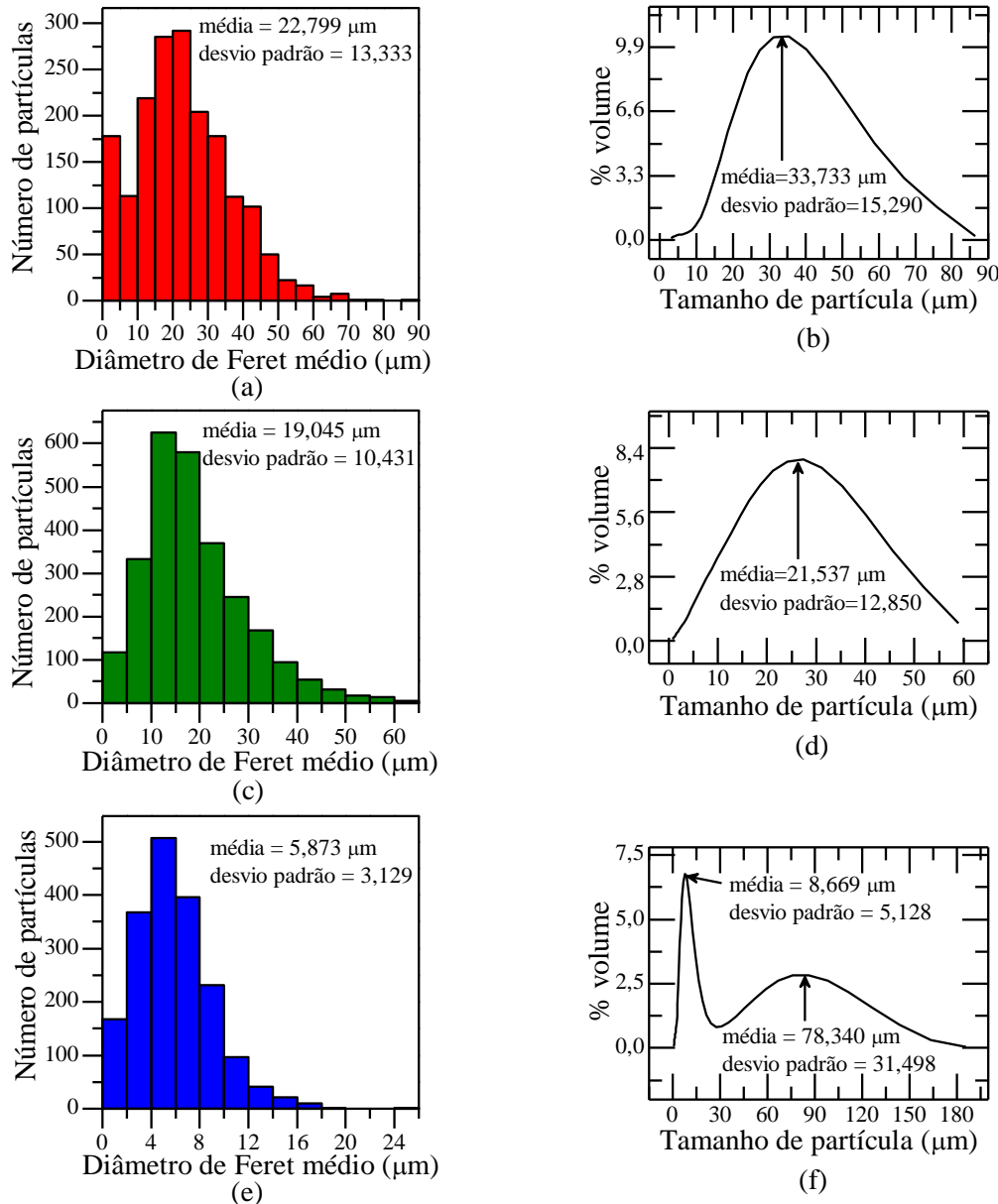
Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a), (b) e (c) são referentes aos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. As figuras (a) e (b) foram obtidas com aumento de 250X, e a figura (c) com aumento de 1000X.

As Figuras 30 (a), (c) e (e) apresentam a distribuição dos tamanhos de partículas dos pós de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente, obtidos por meio da medição do diâmetro de *Feret* médio, por meio de micrografias obtidas em MEV, conforme descrito no item 4.1. Como pode ser observado na Figura 30 (a), boa parte das partículas de titânio analisadas na Figura 29 (a), apresentam tamanho de partícula entre 15 e 25 μm , sendo que a média foi de $22,799 \pm 13,333 \mu\text{m}$.

Da Figura 30 (c), podemos observar que boa parte do pó de nióbio analisado na Figura 29 (b) possui tamanho de partícula entre 10 e 20 μm , sendo que a média foi de $19,045 \pm 10,431 \mu\text{m}$. Já na Figura 30 (e) pode-se observar que boa parte das partículas do pó de zircônio apresentadas na Figura 29 (c), apresentam tamanho de partícula entre 4 e 6 μm , sendo que o valor médio encontrado foi de $5,873 \pm 3,130 \mu\text{m}$.

Das análises de distribuição dos tamanhos de partículas medidos por meio de micrografias, podemos observar que em média as partículas de titânio são ligeiramente maiores que as do pó de nióbio, e são maiores que as partículas de pó do zircônio. Já as partículas de pó de nióbio são em média maiores que as partículas de pó de zircônio.

Figura 30 – Gráficos de distribuição do tamanho de partícula dos pós de titânio, nióbio e zircônio, obtidos por meio da medição do diâmetro de *Feret* médio das partículas e do analisador de partículas MALVERN.



Fonte: Arquivo pessoal. Os gráficos (a), (c) e (e) são referentes à distribuição do diâmetro de *Feret* médio obtidas para os pós elementares de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. Os gráficos (a), (c) e (e) foram obtidos por meio de cálculos realizados nas Figuras 29 (a), (b) e (c), respectivamente, com auxílio do *software* ImageJ. Os gráficos (b), (d) e (f) são referentes à distribuição tamanho de partícula obtidas por meio do analisador de partículas para os pós elementares de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente.

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados da distribuição dos tamanhos de partículas, obtidos pelo método de espalhamento de luz no equipamento MASTERSIZER 3000E, os quais foram plotados com apoio do programa *Origin* originando as Figuras 30 (b), (d) e (f) para os pós de titânio, nióbio e zircônio, respectivamente. Para cada elemento

foram realizadas 10 análises, calculou-se a média destas 10 medições, e este valor está apresentado na Tabela 5. Na Figura 30 (b) e Tabela 5 podemos observar que boa parte das partículas de titânio apresentam tamanho entre 15 e 60 μm , sendo que o valor médio calculado foi de $33,733 \pm 15,290 \mu\text{m}$. Por meio da Figura 30 (d) e da Tabela 5, pode-se verificar também que boa parte das partículas de nióbio analisadas apresentam tamanhos de partículas entre 10 e 50 μm , sendo que o valor médio calculado foi de $21,537 \pm 12,850 \mu\text{m}$.

Tabela 5 – Resultados da análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio.

Tamanho da partícula (μm)	Ti			Nb			Zr		
	%volume	%volume	%volume	%volume	%volume	%volume	%volume	%volume	
0,675	0,00	0,00	0,08	12,726	1,86	4,73	4,55		
0,767	0,00	0,00	0,13	14,459	2,83	5,40	3,55		
0,872	0,00	0,08	0,19	16,427	4,09	6,10	2,62		
0,991	0,00	0,12	0,26	18,664	5,55	6,80	1,85		
1,125	0,00	0,16	0,34	21,206	7,11	7,41	1,29		
1,279	0,00	0,21	0,41	24,093	8,58	7,82	0,96		
1,453	0,00	0,26	0,47	27,374	9,75	7,90	0,82		
1,651	0,00	0,33	0,54	31,101	10,42	7,55	0,83		
1,875	0,00	0,39	0,62	35,335	10,46	6,73	0,98		
2,131	0,00	0,47	0,74	40,147	9,82	5,47	1,23		
2,421	0,00	0,56	0,93	45,613	8,56	3,92	1,55		
2,751	0,00	0,66	1,24	51,824	6,86	2,34	1,92		
3,125	0,08	0,79	1,70	58,881	4,97	0,77	2,30		
3,551	0,12	0,95	2,33	66,898	3,16	0,00	2,62		
4,034	0,16	1,15	3,13	76,007	1,66	0,00	2,82		
4,583	0,21	1,39	4,04	86,356	0,17	0,00	2,84		
5,207	0,24	1,66	4,98	98,115	0,00	0,00	2,62		
5,916	0,27	1,98	5,83	111,474	0,00	0,00	2,17		
6,722	0,30	2,33	6,46	126,653	0,00	0,00	1,56		
7,637	0,36	2,71	6,77	143,898	0,00	0,00	0,91		
8,677	0,48	3,13	6,70	163,491	0,00	0,00	0,30		
9,858	0,73	3,60	6,26	185,753	0,00	0,00	0,04		
11,201	1,17	4,13	5,50						

Fonte: Arquivo pessoal. Os valores de porcentagem em volume são uma média de 10 medidas realizadas para cada pó.

Já por meio da Figura 30 (f) e da Tabela 5, podemos observar que das partículas do pó de zircônio analisadas, a quantidade de partículas em cada faixa vai aumentando com o aumento do tamanho de partícula até 7,637 μm . Depois a concentração de partículas volta a cair até o tamanho de partícula atingir 27,374 μm , quando volta a subir novamente até 86,356 μm , quando volta a cair mais uma vez até o final da análise. A maior parte das partículas encontra-se entre 6 e 8 μm , sendo que o valor médio calculado para o intervalo entre 0,08 e 27,374 μm foi de $8,669 \pm 5,128 \mu\text{m}$.

Da análise dos resultados da Tabela 5 e das Figuras 30 (b), (d) e (f), podemos observar que o tamanho médio das partículas do pó de titânio é superior ao encontrado para as partículas dos pós de nióbio e zircônio. Observando-se a distribuição da concentração das partículas por tamanho, observamos que boa parte das partículas do pó de nióbio está próxima do tamanho de boa parte das partículas de titânio, entre 24 e 40 μm .

Após a realização da caracterização dos tamanhos de partículas dos pós por microscopia e por espalhamento de luz, observou-se que cada técnica apresentou uma dificuldade experimental. Na medição dos tamanhos de partículas por meio da microscopia, a dificuldade encontrada foi que após aplicar o comando *threshold* ficou difícil separar partículas que se apresentavam aglomeradas na imagem original, e isto pode ter causado prováveis erros na medição dos tamanhos de partículas.

Já com relação à medição dos tamanhos de partículas por espalhamento de luz, a dificuldade apresentada foi que as partículas menores, que possuíam menor energia de superfície, ao serem dissolvidas em água para análise, elas se aglomeraram e isto pode ter acarretado em erro na medição. Assim, pode-se observar por meio das Figuras 30 (a) a (f) e da Tabela 5 que o tamanho médio das partículas, obtido pela técnica de medição por espalhamento de luz, foram ligeiramente maiores que o tamanho médio obtido por análise por microscopia. Esta possível aglomeração das partículas menores também pode ter acarretado na distribuição bimodal observada na Figura 30 (f), referente ao pó de zircônio. Nesta figura o segundo pico apresenta um tamanho médio de partícula de $78,340 \pm 31,498 \mu\text{m}$, calculado para o intervalo de tamanhos de partículas entre 31,101 e 185,753 μm . Porém se observarmos a Figura 25 (d), referente a uma micrografia do pó de zircônio obtida com 3000X de ampliação, podemos verificar que boa parte das partículas aparentemente apresentam tamanho menor do que a barra de escala de 100 μm , e que há muitos aglomerados de partículas. Assim provavelmente os tamanhos de partículas observados no intervalo de 31,101 e 185,753 μm , provavelmente são referentes a aglomerados de partículas.

Assim, se considerarmos apenas o intervalo de tamanho de partículas entre 0,08 e 27,374 μm , para os resultados obtidos no analisador de partículas para o pó de zircônio, podemos verificar de maneira geral que ambas as técnicas de medição de tamanho de partícula estão de acordo, e mostram que boa parte das partículas de titânio se apresentam maiores que as de nióbio e zircônio. Ambas as técnicas também mostram, por meio da distribuição dos tamanhos de partículas, que boa parte das partículas de nióbio se apresentam maiores que as partículas de zircônio. Esses resultados também são coerentes com o que se observa nas micrografias das Figuras 25 (a) a (d).

Devido ao menor tamanho médio de partículas do zircônio, durante a etapa de compactação ele tenderá a se alocar nos espaços vazios de menor tamanho que as partículas de nióbio e titânio não conseguirão ocupar, devido ao tamanho delas. Ainda como consequência do menor tamanho médio de partículas, as partículas de zircônio também apresentam maior energia superficial, o que favorecerá a difusão de átomos pela superfície durante a etapa de sinterização, de tal maneira que se espera uma difusão mais rápida do zircônio para as partículas de nióbio e titânio mais próximas.

5.2 Resultados da avaliação da moagem com álcool como agente controlador de processo em moinho SPEX

As Figuras 31 (a) a (d) apresentam os difratogramas de raios X obtidos para os pós moídos em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo, por uma, duas, quatro e oito horas, conforme descrito no item 4.2. Nestas Figuras a linha sólida representa os dados experimentais e os demais símbolos representam as posições dos picos, obtidas no programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais. A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*. Usando o procedimento já descrito, gerou-se as Figuras 31 (a) a (d).

A Figura 31 (a) apresenta o difratograma da amostra moída com álcool por uma hora, que doravante será denominada MA1h. Nela observa-se que os picos experimentais coincidem com os picos teóricos das estruturas da fase do titânio α , do nióbio e do zircônio. Assim, por meio da análise do resultado de difração de raios X, é possível afirmar

que no pó analisado apenas estão presentes a fase α do titânio, o nióbio e o zircônio. Porém não é possível afirmar se existem impurezas no pó. Caso existam, as impurezas estão presentes em quantidades pequenas e não suficiente para gerar picos de difração acima do *background* no difratograma.

A Figura 31 (b) apresenta o difratograma da amostra moída com álcool por 2 horas, que doravante será denominada MA2h. Por meio do difratograma é possível observar que os picos experimentais coincidiram com os picos teóricos da estrutura da fase α do titânio, do nióbio, do zircônio, da brookita (TiO_2) e do carbeto de tungstênio. Os picos da fase α do titânio, do nióbio e do zircônio já eram esperados pois compõem os pós precursores que deram origem ao pó MA2h. Já os picos das estruturas da brookita e do carbeto de tungstênio não eram esperadas e são consideradas impurezas, pois desejava-se obter um pó pré-ligado de Ti-13Nb-13Zr. Também verifica-se que alguns picos coincidem com os picos experimentais de duas estruturas diferentes. Como os outros picos destas estruturas estão presentes também no difratograma, sendo que alguns são característicos, a sobreposição de seus picos em uma dado ângulo, indica que as duas estruturas contribuíram para a formação do pico nesta posição.

Estas duas impurezas foram introduzidas durante o processo de moagem. Suryanarayana (2001) aponta que a contaminação do pó no processo de moagem de alta energia pode advir: dos pós iniciais, dependendo da pureza dos mesmos; da atmosfera de moagem; do meio de moagem, composto pelos jarros e esferas de moagem; e do agente controlador de processo (PCA). Assim, uma vez que não é possível realizar a moagem dentro da *glove box*, devido à possibilidade de contaminação da mesma pelo álcool, e que o titânio possui uma alta afinidade pelo oxigênio, a formação do óxido de titânio durante este processo foi inevitável. Devido à alta severidade da moagem em moinho SPEX, Suryanarayana (2001) explica ainda que durante o processo de moagem as partículas são microsoldadas e soltas na superfície das esferas e do jarro de moagem por diversas vezes, enquanto ocorre os choques entre esferas, e entre elas e o jarro. Estes eventos causam desgaste do jarro e esferas de moagem, fazendo com que o material dos quais eles são confeccionados seja incorporado no pó que está sendo produzido. Como o moinho SPEX imprime uma maior energia cinética nas esferas, ele aumenta a severidade da moagem quando comparado com os demais tipos de moinho. Adicionalmente, quanto maior o tempo de moagem maior será a frequência com que estes eventos ocorrem. Desta forma o tempo de 2h já foi suficiente para fazer com que o material (WC) do jarro e das esferas de

moagem fossem incorporados no pó MA2h, em quantidade suficiente para que fossem gerados picos observados no difratograma do pó.

A Figura 31 (c) apresenta o difratograma da amostra moída com álcool por 4 horas, que doravante será denominada MA4h. Por meio desta figura é possível observar que os picos do difratograma experimental coincidem com os picos teóricos das estruturas da fase do titânio α , do nióbio, do zircônio, da brookita e do carbeto de tungstênio. Ainda da Figura 31 (c), observa-se que os picos da fase α do titânio, do nióbio e do zircônio já eram esperados, uma vez que eles compõem os pós elementares utilizados para formar a liga Ti-13Nb-13Zr por meio da moagem por 4 horas, originando o pó MA4h. Porém os picos da estrutura da brookita e do carbeto de tungstênio presentes são considerados impurezas, pelo mesmo motivo já descrito na análise do pó MA2h.

A Figura 31 (d) apresenta o difratograma da amostra moída com álcool por 8 horas, que doravante será denominada MA8h. Observando-se esta figura, nota-se que os picos do difratograma experimental coincidem com os picos teóricos das estruturas da fase do titânio α , do nióbio, do zircônio, e do carbeto de tungstênio. Assim como nas demais amostras apresentadas, os picos experimentais da fase do titânio α , do nióbio e do zircônio eram esperados, pois compõem os pós elementares que deram origem ao pó MA8h. Os picos da estrutura do carbeto de tungstênio não eram esperados, porém como já explicado na análise dos pós MA2h e MA4h, sua incorporação no pó com o aumento do tempo de moagem é inerente ao processo de moagem, como aborda mais detalhadamente em seu artigo Suryanarayana (2001).

Observando-se as Figuras 31 (a) a (d) verifica-se que, com o aumento do tempo de moagem, os picos tendem a ficar mais alargados. Além do mais os picos das estruturas presentes no material, aparentemente tendem a se fundir, sendo que alguns picos sumiram no difratograma das amostras de maior tempo de moagem. Nota-se também que com o aumento do tempo de moagem há um aumento no ruído de fundo. Segundo Suryanarayana (2001), todos estes comportamentos são inerentes ao processo de moagem de alta energia, que diminui os tamanhos de partículas e cria ou amorfização ou refinamento no tamanho de grão das fases cristalinas, levando os picos a ficarem menos intensos e alargarem. No limite, um material totalmente amorfo, não apresentaria picos de difração de raios X. Ainda segundo Suryanarayana (2001), este mesmo efeito ocorreria caso o tamanho de grão das fases cristalinas, no interior das partículas, se encontrasse na escala do micrometro,

devido a limitações desta técnica, sendo portanto necessário a utilização de técnicas de microscopia eletrônica para diferenciar a formação de fases cristalinas de fases amorfas.

Suryanarayana (2001) explica que todas as características citadas anteriormente, observadas nos difratogramas apresentados nas Figuras 31 (a) à (d), estão presentes pois, durante o processo de moagem ocorrem inúmeros choques entre as esferas, e entre as esferas e o jarro de moagem. Assim durante estes choques as partículas de pó presentes neste meio ficam presas entre as esferas, e entre as esferas e as paredes do jarro. Desta forma, com o passar do tempo, as partículas presas durante os choques são achatadas, e vai ocorrendo processo de microsoldagem entre elas. Também ocorre introdução de muita deformação no pó tornando-o frágil, de tal forma que em um dos choques as partículas fraturam. Então ocorre um processo contínuo de solda e quebra das partículas, o que vai fazendo com que os elementos se difundam um nas estruturas dos outros, até que ao final da moagem os elementos estejam homogeneamente distribuídos em todas as partículas.

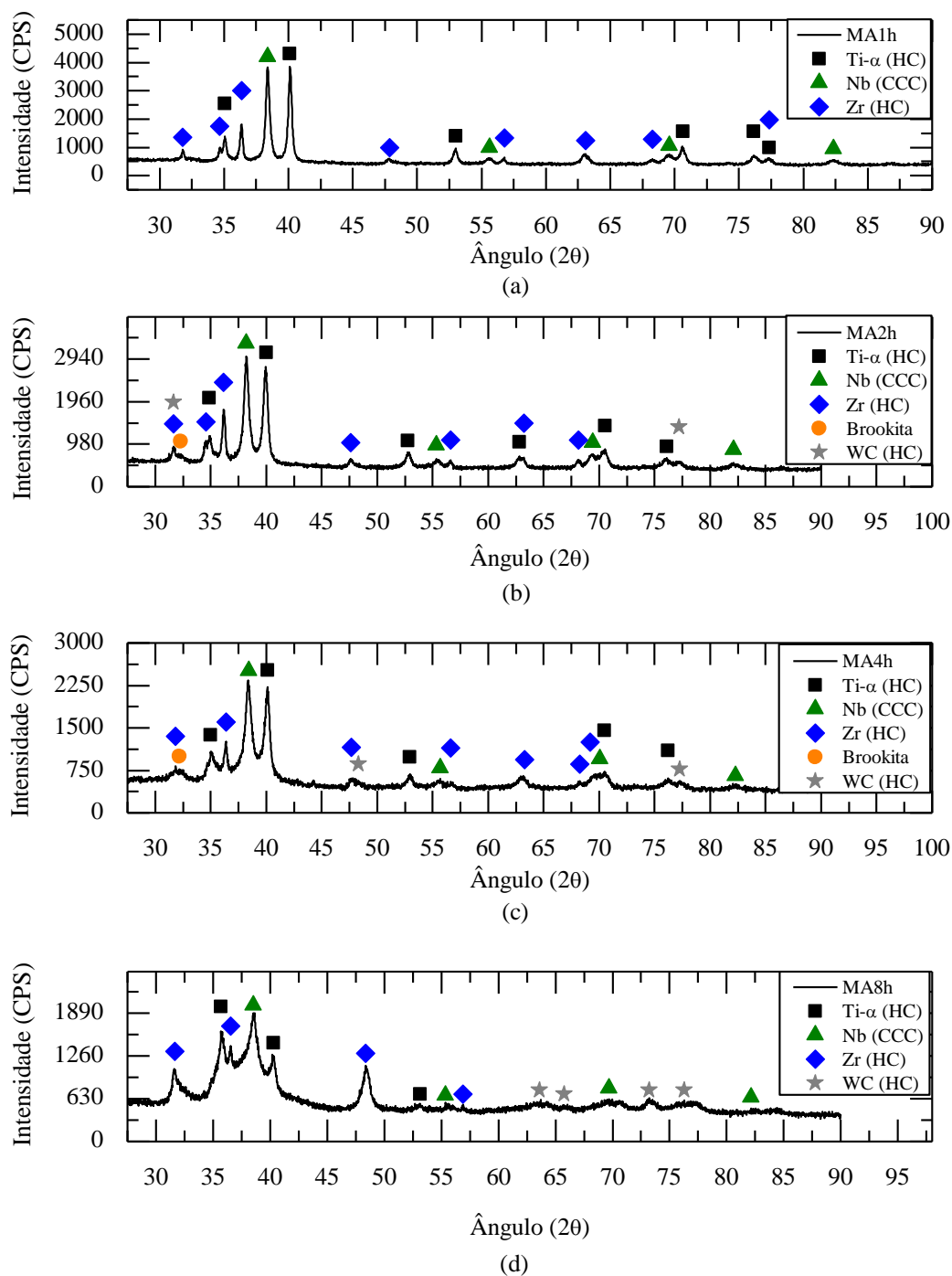
Assim, quanto maior o tempo de moagem, estes eventos que ocorrem acontecem com maior frequência, de tal forma que, com o passar do tempo, as partículas ficam menores, a estrutura fica muito deformada e são introduzidos muitos defeitos na mesma. Uma vez que os picos num difratograma correspondem a reflexão de raios X por planos cristalográficos da estrutura de um material, se ela está distorcida ou possui muitos defeitos, os picos no difratograma tendem a alargar e há um aumento do ruído de fundo, o que pode ser observado nas Figuras 31 (a) a (d).

Portanto com o aumento do tempo de moagem, são gerados maior quantidade de defeitos na estrutura do material, alargamento dos picos, aumento do ruído de fundo e até o desaparecimento de alguns picos, caso a região cristalina fique em tamanhos nanométricos ou deixe de existir. Vale a pena lembrar também que se o tamanho de partícula estiver muito pequeno, estes efeitos descritos também ocorrerão no difratograma destas partículas. Como o aumento do tempo de moagem introduz tanto defeitos como reduz o tamanho de partícula, os dois fatores em conjunto podem ter contribuído para a forma dos difratogramas observados.

Por meio das Figuras 31 (a) a (d) pode-se observar também que, com o aumento do tempo de moagem, os picos de brookita começaram a aparecer e depois, na amostra de maior tempo de moagem, eles desapareceram. Os picos de brookita no difratograma da Figura 31 (a) podem não estar presentes pois, como o tempo de moagem foi menor, menos superfícies foram criadas com as fraturas dos pós durante o processo de moagem. Portanto menos átomos de titânio da superfície do titânio foram oxidadas, gerando menor

quantidade de óxido de titânio. Como o óxido titânio está presente em pequena quantidade pode não ter sido suficiente para gerar picos de difração no difratograma.

Figura 31 – Difratogramas dos pós moídos com álcool por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas.



Fonte: Arquivo pessoal.

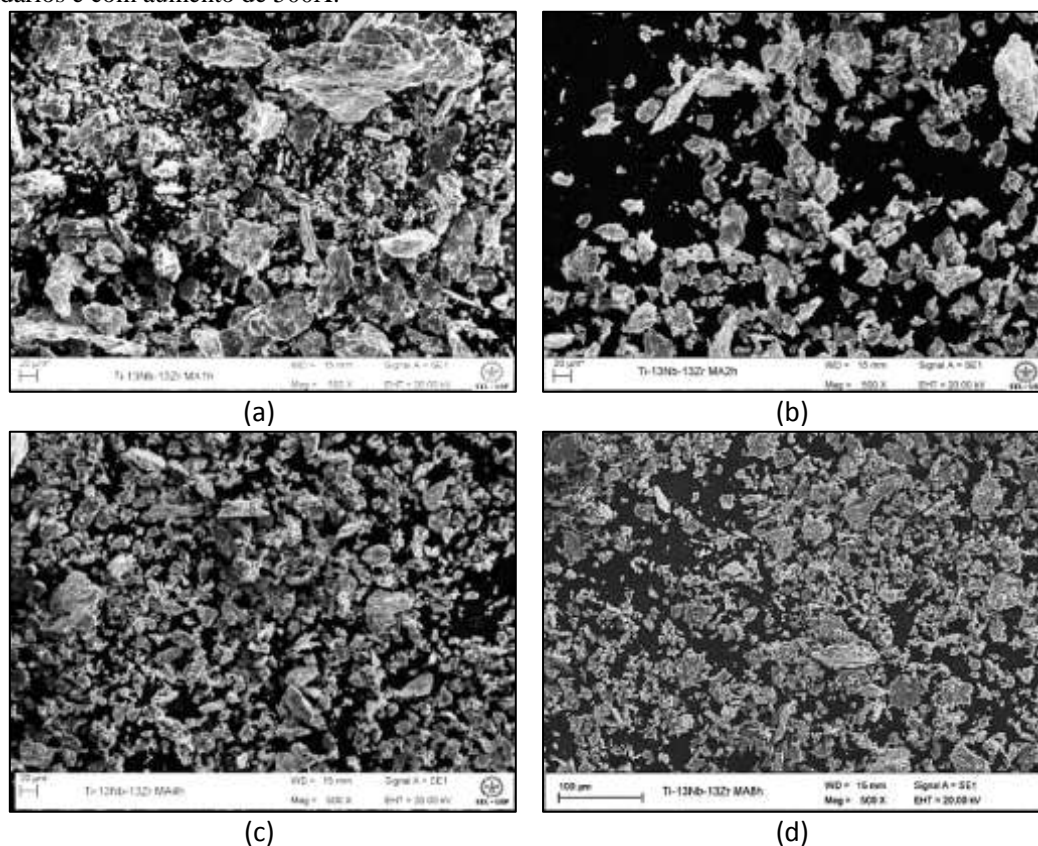
Porém observa-se nos difratogramas de maiores tempos de moagem, Figuras 31 (b) e (c), a presença dos picos do óxido de titânio, o que sugere que, com o aumento do tempo de moagem, mais superfícies são criadas e são oxidadas. Desta forma aumenta-se a concentração de óxido de titânio suficientemente para serem gerados picos de difração no difratograma. Já na Figura 31 (d), apesar de ser indesejado, seria esperado que os picos do óxido de titânio estivessem presentes. Como o aumento no tempo de moagem gera mais defeitos cristalinos, maior deformação da estrutura e diminuição dos tamanhos de partículas, como consequência ocorre alargamento dos picos do difratograma. Isto pode fazer com que os picos do óxido se fundam com os picos de outro elemento presente em maior quantidade. Desta maneira torna-se difícil a identificação dos picos, e portanto de prováveis estruturas que estejam presentes no material.

As Figuras 32 (a), (b), (c) e (d) apresentam micrografias das amostras MA1h, MA2h, MA4h e MA8h, respectivamente, obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons secundários e aumento de 500X, para avaliar a morfologia dos pós. Por meio destas figuras observa-se que, em todos os tempos de moagem, as partículas se apresentam muito irregulares e aparentemente com alta rugosidade superficial. Observa-se ainda que as partículas dos pós, para o todos os tempos de moagem, apresentam a morfologia de lamelas (*flakes*).

Também observa-se pelas Figuras 32 (a) a (d) que, aparentemente, com o aumento do tempo de moagem, os tamanhos de partículas se reduzem até o tempo de 4h. Comparando-se as Figuras 32 (c) e (d), observa-se que os tamanhos de partículas estão muito próximos um dos outros, sugerindo-se que com o aumento do tempo de moagem de 4 para 8 horas, não houve redução significativa do tamanho de partícula. Desta forma pode ser que entre este dois tempos de moagem os efeitos de soldagem, fratura e resoldagem entre as partículas do pó, estejam entrado em equilíbrio. Estas observações estão de acordo com que explica Suryanarayana (2001) em seu artigo, no qual ele afirma que o tamanho de partícula nos primeiros estágios da moagem primeiramente aumenta, pois a taxa de soldagem é maior que a de fratura. Depois de algum tempo, a taxa de fratura passa a ser maior que a de soldagem, e então ocorre redução no tamanho de partícula até que as taxas de soldagem e fratura entrem em equilíbrio. Desta maneira, a partir do tempo de moagem em que ocorre este equilíbrio, ocorre apenas refinamento na microestrutura interna das partículas do pó, com redução no tamanho de grão. Nas Figuras 32 (a) a (d) observa-se ainda aglomerados de partículas, sendo que a quantidade deles aumenta com o aumento do tempo de moagem, o que segundo Suryanarayana (2001) ocorre pois, a moagem reduz o

tamanho de partícula, aumentando a energia superficial, o que pode induzir as partículas a se aglomerarem para reduzi-la.

Figura 32 – Micrografias das amostras moídas com álcool em moinho SPEX por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e com aumento de 500X.

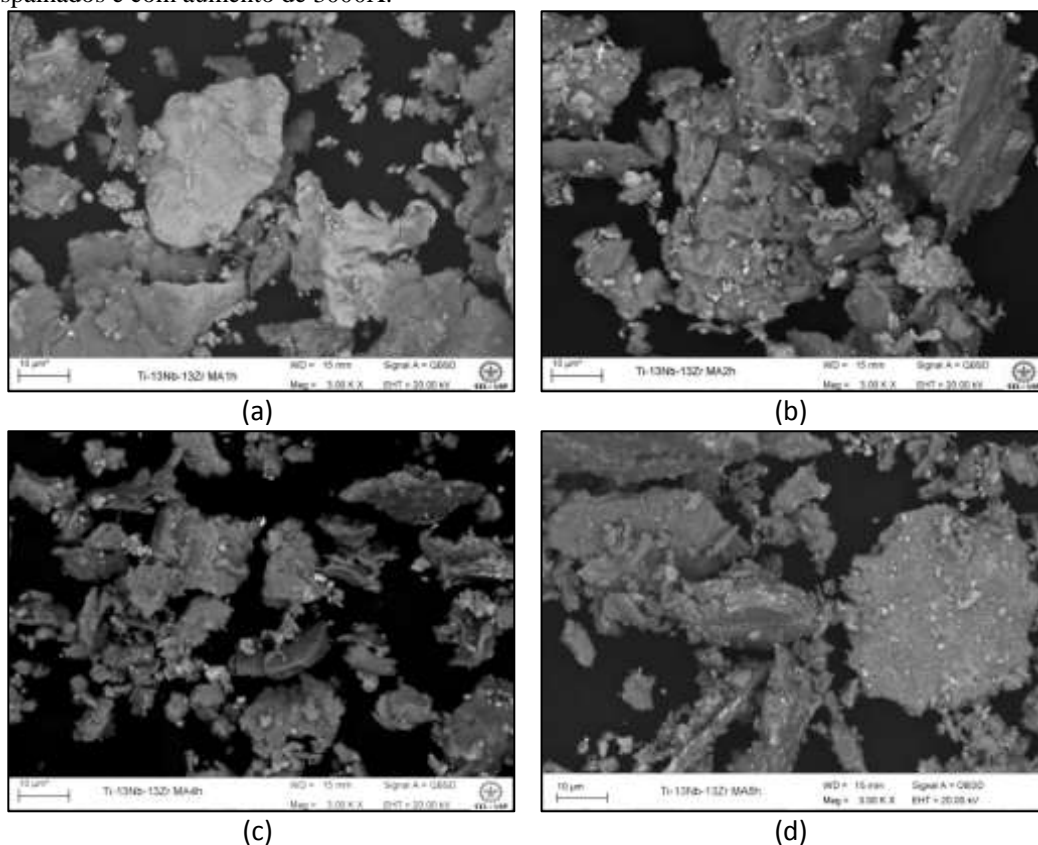


Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 33 (a), (b), (c) e (d) apresentam as micrografias das amostras MA1h, MA2h, MA4h e MA8h, respectivamente, obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 3000X. Observando-se as Figuras 33 (a), (b), (c) e (d), nota-se que com o aumento do tempo de moagem a tonalidade de cinza das partículas tende a ser uma só. Como já mencionado em outras discussões sobre a utilização de elétrons retroespalhados, sugere-se que, com o aumento do tempo de moagem, ocorra maior homogeneização na distribuição dos elementos químicos presentes nas amostras. Porém em todas as partículas estão presentes pontos brancos, de tal forma que a quantidade deles aumenta com o aumento do tempo de moagem.

As Figuras 34 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra MA1h, obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 3000X, porém a Figura 34 (b) foi obtida por meio do *software* do EDS. Por meio da Figura 34 (a) observa-se que há regiões com diferentes tonalidades de cinza, o que sugere que os elementos não estão homogeneamente distribuídos pelas partículas de pó. A Figura 34 (b) apresenta os pontos e áreas na Figura 34 (a), onde foram realizadas as análises de EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 6. Por meio da Tabela 6, verifica-se que estão presentes nas partículas do pó os elementos titânio, nióbio, zircônio, tungstênio, magnésio, alumínio, cobalto e háfnio.

Figura 33 – Micrografias das amostras moídas com álcool em moinho SPEX por (a) uma hora, (b) duas horas, (c) quatro horas e (d) oito horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 34 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 34 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Nela observa-se que o titânio está presente em boa parte das partículas apresentadas na Figura 34 (a), mas não está homogeneamente distribuído por

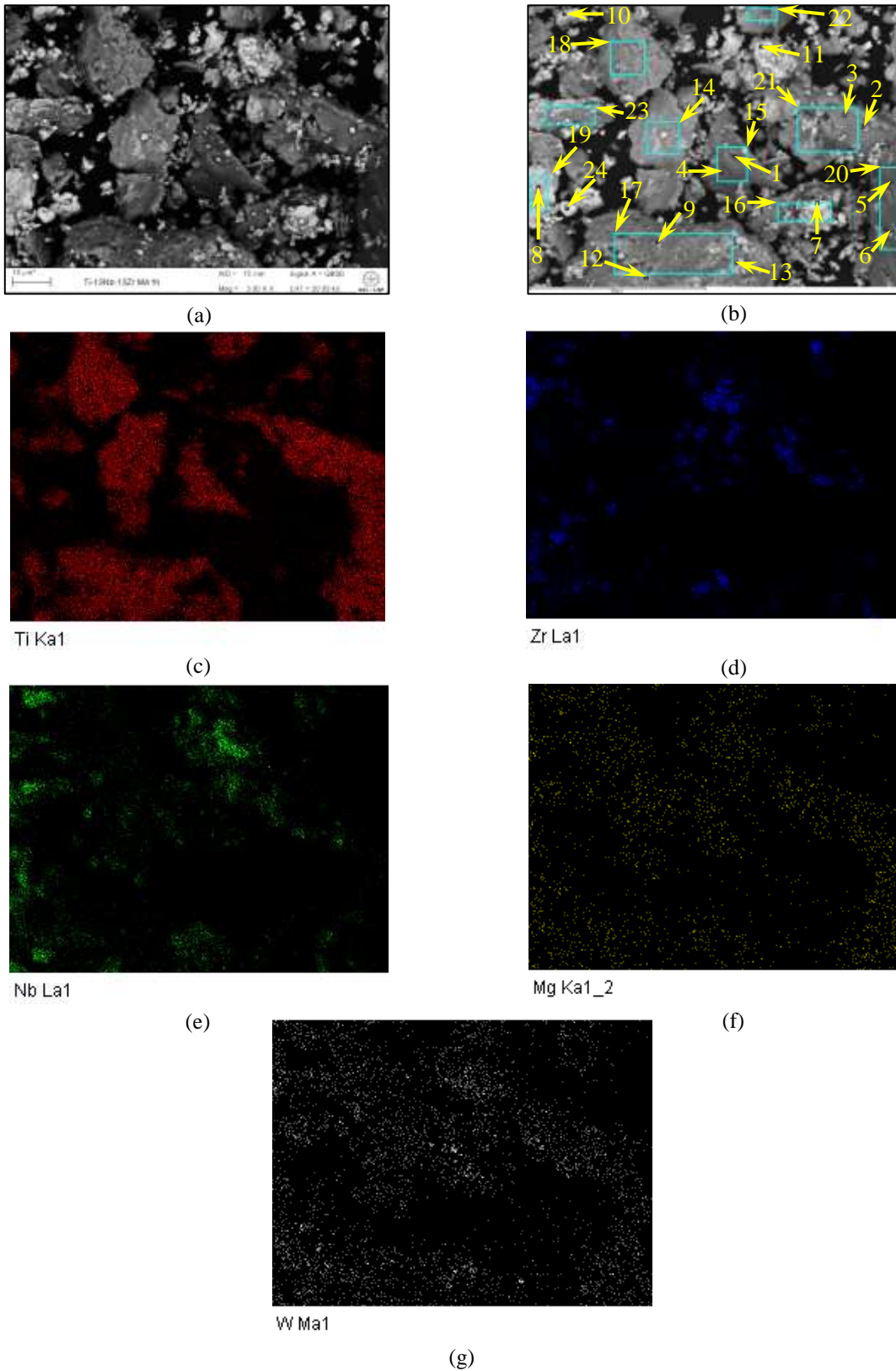
todas elas. A Figura 34 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 34 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio da Figura 34 (d) verifica-se que o elemento zircônio está concentrado em algumas áreas específicas, não estando homogeneamente distribuído por todas as partículas do pó. A Figura 34 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 34 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. Nela nota-se que o elemento nióbio apresenta-se concentrado em algumas áreas da figura, e não homogeneamente distribuído como era esperado.

A Figura 34 (f) apresenta as posições na micrografia da Figura 34 (a) onde o EDS detectou o elemento magnésio. Por meio dela verifica-se que o elemento magnésio está homogeneamente distribuído pelas partículas do pó. Como pôde ser observado nos resultados do item 5.1, o magnésio é uma das impurezas do pó de titânio e do pó de zircônio. Assim sua presença homogeneamente distribuído pelas partículas é esperado, uma vez que juntos, o titânio e o zircônio compõem aproximadamente 87% em massa da mistura dos pós elementares iniciais, utilizados na moagem para obter-se o pó MA1h.

A Figura 34 (g) apresenta as posições na micrografia da Figura 34 (a) onde o EDS detectou o elemento tungstênio. Por meio dela observa-se que o elemento tungstênio está homogeneamente distribuído pelas partículas de pós. Uma vez que o tungstênio é um dos principais elementos do carbetos de tungstênio, material com o qual são feitos os jarros e esferas de moagem, sua presença era esperada, apesar de indesejada. Como já mencionado anteriormente na discussão das Figuras 31 (a) a (d), e mais detalhadamente abordado no artigo do Suryanarayana (2001), isto ocorre porque durante os processos de moagem, as partículas de pó se soldam e se soltam das paredes do jarro e das esferas de moagem, e neste processo um pouco do material do meio de moagem acaba ficando preso na superfície do pó.

Por meio da análise das Figuras 34 (c) a (g) e da Tabela 6, sugere-se que o tempo de moagem de uma hora ainda não foi suficiente para que todos os reagentes se misturassem homogeneamente, e formassem em cada partícula a composição da liga Ti-13Nb-13Zr. Adicionalmente, apesar de não ter sido identificada a presença do carbetos de tungstênio no difratograma da Figura 31 (a), a detecção do elemento tungstênio pelas análises de EDS, sugere que o carbetos de tungstênio esteja presente também no pó MA1h.

Figura 34 – Figuras da amostra MA1h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e), (f) e (g) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio, magnésio, e tungstênio, respectivamente.

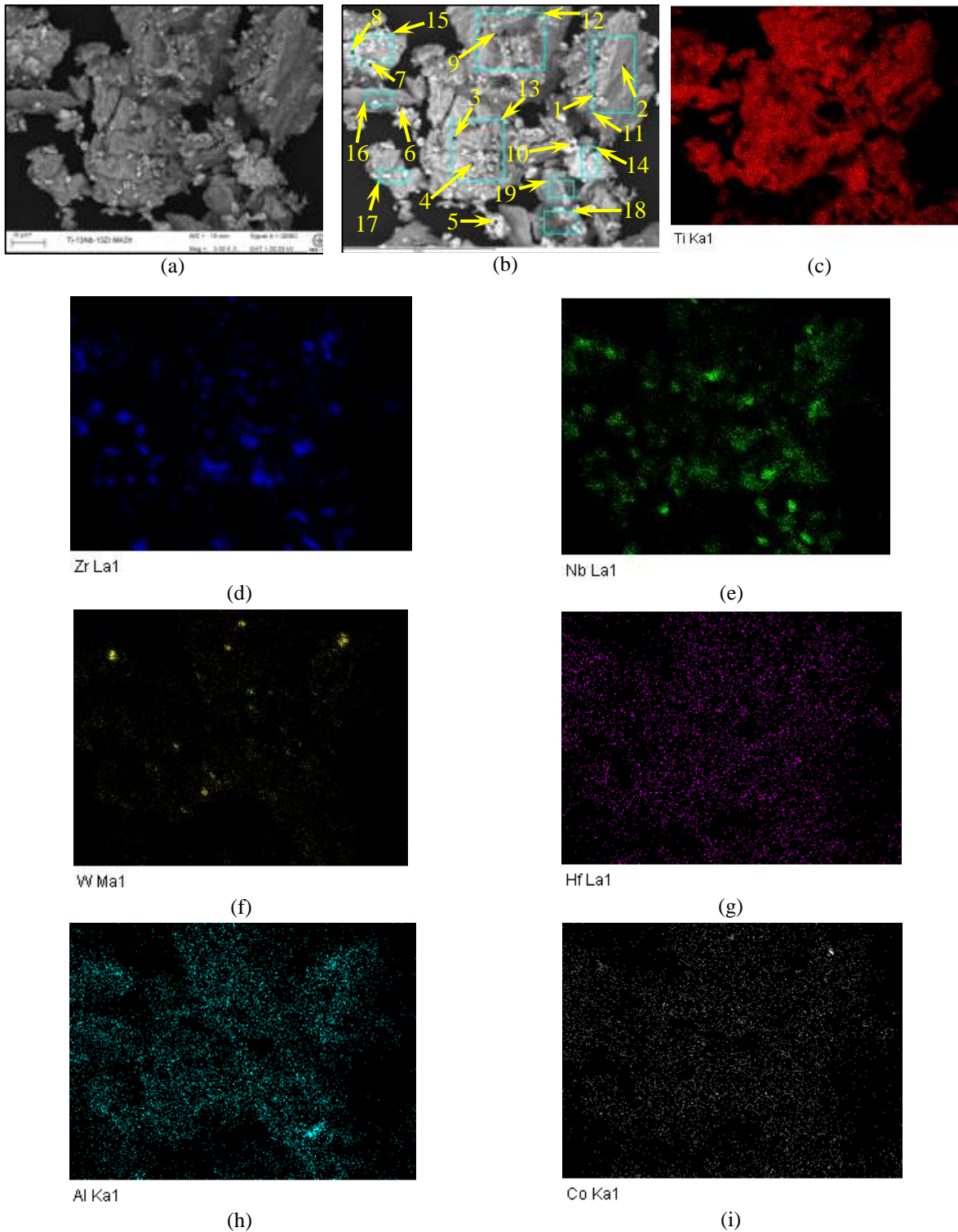
Tabela 6 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 34 (b), para a amostra de pó MA1h.

Espectro	Mg	Al	Ti	Co	Zr	Nb	Hf	W
1	0,14	0,09	84,43		11,88	2,95		0,51
2		0,07	88,91		6,58	4,19		0,24
3		0,37	73,08		15,28	11,27		
4	0,07	0,05	90,09	3,57	1,03	0,99	0,9	3,3
5	0,12	0,08	72,42		22,49	2,93	1,24	0,72
6	0,06	0,07	96,47		1,55	0,91	0,94	
7		0,33	74,11		15,83	6,12	2,92	0,69
8	0,05	0,14	27,17		5,44	66,85		0,36
9	0,12		82,89	0,09	12,21	3,35	0,79	0,55
10		0,28	45,14		34,12	19,63		0,83
11		0,38	56,79		21,17	16,84	3,76	1,07
12	0,05	0,07	93,17			5,26	0,74	0,72
13		0,1	90,25			8,89		0,76
*14	0,11	0,07	77,57		13,26	6,97	1,1	0,92
*15		0,08	83,46	0,32	9,42	3,17	0,99	2,54
*16		0,32	74,26		15,98	9,45		
*17	0,14	0,04	74,16	0,12	14,16	9,85	0,92	0,61
*18	0,05	0,1	93,95	0,12		3,86	0,81	1,11
*19	0,4	0,1	31,36			63,67		4,47
*20	0,11	0,12	88,74		6,3	3,37	0,71	0,65
*21	0,14	0,11	87,64		10,52		0,86	0,73
*22		0,08	83,91	0,08	8,22	7,27		0,45
*23	0,17	0,07	62,28	0,06	10,71	24,34	0,59	1,77
24	0,25	0,11	16,15	0,17	74,8	5,46	1,85	1,2

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área. Os valores da tabela estão apresentados em % em peso.

As Figuras 35 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra MA2h, obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 3000X, porém a Figura 35 (b) foi obtida por meio do *software* do EDS. Por meio da Figura 35 (a) observa-se que há regiões com diferentes tonalidades de cinza, o que sugere que os elementos não estejam homogeneamente distribuídos pelas partículas de pó. Apesar disto, comparando-se a Figura 35 (a) com a Figura 34 (a), verifica-se que a tonalidade de cinza na primeira já está tendendo a ficar uniforme.

Figura 35 – Figuras da amostra MA2h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio, tungstênio, háfnio, alumínio, e cobalto, respectivamente.

A Figura 35 (b) apresenta os pontos e áreas na Figura 35 (a) onde foram realizadas as análises de EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 7. Por meio da Tabela 7, verifica-se que estão presentes nas partículas do pó os elementos titânio, nióbio, zircônio, tungstênio, magnésio, alumínio, cobalto e háfnio. Comparando-se a Tabela 7 com a Tabela 6, observa-se que em todos os pontos da Tabela 7 estão presentes os elementos titânio, nióbio e zircônio. Porém os elementos ainda não estão homogeneamente distribuídos, e apenas em algumas áreas da Tabela 7 verificou-se que a proporção em peso estava próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr.

A Figura 35 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Nela observa-se que o elemento titânio está presente em todas as partículas do pó, porém ainda não está completamente bem distribuído pelas partículas do pó. A Figura 35 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio dela nota-se que o elemento zircônio está concentrado em algumas áreas, porém estas áreas estão presentes em boa parte das partículas e homogeneamente distribuídas por elas.

A Figura 35 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. Verifica-se nela que há áreas com grande concentração de nióbio, e áreas de menor concentração do mesmo elemento. Porém ele está presente em todas as partículas da Figura 35 (a), mas ainda não está homogeneamente distribuído por todas elas. A Figura 35 (f) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento tungstênio. Nela observa-se que o tungstênio está concentrado em algumas áreas da figura, e presente apenas em algumas partículas da Figura 35 (a).

A Figura 35 (g) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento háfnio. Por meio dela verifica-se que o háfnio está homogeneamente distribuído pelas partículas do pó. Como pôde ser observado nos resultados do item 5.1, o háfnio é uma das impurezas do pó de zircônio. Por isso o fato do háfnio estar homogeneamente distribuído não era esperado, uma vez que observa-se na Figura 35 (d) que o zircônio está presente concentrado apenas em algumas áreas da figura (algumas partículas).

A Figura 35 (h) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento alumínio. Nela constata-se que o elemento alumínio está presente em todas as partículas, com uma concentração considerável em algumas áreas. Como pôde ser observado nos resultados do item 5.1, o alumínio é uma das impurezas do pó de titânio e

do pó de zircônio, por isso a distribuição homogênea deste elemento entre as partículas já era esperada, uma vez que os pós de titânio e zircônio compõem 87% em peso da massa do pó utilizada para obter o pó MA2h. A Figura 35 (i) apresenta as posições na micrografia da Figura 35 (a) onde o EDS detectou o elemento cobalto. Por meio dela observa-se que o elemento cobalto está homogeneamente distribuído pelas partículas. Este elemento é uma impureza do jarro e esferas de carbeto de tungstênio e, de acordo com a Figura 35 (f), o tungstênio está concentrado em apenas algumas áreas. Por isso não esperava-se que o cobalto estivesse homogeneamente distribuídos pelas partículas, mas concentrado próximo do tungstênio.

Tabela 7 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 35 (b), para a amostra de pó MA2h.

Espectro	Mg	Al	Ti	Co	Zr	Nb	Hf	W
1	0,08	0,09	86,05	0,06	4,06	8,6	0,71	0,34
2		0,11	86,37	0,74	4,12	8,07		0,58
3	0,02	0,04	90,83		3,23	5,03	0,72	0,13
4	0,15	0,06	58,75		31,47	6,92	1,34	1,32
5		0,17	87,37		7,57	3,94	0,95	
6	0,06	0,09	84,11		9,98	4,67	0,6	0,5
7	0,21	0,08	67,01		28,92	2,16	0,98	0,63
8	0,11	0,14	52,07		38,33	7,62	0,94	0,79
9		0,1	92,52	0,09	4,07	2,16	0,55	0,51
10		0,52	64,61		18,95	11,89	4,03	
*11		0,1	76,17	0,1	8,6	12,86	0,78	1,4
*12	0,07	0,07	81,39	0,09	10,36	5,67	0,65	1,7
*13	0,13	0,07	69,69	0,06	20,78	7,03	0,84	1,41
*14		0,06	72,47		6,51	19,94	0,51	0,52
*15	0,09	0,18	59,89	0,28	16,35	17,27	0,61	5,33
*16		0,08	89,52		6,24	2,77	0,93	0,46
*17	0,08	0,05	70,68		15,88	12,01	0,74	0,55
*18	0,13	0,18	60,93		21,25	15,69	0,88	0,94
*19	0,09	1,16	76,24		9,58	11,6	0,81	0,51

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área. Os valores da tabela estão apresentados em % em peso.

Por meio da análise das Figuras 35 (a) a (i) e da Tabela 7, sugere-se que o tempo de moagem ainda não foi suficiente para que os elementos fossem distribuídos homogeneamente entre as partículas para atingir-se a composição da liga Ti-13Nb-13Zr. Porém quando comparada com os resultados da moagem de uma hora, a moagem por 2

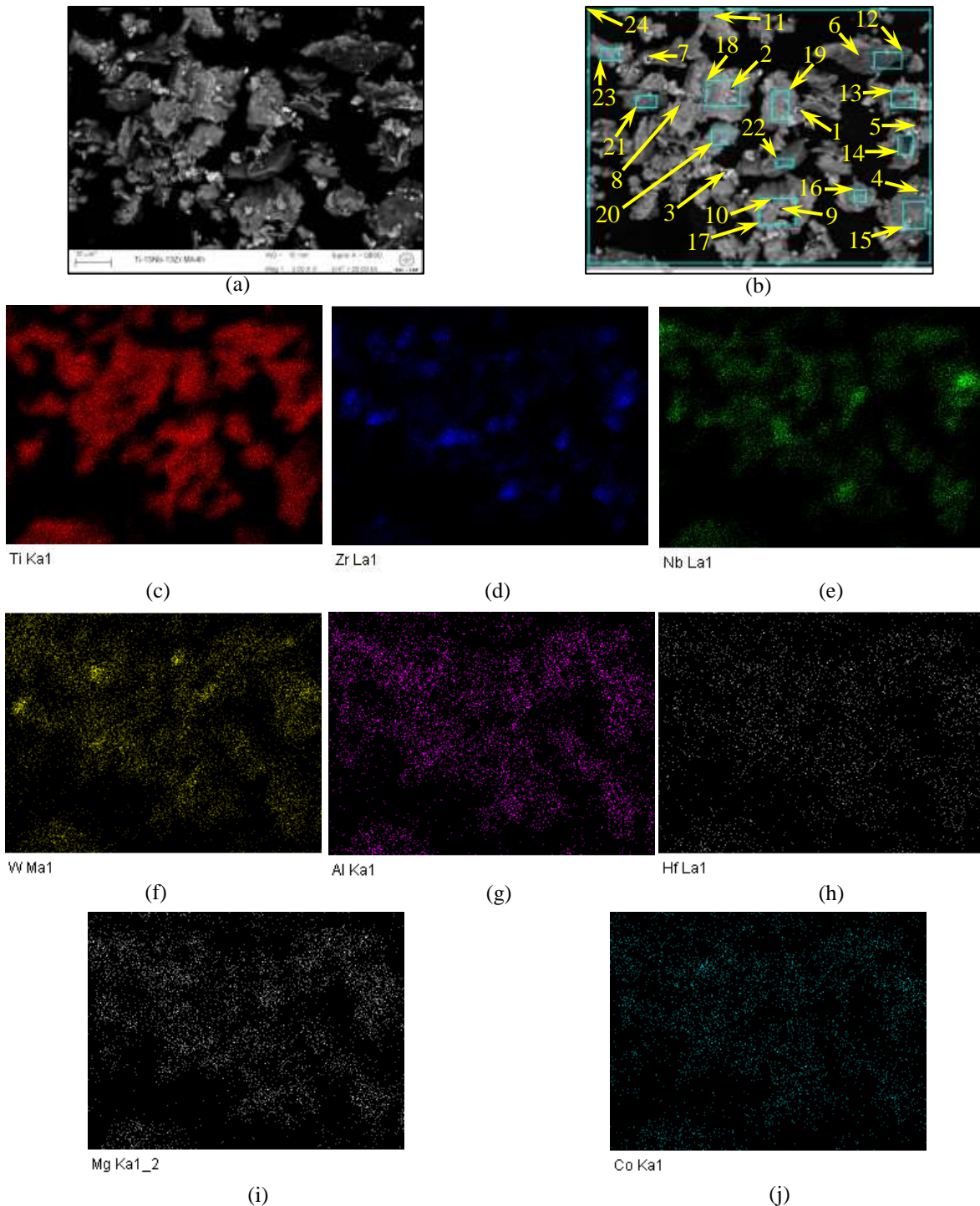
horas se mostrou mais eficiente na distribuição dos elementos. Por meio da análise das Figuras 35 (a) a (i) e da Tabela 7, verifica-se ainda que o tempo de moagem de 2 horas foi suficientemente severo, de tal forma que foram detectados os elementos tungstênio e cobalto. Ambos os elementos são encontrados no material dos jarros e esferas de moagem, conforme informações do fornecedor, que são confeccionados com carbeto de tungstênio.

As Figuras 36 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra MA4h, obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 3000X, porém a Figura 36 (b) foi obtida por meio do *software* do EDS. Por meio da Figura 36 (a) é possível notar que há diferentes tonalidades de cinza, o que sugere que os elementos que compõem este pó não estão homogeneamente distribuídos. Porém se compararmos a Figura 36 (a) com a Figura 34 (a) e a Figura 35 (a), observa-se que a tonalidade de cinza já está mais homogênea no tempo de moagem de 4 horas, em relação aos menores tempos de moagem.

A Figura 36 (b) apresenta os pontos e áreas na Figura 36 (a) onde foram realizadas as análises de EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 8. Analisando-se a Tabela 8, constata-se a presença do titânio, nióbio, zircônio, sódio, magnésio, alumínio, silício, fosforo, cloro, potássio, ferro, cobalto, háfnio, tântalo e tungstênio. Por meio dos resultados do item 5.1, observa-se que boa parte dos elementos encontrados na Tabela 8 são advindos dos pós elementares de titânio, nióbio e zircônio. O potássio é o único elemento que não está presente na composição dos pós iniciais, nem na composição dos jarros e esferas de moagem. Como ele foi encontrado apenas neste pó, e apenas em um único ponto, pode ser que tenha ocorrido erro do *software* na identificação deste elemento.

A Figura 36 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Nela observamos que o elemento titânio está presente em todas as partículas da Figura 36 (a), e homogeneamente distribuído por elas. A Figura 36 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio dela notamos que o elemento zircônio está presente em boa parte das partículas, porém com maior concentração em algumas áreas.

Figura 36 – Figuras da amostra MA4h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) e (j) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio, tungstênio, alumínio, háfnio, magnésio e cobalto, respectivamente.

A Figura 36 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. Verifica-se por meio dela que o elemento nióbio está presente

em boa parte das partículas, apesar de serem constatadas algumas regiões onde sua concentração é maior. A Figura 36 (f) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento tungstênio. Por meio dela observa-se que o elemento tungstênio está presente em todas as partículas, sendo que em algumas áreas ele apresenta-se concentrado. Comparando-se a Figura 36 (f) com a Figura 34 (g) e a Figura 35 (f), verifica-se que aparentemente o tungstênio está presente em maior quantidade no pó moído por 4 horas.

Tabela 8 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 36 (b), para a amostra de pó MA4h.

Espectro	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ti	Fe	Co	Zr	Nb	Hf	Ta	W
1		0,08	0,12					56,05		0,2	6,57	25,14	0,41		11,43
2		0,13	0,11					67,24			15,81	15,21	0,59		0,91
3		0,1	0,08					64,95		0,3	25,84	6,84	1,12		0,78
4	0,83	0,13	0,18			0,47	0,27	84,46			7,98	5,02		0,12	0,55
5			0,12	0,97				81,49			8,5	7,31	0,69		0,92
6		0,06	0,11					76,24			10,95	10,69	0,86		1,09
7		0,11	0,19					59,72			26,74	11,4	0,74		1,11
8		0,07	0,1		0,1			74,53		0,23	8,97	13,86	0,67		1,46
9		0,12	0,12					72,71			15,91	9,76	0,7		0,69
10		0,17	0,09					47,32		0,73	24,13	20,54	0,47		6,54
11			0,06		0,13			83,91		0,17	5,08	9,38	0,67		0,59
*12		0,1	0,11					76			9,58	13,16	0,3		0,75
*13		0,08	0,08		0,1			46,64		0,32	15,69	32,57	0,58		3,93
*14			0,08	4,71				77,9			9,39	6,35	0,65		0,93
*15	0,67		0,29			0,37		79,4	0,1	0,15	7,5	9,19	0,56		1,78
*16	0,1	0,11	0,2					66,44			14,62	17,05	0,51		0,95
*17		0,22	0,13			0,04		62,48		0,07	22,39	12,67	0,64		1,37
*18	0,09		0,1		0,18			76,44		0,06	5,36	16,53	0,65		0,59
*19		0,07	0,05		0,18			63,16	0,09	0,09	8,26	23,06			5,04
*20	0,15		0,2			0,13		71,91			17,18	10			0,43
*21		0,07	0,15		0,09	0,11		84,43	0,07	0,13	4,69	8,99	0,67		0,61
*22			0,08		0,17			82,94			5	10,88	0,49		0,44
*23		0,33	0,11					68,62		0,13	16,52	11,6	0,49		2,2
*24		0,09	0,07					72,77		0,13	13,8	11,05	0,66		1,45

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área. Os valores da tabela estão apresentados em % em peso.

A Figura 36 (g) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento alumínio. Por meio dela verifica-se que o alumínio está presente em

quase todas as partículas, e homoganeamente distribuído por elas. Como pôde ser observado no item 5.1, o alumínio é uma das impurezas do pó de titânio e do pó de zircônio. Como juntos o titânio e o zircônio compõem cerca de 87 % em peso do pó, e eles estão presentes em todas as partículas, a homogeneidade na distribuição do alumínio era esperada. A Figura 36 (h) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento háfnio. Nela nota-se que o elemento háfnio está presente em todas as partículas, com maior concentração em algumas áreas. A partir dos resultados do item 5.1, verificou-se que o háfnio é uma das impurezas presentes no pó de zircônio, que está concentrado em algumas áreas. Portanto a distribuição do háfnio aparentemente homogênea pelas partículas de pó não era esperada.

A Figura 36 (i) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento magnésio. Nela nota-se que o elemento magnésio está presente em todas as partículas do pó, e está homoganeamente distribuído. Como pôde ser observado nos resultados do item 5.1, o elemento magnésio é uma das impurezas do pó de titânio e zircônio, os quais juntos compõem 87% em peso do pó que originou pó MA4h. Como o titânio e o zircônio juntos estão presentes em todas as partículas, era esperado que o magnésio estivesse homoganeamente distribuído. A Figura 36 (j) apresenta as posições na micrografia da Figura 36 (a) onde o EDS detectou o elemento cobalto. Observa-se pela figura que o elemento cobalto aparentemente está distribuído nas mesmas áreas que o tungstênio, apresentado na Figura 36 (f). Isto era esperado uma vez que, segundo o fabricante, o cobalto é uma impureza advinda do material do jarro e das esferas de moagem, que são confeccionados de carbetto de tungstênio.

Assim, pela análise das Figuras 36 (a) a (j) e da Tabela 8, observamos que o tempo de moagem de 4h gerou uma homogeneização maior dos elementos pelas partículas do pó, sendo que em alguns pontos e áreas a proporção em peso dos elementos titânio, nióbio e zircônio chegou próxima da desejada, que é a composição da liga Ti-13Nb-13Zr. Porém notou-se que a quantidade de carbetto de tungstênio incorporado no pó aparentemente aumentou, com relação aos pós moídos por uma e duas horas.

As Figuras 37 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra MA8h obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 3000X. Porém a Figura 37 (b) foi obtida por meio do *software* do EDS. Por meio da Figura 37 (a) é possível notar que a tonalidade de cinza está praticamente homogênea, o que sugere que os elementos que compõem este pó estão próximos da homogeneidade.

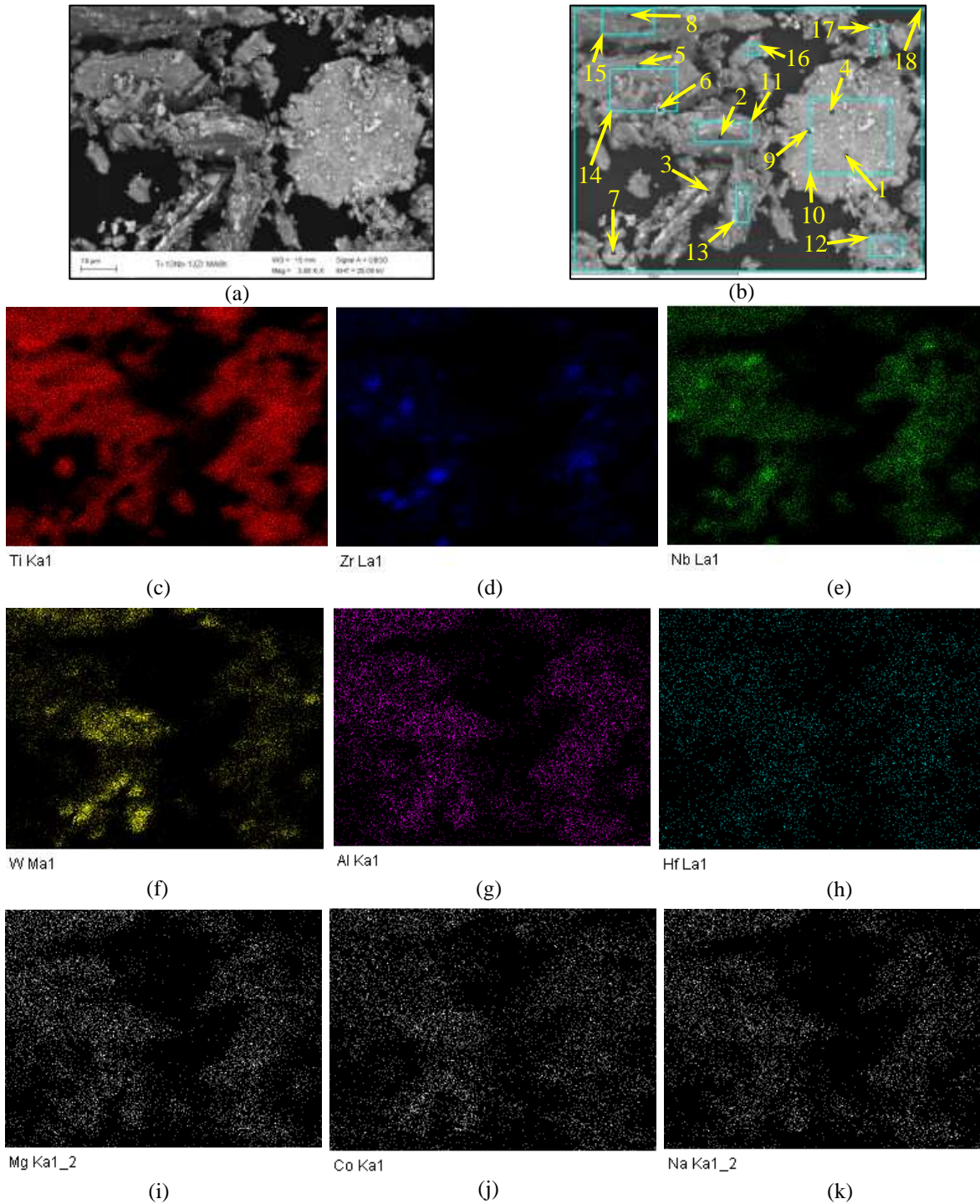
Porém, se compararmos a Figura 37 (a) com a Figura 34 (a), a Figura 35 (a) e a Figura 36 (a) observa-se que a tonalidade de cinza está mais homogênea no tempo de moagem de 8 horas, em relação aos menores tempos de moagem. A Figura 37 (b) apresenta os pontos e áreas na Figura 37 (a) onde foram realizadas as análises de EDS cujos resultados estão apresentados na Tabela 9. Analisando-se a Tabela 9, constata-se a presença dos elementos titânio, nióbio, zircônio, sódio, magnésio, alumínio, fósforo, ferro, cobalto, háfnio e tungstênio. Por meio dos resultados do item 5.1, observa-se que todos os elementos identificados pela análise de EDS estão presentes nos pós precursores de titânio, nióbio e zircônio. Desta forma, os elementos titânio, nióbio e zircônio são os elementos intencionalmente misturados, na tentativa de se formar um pó pré-ligado na composição da liga Ti-13Nb-13Zr, e os demais elementos presentes são considerados impurezas. Os elementos tungstênio e cobalto fazem parte da composição do jarro e das esferas de moagem, segundo informações do fabricante.

A Figura 37 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Por meio dela observa-se que o elemento titânio está presente em quase todas as partículas, e distribuído homogêneamente por elas. A Figura 37 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio dela, nota-se que o elemento zircônio está presente em quase todas as partículas, porém há algumas áreas onde ele está mais concentrado.

A Figura 37 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. Por meio dela, verifica-se que aparentemente o elemento nióbio está presente em quase todas as partículas, e distribuído homogêneamente por elas. Observa-se ainda que em algumas áreas o nióbio está mais concentrado. A Figura 37 (f) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento tungstênio. Por meio dela, podemos constatar que aparentemente o elemento tungstênio está presente em quase todas as partículas, e homogêneamente distribuído por elas. É possível notar que algumas áreas apresentam maior concentração deste elemento.

Comparando-se a Figura 37 (f) com a Figura 34 (g), a Figura 35 (f) e a Figura 36 (f) referentes à concentração de tungstênio nas amostras MA1h, MA2h e MA4h, respectivamente, nota-se que a concentração do tungstênio aumentou com o aumento do tempo de moagem. Observa-se ainda que, aparentemente, o tempo de moagem de 8 horas foi o que apresentou maior concentração de tungstênio, sendo portanto o que apresentou maior contaminação por este elemento.

Figura 37 – Figuras da amostra MA8h obtidas em MEV, com aumento de 3000X.



Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), (j) e (k) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio, tungstênio, alumínio, háfnio, magnésio, cobalto e sódio, respectivamente.

A Figura 37 (g) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento alumínio. Por meio da dela verificamos que aparentemente o elemento

alumínio está presente em quase todas as partículas, e homogeneamente distribuído por elas. Por meio dos resultados do item 5.1, pode-se constatar que o alumínio é uma das impurezas dos pós elementares de titânio e zircônio. Deve-se observar ainda que estes elementos compõem cerca de 87% em peso da mistura de pós que originou o pó MA8h, para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, e que eles estão presentes em quase todas as partículas presentes na Figura 37 (a). Assim a presença e a distribuição do alumínio observada já era esperada.

A Figura 37 (h) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a), onde o EDS detectou o elemento háfnio. Por meio dela verifica-se que o elemento háfnio aparentemente está presente em todas as partículas do pó, e homogeneamente distribuído por elas. Dos resultados apresentados no item 5.1, constata-se que o elemento háfnio é umas das impurezas do pó de zircônio, um dos pós utilizados para se obter o pó MA8h. Como o elemento zircônio está presente em quase todas as partículas, mas mais concentrado em algumas áreas das mesmas, esperava-se a distribuição do háfnio estivesse similar a distribuição do elemento zircônio, o que não ocorreu.

A Figura 37 (i) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento magnésio. Por meio dela observa-se que o elemento magnésio aparentemente está presente em quase todas as partículas, e homogeneamente distribuído por elas. Da análise dos resultados do item 5.1, pôde-se constatar que o magnésio é uma das impurezas dos pós elementares de titânio e zircônio. Deve-se lembrar que estes elementos compõem cerca de 87% em peso da mistura de pós que originou o pó MA8h, para se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr. Por meio das Figuras 37 (c) e (d), observava-se ainda que o titânio e o zircônio estão presentes em quase todas as partículas presentes na Figura 37 (a). Assim a presença e a distribuição do magnésio observada já era esperada.

A Figura 37 (j) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento cobalto. Verifica-se por ela que aparentemente o elemento cobalto está presente em quase todas as partículas, e homogeneamente distribuída por elas. Segundo o fabricante do jarro e das esferas de moagem de carvão de tungstênio, o cobalto está presente na composição do material do qual eles são confeccionados. Analisando-se a Figura 37 (f) nota-se que o tungstênio está presente em todas as partículas e distribuído homogeneamente por elas, sendo que em algumas áreas ele se apresenta mais concentrado. Assim a distribuição do cobalto está próxima da esperada.

Tabela 9 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 37 (b), para a amostra de pó MA8h.

Espectro	Na	Mg	Al	P	Ti	Fe	Co	Zr	Nb	Hf	W
1			0,09	0,29	58,84	0,06	0,56	6,98	24,72	0,61	7,85
2		0,12	0,08		49,26		1,92	7,88	11,54	0,35	28,85
3		0,14	0,15		62,31		1,52	7,28	9,25	0,35	19
4		0,08	0,08		64		0,68	19,84	10,5	0,73	4,11
5			0,08		61,05		1,45	11,8	10,82	0,3	14,51
6		0,11	0,09		73,63		0,49	10,55	11,44	0,65	3,04
7		0,05		0,21	73,3	0,09	0,17	4,21	20	0,26	1,7
8		0,08	0,09		46,47		2,02	10,65	10,78	0,37	29,54
9			0,14		89,34	0,16	1,68	3,25	3,19		2,23
*10	0,03	0,14	0,11		65,77		0,57	12,37	13,38	0,64	6,99
*11		0,13	0,09		57,66		1,6	8,54	10,9	0,44	20,64
*12		0,08	0,14		68,62	0,07	0,37	10,28	12,54	0,7	7,2
*13		0,14	0,15		75,17		2,14	7,88	7,98		6,55
*14		0,11	0,07		67,04		0,42	11,44	16,09	0,2	4,63
*15		0,11	0,09		58,17		1,38	12,79	11,81	0,58	15,08
*16			0,09		77,4	0,23	0,99	7,88	9,5	0,83	3,07
*17		0,05	0,07		72,98		0,27	9,91	11,6	0,93	4,18
*18		0,14	0,07		65,4		0,93	12,54	11,86	0,46	8,61

Fonte: Arquivo pessoal. Os pontos com * correspondem a espectros em área. Os valores da tabela estão apresentados em % em peso

A Figura 37 (k) apresenta as posições na micrografia da Figura 37 (a) onde o EDS detectou o elemento sódio. Por meio dela nota-se que o elemento sódio está presente em quase todas as partículas, e homogeneamente distribuído por elas. Pela análise dos resultados apresentados no item 5.1, verifica-se que o elemento sódio é uma das impurezas do pó de zircônio. Pela análise da Figura 37 (d) observa-se que o elemento zircônio está presente em todas as partículas, porém com uma maior concentração em algumas áreas. Assim a distribuição observada para o sódio não era esperada.

Portanto por meio da análise das Figuras 37 (a) a (k) e da Tabela 9, observa-se que o tempo de moagem de 8 horas foi suficiente para que os elementos titânio, nióbio e zircônio estivessem presentes em todas as partículas da amostra. Nota-se também que em alguns pontos e áreas a composição química ficou próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr. Porém observou-se também que este tempo de moagem gerou uma moagem mais severa do que a observada para os tempos menores. Isto pôde ser constatado pois as análises de EDS mostraram maiores concentrações de tungstênio e cobalto, presentes no material das esferas e jarros de moagem, do que nos pós com menores tempos de moagem.

A Tabela 10 e a Tabela 11 apresentam os resultados da análise de fluorescência de raios X dos pós MA1h, MA2h, MA4h e MA8h. Por meio das Tabelas observa-se a presença dos elementos titânio, nióbio, zircônio, magnésio, alumínio, silício, cobalto e tungstênio. Apenas no pó MA8h notou-se a presença do elemento zinco, o qual não foi detectado em nenhuma outra técnica de análise e nem nos resultados apresentados no item 5.1. Deve-se lembrar que a análise por fluorescência de raios X é uma análise química global dos pós. Assim, por esta análise todos os pós iriam apresentar uma composição próxima a da liga Ti-13Nb-13Zr, e por isso não foi possível observar se com o aumento do tempo de moagem houve maior homogeneização na distribuição dos elementos químicos.

Tabela 10 – Resultados da análise de FRX das amostras MA1h e MA2h.

MA1h			MA2h		
Elemento	Concentração		Elemento	Concentração	
Ti	76,71	%	Ti	75,47	%
Nb	11,32	%	Nb	12,34	%
Zr	10,93	%	Zr	10,95	%
Mg	0,10	%	Mg	0,06	%
Al	0,01	%	Al	0,01	%
Si	0,17	%	Si	0,02	%
Co	0,07	%	Co	0,11	%
W	0,70	%	W	1,04	%

Fonte: Arquivo pessoal. Resultados expressos em percentual em massa de elementos, normalizados a 100%.

Tabela 11 – Resultados da análise de FRX das amostras MA4h e MA8h.

MA4h			MA8h		
Elemento	Concentração		Elemento	Concentração	
Ti	74,00	%	Ti	72,80	%
Nb	12,54	%	Nb	11,70	%
Zr	11,62	%	Zr	10,90	%
Mg	0,06	%	Mg	0,10	%
Al	0,02	%	Al	0,03	%
Si	0,03	%	Si	0,30	%
Co	0,13	%	Co	0,40	%
W	1,61	%	W	3,80	%
			Zn	0,03	%

Fonte: Arquivo pessoal. Resultados expressos em percentual em massa de elementos, normalizados a 100%.

Por meio da Tabela 10 e da Tabela 11 pode-se verificar que a concentração dos elementos nos pós está similar, e que a composição dos pós está próxima à composição da

liga Ti-13Nb-13Zr. Apesar de ter-se pesado os pós para que os elementos titânio, nióbio e zircônio ficassem na proporção da liga Ti-13Nb-13Zr, observou-se pelas análises que isso não ocorreu. Isto porque verificou-se a presença de impurezas, que entraram no cálculo das concentrações dos elementos. Nota-se ainda que a concentração dos elementos cobalto e tungstênio aumentaram com o aumento do tempo de moagem. Por isso a composição dos pós também foi ligeiramente diferente. O aumento na concentração dos elementos tungstênio e cobalto reforçam as hipóteses levantadas na análise dos resultados de DRX, MEV e EDS de que, com o aumento do tempo de moagem, aumentou-se a contaminação do pó pelo material dos jarros e esferas de moagem.

Das análises de EDS e FRX pode-se observar que as impurezas encontradas nas análises dos pós precursores, observadas no item 5.1, também estão presentes nos pós produzidos pela moagem de alta energia. Esta observação está de acordo com o exposto por Suryanarayana (2001), e também abordado na discussão das Figuras 31 (a) a (d), de que a pureza dos pós precursores irá influenciar na pureza dos pós após a moagem. Após a identificação das impurezas advindas dos pós precursores, observou-se nas análises de DRX, MEV, EDS e FRX que com o aumento do tempo de moagem, ocorreu um aumento na concentração e homogeneização na distribuição dos elementos tungstênio e cobalto, que como já mencionado estão presentes no material dos jarros e esferas de moagem.

Ainda por meio dos resultados das análises de DRX, MEV, EDS e FRX, pode-se observar que o aumento do tempo de moagem, apesar de gerar maior contaminação pelo material do meio de moagem, gerou melhor homogeneização na distribuição dos elementos titânio, nióbio e zircônio, referentes aos elementos majoritários dos pós precursores. Esta observação está de acordo com o exposto por Suryanarayana (2001), e é a vantagem deste processo. Assim, a escolha do maior tempo de moagem, aumenta a probabilidade de se obter em todas as partículas a proporção em peso da liga Ti-13Nb-13Zr. Porém verifica-se a necessidade de se substituir o material, do qual são confeccionados os jarros e esferas de moagem, de tal forma que o desgaste dos mesmos não gerem contaminação. Caso o material dos jarros e esferas fosse o mesmo de um dos pós elementares, um ajuste no processo poderia fazer com que o desgaste gerasse incorporação de elementos no pós produzidos, os quais seriam utilizados para a composição da liga desejada.

5.3 Resultados da avaliação do estudo da obtenção de *scaffolds* utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade

A Figura 38 (a) apresenta o difratograma de raios X da amostra obtida do pó controle misturado com naftaleno por 30 min, e sinterizada a 1000°C por uma hora, conforme descrito no item 4.3, denominada CC10H83005. A Figura 38 (b) apresenta o difratograma da amostra confeccionada com o pó moído com álcool por 8 horas, misturado com naftaleno e sinterizado a 1000°C por uma hora, denominada MA8hC10H83002. Nestas Figuras a linha sólida representa os dados experimentais, e os demais símbolos representam as posições dos picos, obtidas no programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais. A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*, e os gráficos foram plotados com apoio do programa *Origin*, conforme procedimento descrito anteriormente, gerando-se as Figuras 38 (a) e (b).

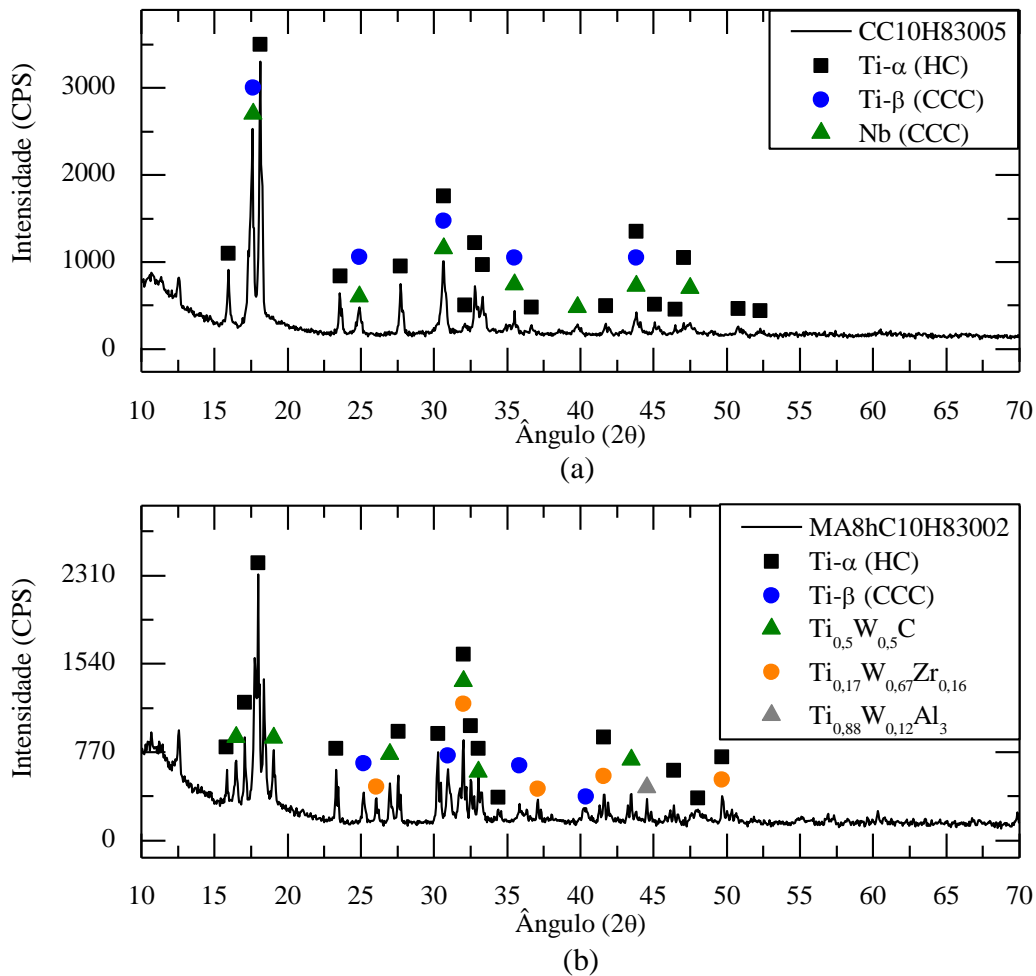
Por meio da Figura 38 (a) observa-se que o difratograma experimental apresenta seus picos coincidentes com os picos teóricos da fase do titânio α , da fase do titânio β e do nióbio. Nota-se também que alguns picos do difratograma coincidem apenas com os picos teóricos de uma das estruturas, que podem estar presentes, e outros que coincidem com os picos teóricos de mais de uma estrutura. Assim verifica-se que alguns picos experimentais são característicos da fase do titânio α , e característicos do nióbio.

O nióbio é um dos elementos estabilizadores da fase do titânio β , e por isso os picos teóricos desta estrutura coincidem com os picos teóricos do nióbio. Como o nióbio é um dos elementos intencionalmente adicionados no pó precursor da amostra CC10H83005, e devido ao processamento realizado, espera-se que a fase β do titânio também esteja presente neste material. Assim os picos experimentais que coincidem com os picos teóricos do nióbio e da fase β do titânio podem ter sido gerados pelas duas estruturas. Portanto, pela análise dos resultados de difratometria de raios X, somente é possível afirmar que podem estar presentes a fase α do titânio, o nióbio e, devido ao processamento, a fase β do titânio.

Por meio da Figura 38 (b) verifica-se que os picos do difratograma experimental coincidem com os picos teóricos da fase α do titânio, da fase β do titânio, dos compostos intermetálicos $Ti_{0,5}W_{0,5}C$, $Ti_{0,17}W_{0,67}Zr_{0,16}$ e $Ti_{0,88}W_{0,12}Al_3$. Nota-se que existem alguns picos experimentais onde os picos teóricos de mais de uma estrutura coincidem, de tal forma que todas estas estruturas podem ter contribuído para a formação deste pico.

Portanto por meio dos resultados de difratometria de raios X, é possível afirmar que podem estar presentes a fase α do titânio, a fase β do titânio, e os intermetálicos $\text{Ti}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{C}$, $\text{Ti}_{0,17}\text{W}_{0,67}\text{Zr}_{0,16}$ e $\text{Ti}_{0,88}\text{W}_{0,12}\text{Al}_3$.

Figura 38 – Difratoogramas de raios X das amostras obtidas por meio do pó precursor (a) controle e (b) moído com álcool por 8h, ambos misturados com naftaleno por 30 minutos, e sinterizados a 1000°C por 1h.



Fonte: Arquivo pessoal.

As Figuras 39, e 40 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra CC10H83005, obtidas no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO, sendo que a Figura 40 (b) foi obtida pelo *software* do EDS. A Figura 39 foi obtida com ampliação de 1000X, e as Figuras 40 (a) e (b) com ampliação de 3000X. Aparentemente o modo COMPO do microscópio HITACHI, detecta tanto elétrons retroespalhados quanto elétrons secundários. Assim as imagens obtidas neste modo, carregam simultaneamente informações composicionais e topográficas. Desta forma as áreas ricas em elementos pesados irão retroespalhar mais

elétrons, fazendo com que o detector leia mais sinal naquela posição, gerando um tom de cinza mais claro. Portanto, quanto mais clara a tonalidade de cinza na micrografia numa determinada posição, mais rica em elementos pesados é aquela região.

Assim é possível notar nas micrografias 39 e 40 (a), que há uma região em tom de cinza mais claro, a partir da qual nota-se que forma-se uma região em tom de cinza claro envolvendo-a. Após esta região em tom de cinza claro, segue-se uma região com lamelas em tons de cinza escuro, aparentemente precipitada na região em tom de cinza clara, as quais vão se tornando mais grosseiras a medida que se afastam da região em tom de cinza mais claro. Henriques et al. (2005) observou este mesmo comportamento microestrutural em amostras sinterizadas a 1000 °C por uma hora. Segundo o autor o padrão observado de lamelas de fase α distribuídas na fase matriz β é denominado padrão de Widmanstätten, o qual também foi relatado por outros autores, e parece ser uma microestrutura característica da liga caso o resfriamento seja lento (HENRIQUES et al., 2005; HENRIQUES et al., 2010; DUVAIZEM, 2013; PETRONI; PAULA; HENRIQUES, 2013). Henriques et al. (2005) observa ainda que com o aumento da temperatura de sinterização, o nióbio se difunde mais rápido na rede cristalina do titânio, de tal forma que nas amostras sinterizadas a 1500°C por uma hora, o padrão de Widmanstätten encontra-se homoganeamente distribuído por toda a amostra (HENRIQUES et al., 2010).

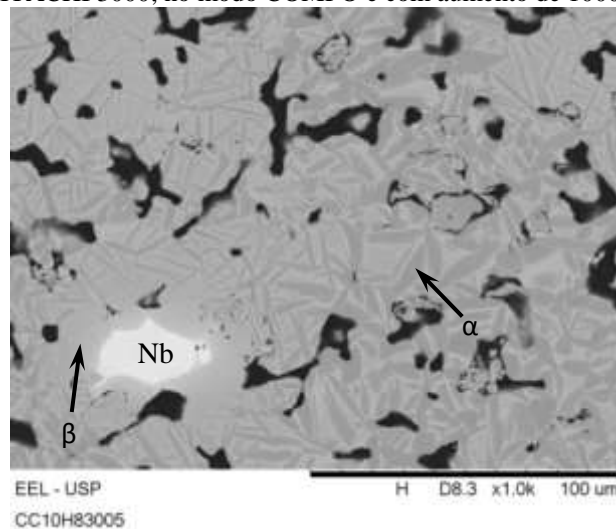
Polmear (2005) explica que se uma liga de titânio do tipo $\alpha+\beta$, com diagrama de fases do tipo β -isomorfo como parece ser o caso da liga Ti-13Nb-13Zr, de acordo com o que já foi discutido no item 3.3, for aquecida no campo β e resfriada lentamente, ocorre a formação de precipitados da fase α na forma de lamelas, em um padrão que lembra fibras entrelaçadas de um cesto. Polmear (2005) explica que este padrão é denominado padrão de Widmanstätten e foi observado nas Figuras 39 e 40 (a) e (b). Ainda segundo Polmear (2005), o tamanho das lamelas da fase α depende da taxa de resfriamento, e a fase β pode se decompor na fase α' . Henriques et al. (2005) observou esta transformação em algumas de suas amostras, de tal forma que a fase α' se apresentou na forma de agulhas dentro da fase β . Porém por meio das Figuras 39 e 40 (a) e (b) não foi possível observar com clareza se ocorreu esta transformação.

A Figura 40 (b) apresenta os pontos e áreas da Figura 40 (a) nos quais foram realizadas análise de EDS, cujos resultados estão apresentados na Tabela 12. Por meio da análise das Figuras 40 (a) e (b) e da Tabela 12, verifica-se que a área em cinza mais claro nas Figuras 40 (a) e (b), indicado pelo número “7” nesta última, possui em sua composição

95,668% em peso de nióbio. Assim esta região provavelmente corresponde a uma partícula de nióbio não reagida. Este resultado reforça a hipótese levantada na análise das Figuras 39 e 40 (a) e (b) de que as áreas em cinza mais claro correspondem a regiões ricas em nióbio, e ainda sugere que correspondam à partículas de nióbio não reagidas.

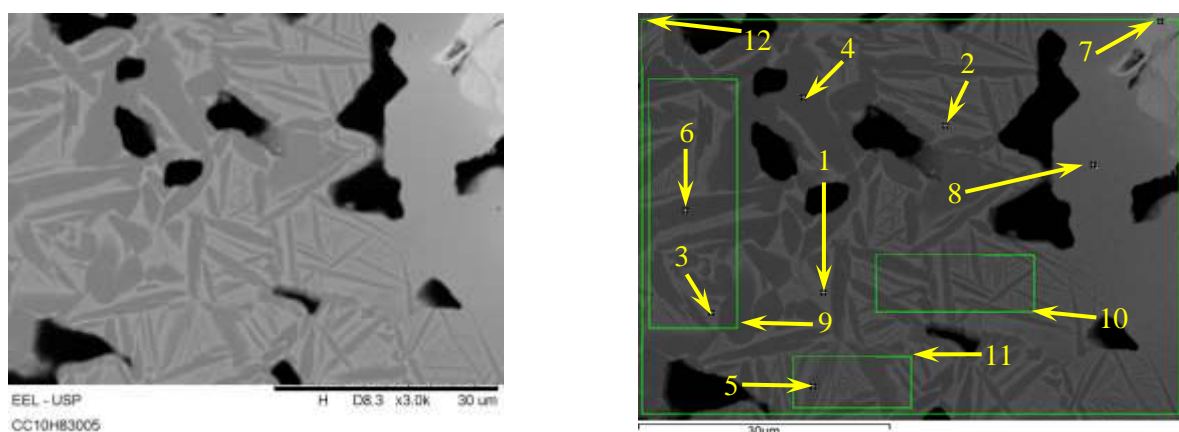
Nota-se ainda nas Figuras 40 (a) e (b) e na Tabela 12, que as áreas em cinza claro, aparentemente correspondente a uma fase matriz, indicada na Figura 40 (b) pelos pontos 1, 2 e 3, possuem composição com aproximadamente 65% em peso de titânio, 17% em peso de nióbio, 16% em peso de zircônio e cerca de 0,4% peso de alumínio. Assim, como o titânio é o elemento majoritário, sugere-se que esta região corresponda a uma das fases do titânio. Deve-se observar que o nióbio é um dos elementos β estabilizadores e foi introduzido nesta liga com o intuito de estabilizar esta fase. Como as áreas escuras na Figura 40 (b), representadas pelos pontos 4, 5 e 6, são ricas em titânio (cerca de 90% em peso), e apresentam em sua composição nióbio (menor que 8% em peso), zircônio (cerca de 11% em peso), e alumínio (menor que 0,5% em peso), sugere-se que estas áreas correspondam a uma das fases do titânio. Assim sugere-se que as áreas em cinza claro nas Figura 40 (a) e (b), aparentemente referente a uma fase matriz rica em nióbio, corresponda à fase β do titânio. Já a fase mais escura, com menor quantidade de nióbio, talvez corresponda à fase α do titânio.

Figura 39 – Micrografia da amostra CC10H83005 sinterizada a 1000°C por uma hora, obtida com o MEV HITACHI 3000, no modo COMPO e com aumento de 1000X.



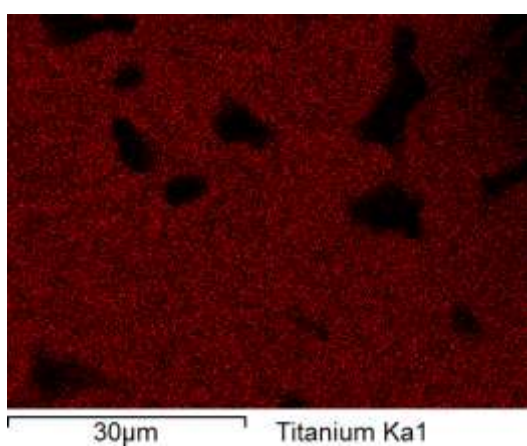
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 40 – Micrografias da amostra CC10H83005 obtidas em MEV com aumento de 3000X.

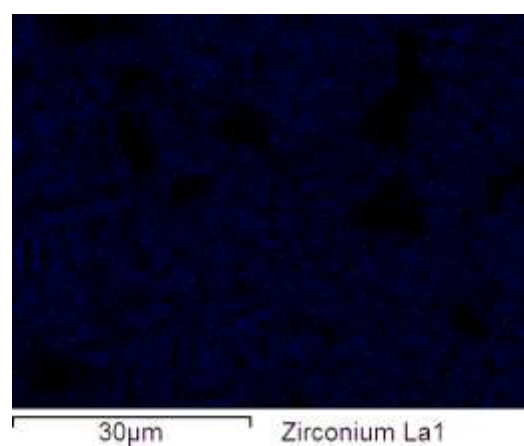


(a)

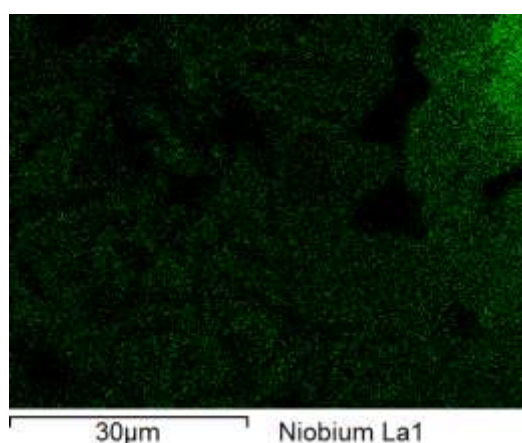
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o modo compo. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), e (e) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, e nióbio, respectivamente.

A Figura 40 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 40 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Por meio da micrografia observa-se que o titânio está homogeneamente distribuído pela fase sólida do material, sendo que em algumas áreas ele se apresenta um pouco mais concentrado do que em outras. A Figura 40 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 40 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio da micrografia verifica-se que o zircônio também está homogeneamente distribuído pela fase sólida.

Já a Figura 40 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 40 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. Por meio dela verifica-se que o nióbio está presente em toda a fase sólida, porém ele está mais concentrado em algumas áreas, que aparentemente correspondem à fase matriz na Figura 40 (a). Esta observação reforça as hipóteses levantadas na análise da Figura 39, das Figuras 40 (a) e (b), e da Tabela 12, de que esta fase é rica no elemento nióbio e provavelmente corresponda à fase beta do titânio. Comparando-se as Figuras 40 (c) e (e) nota-se que aparentemente nas áreas onde há maior concentração de nióbio, o titânio está ligeiramente menos concentrado, sendo que ele está ausente no canto superior esquerdo dessa região analisada. Essa região da micrografia corresponde à fase rica em nióbio na Figura 40 (e), e correspondente à área cinza mais clara na Figura 40 (a), o que sugere que essas regiões possam corresponder a partículas de nióbio não reagidas.

Tabela 12 – Resultados dos espectros EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 40 (b), para a amostra CC10H83005.

Espectro	Al	Ti	Zr	Nb
1	0.499	65.319	17.279	16.903
2	0.440	65.754	16.416	17.390
3	0.417	65.834	16.671	17.078
4	0.403	90.089	9.508	
5		79.572	12.852	7.575
6	0.417	84.754	11.266	3.563
7	0.422	1.529		98.049
8	0.455	71.608		27.937
9*	0.566	74.429	15.016	9.989
10*		72.941	13.827	13.231
11*	0.455	73.472	13.591	12.483
12*		70.446	12.576	16.978

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados estão apresentados em % em peso. O caractere * indica que este espectro foi realizado em área.

As Figuras 41 e 42 (a) e (b) apresentam micrografias da amostra MA8hC10H83002, obtidas no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO, sendo que a Figura 42 (b) foi obtida

pelo *software* do EDS. A Figura 41 foi obtida com ampliação de 1000X, e as Figuras 42 (a) e (b) com ampliação de 3000x. Como já mencionado, aparentemente o modo COMPO do microscópio HITACHI detecta tanto elétrons retroespalhados quanto elétrons secundários, trazendo simultaneamente informações composicionais e topográficas. Desta forma, quanto mais clara a tonalidade de cinza na micrografia numa determinada posição, mais rica em elementos pesados é aquela região.

A Figura 42 (b) apresenta os pontos e áreas da Figura 42 (a) nos quais foram realizadas as análises por EDS cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 13 e 14 expressos em porcentagem atômica e em peso, respectivamente. Por meio da análise das Figuras 42 (a) e (b) e das Tabelas 13 e 13, verifica-se que as áreas em tom de cinza mais claro, indicados pelos pontos 5 e 6 na Figura 42 (b), são ricas em tungstênio, apesar de apresentarem também outros elementos. Por meio dos resultados de difratometria de raios X sugeriu-se que os intermetálicos de fórmula química $Ti_{0,5}W_{0,5}C$, $Ti_{0,17}W_{0,67}Zr_{0,16}$ e $Ti_{0,88}W_{0,12}Al_3$ estivessem presentes no material. Porém se expressarmos estes compostos intermetálicos em porcentagens atômicas encontraríamos Ti-25W-50C, Ti-67W-16Zr e Ti-3W-75Al, respectivamente. Desta maneira, se compararmos as porcentagens atômicas dos elementos nos intermetálicos com as porcentagens atômicas apresentadas na Tabela 13, verificamos que em nenhum ponto ou área apresentada estas fases estão presentes.

No entanto os pontos 5 e 6 na Figura 42 (b) aparentemente apresentam resultados próximos às porcentagens atômicas dos intermetálicos, apesar da composição deles não ser exatamente a mesma. A quantificação exata dos elementos nestes pontos foi dificultada, pois detectou-se neles a presença de carbono e oxigênio. Estes dois elementos foram retirados do cálculo composicional pois, por serem elementos muito leves e com poucas camadas eletrônicas, menor energia é necessária para fazer com que eles sofram transições eletrônicas entre as camadas. Assim, a radiação X gerada pelos outros elementos faz com que esses elementos gerem mais radiação X, além daquela que os elétrons do feixe os fazem gerar. Este fenômeno é denominado fluorescência, com absorção da radiação dos elementos mais pesados. Portanto nas análises de EDS as concentrações do carbono e do oxigênio aparecem maiores do que a quantidade realmente presente, levando a erros muito grandes na distribuição das concentrações dos elementos.

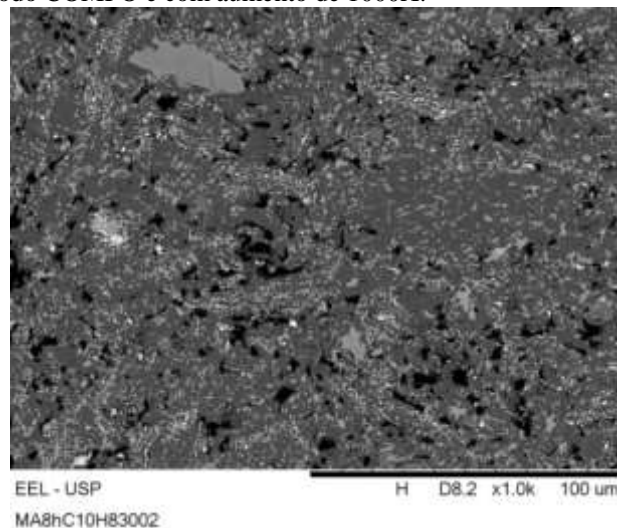
Portanto, analisando-se os resultados de difratometria de raios X, das Figuras 42 (a) e (b), e da Tabela 13, podemos apenas afirmar que as regiões em tonalidade de cinza mais

clara na Figura 41 e nas Figuras 42 (a) e (b), indicadas nesta última pelos pontos 5 e 6, correspondem a alguma solução sólida de titânio e tungstênio, com outros elementos aleatoriamente incorporados a ela.

Também podemos verificar das análises das Figuras 42 (a) e (b), e das Tabelas 13 e 23, que as áreas em cinza claro, aparentemente uma fase matriz representada pelos pontos 2, 3 e 7 na Figura 42 (b), possuem uma quantidade de titânio um pouco superior às dos outros elementos. Desta maneira sugere-se que estas áreas devam corresponder a uma das fases do titânio. Como estas áreas são ricas em nióbio e tungstênio, elementos que estabilizam a fase β do titânio, sugere-se que estas regiões correspondam à fase β do titânio.

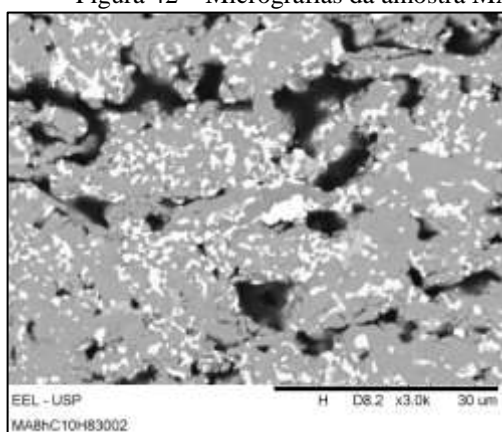
Ainda da análise das Figuras 42 (a) e (b), e das Tabelas 13 e 14, constata-se que as áreas em tons de cinza escuro, aparentemente uma fase precipitada representada pelos pontos 1, 4 e 8 na Figura 42 (b), são ricas em titânio, e possuem menor quantidade de nióbio e zircônio do que nas áreas em tom de cinza claro. Desta maneira, por estas áreas apresentarem menor quantidade de elementos β -estabilizadores, sugere-se que elas correspondam à fase α do titânio.

Figura 41 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002 sinterizada a 1000°C por uma hora, obtida em MEV HITACHI 3000, no modo COMPO e com aumento de 1000X.

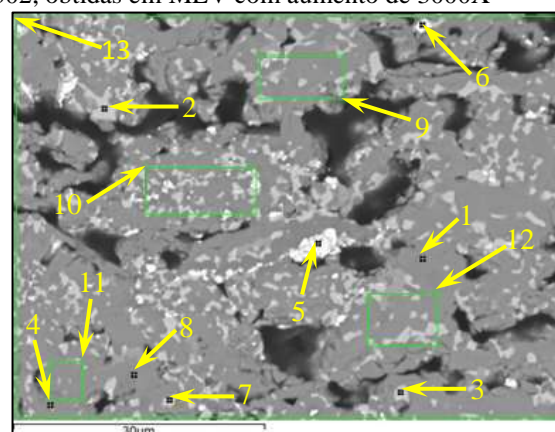


Fonte: Arquivo pessoal.

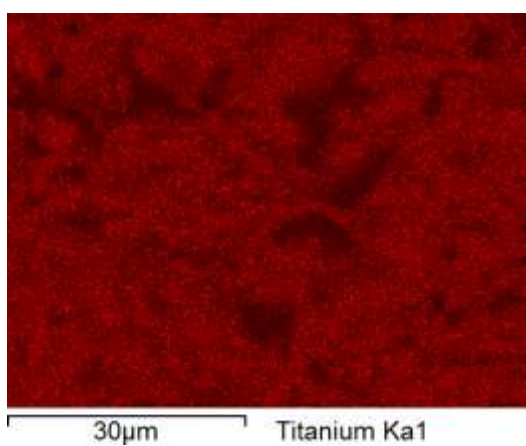
Figura 42 – Micrografias da amostra MA8hC10H8302, obtidas em MEV com aumento de 3000X



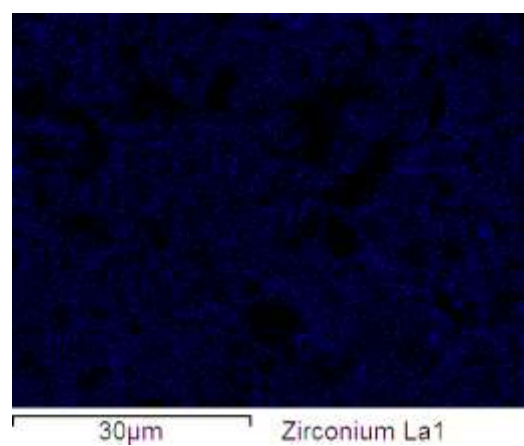
(a)



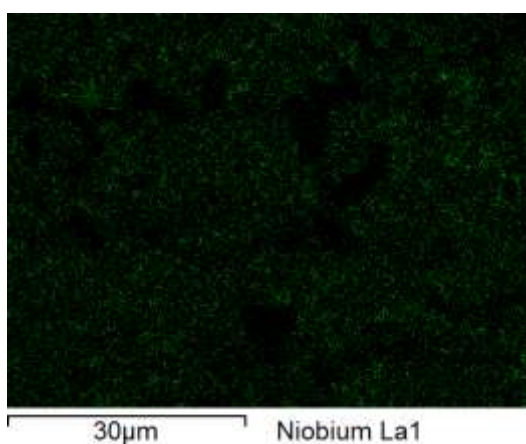
(b)



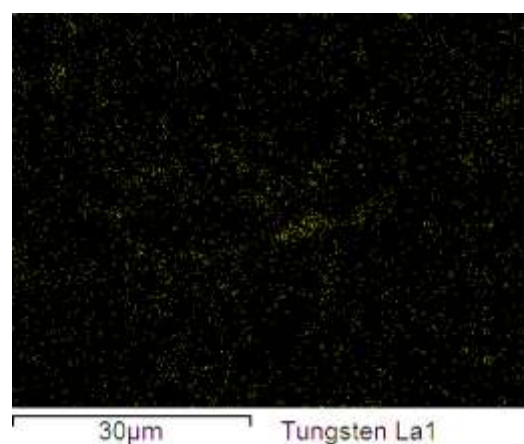
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Arquivo pessoal. As figuras (a) e (b) foram obtidas utilizando-se o modo compo. A figura (b) é uma micrografia obtida com o *software* do EDS e indica os pontos e áreas nos quais foram realizadas as análises de EDS. As figuras (c), (d), (e) e (f) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento de elementos, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio, níbio e tungstênio, respectivamente.

A Figura 42 (c) apresenta as posições na micrografia da Figura 42 (a) onde o EDS detectou o elemento titânio. Por meio dela observa-se que o titânio está presente em toda a fase sólida da micrografia, porém mais concentrado em algumas áreas, aparentemente coincidentes com as áreas em tons de cinza escuro na Figura 42 (a). A Figura 42 (d) apresenta as posições na micrografia da Figura 42 (a) onde o EDS detectou o elemento zircônio. Por meio dela verifica-se que o zircônio apresenta-se distribuído aproximadamente da mesma forma que o titânio. O zircônio forma solução sólida com o titânio em qualquer composição e, devido à maior quantidade de elementos β -estabilizadores na fase mais clara, o zircônio se concentrou na fase α do titânio.

A Figura 42 (e) apresenta as posições na micrografia da Figura 42 (a) onde o EDS detectou o elemento nióbio. O nióbio está presente em toda a fase sólida da micrografia, sendo que aparentemente está concentrado nas regiões correspondentes aos tons de cinza mais claro na Figura 42 (a). Pode-se também ser observado que aparentemente o nióbio está concentrado nas regiões onde o titânio está menos concentrado. A Figura 42 (f) apresenta as posições na micrografia da Figura 42 (a) onde o EDS detectou o elemento tungstênio. Nesta Figura nota-se que o tungstênio está presente em todas as fases, estando aparentemente mais concentrado nas regiões correspondentes às áreas mais claras da Figura 42 (a), especialmente nas regiões representadas pelos pontos 5 e 6 da Figura 42 (b).

Tabela 13 – Resultados dos espectros EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 42 (b), para a amostra MA8hC10H83002.

Espectro	Al	Ti	Co	Zr	Nb	W
1		88.934		5.761	4.799	0.506
2		56.859	1.445	5.247	26.737	9.713
3	1.191	86.937			7.967	3.905
4		89.222		6.443	3.848	0.486
5		25.009			9.200	65.791
6	3.194	38.459			14.418	43.929
7	1.375	59.389		5.862	24.753	8.621
8		87.291		8.842	3.867	
9*	0.937	83.549		6.557	7.069	1.889
10*		79.049		7.257	8.205	5.490
11*	0.820	87.178		6.835	4.392	0.775
12*	0.783	82.376	0.989	6.715	7.406	1.732
13*		82.662		7.202	6.988	3.148

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados estão expressos em % atômica. O caractere * indica que a análise de EDS foi realizada em área.

Por meio das Figura 6 nota-se que, resfriando-se a liga Ti-13Nb-13Zr lentamente a partir da temperatura de 1000°C, esperava-se que a microestrutura fosse composta de precipitados da fase α do titânio, em uma matriz da fase β . Isto porque, com o

resfriamento, parte da fase β se transforma na fase α , e a parte que não se transformou fica mais rica em elementos β -estabilizadores, estabilizando-se em baixas temperaturas e resultando numa liga com ambas estruturas.

Tabela 14 – Resultados dos espectros de EDS dos pontos e áreas indicados na Figura 42 (b), para a amostra MA8hC10H83002.

Espectro	Al	Ti	Co	Zr	Nb	W
1		80.009		9.870	8.374	1.747
2		36.040	1.127	6.334	32.870	23.630
3	0.568	73.645			13.090	12.696
4		80.508		11.072	6.735	1.685
5		8.467			6.041	85.492
6	0.760	16.239			11.808	71.193
7	0.508	38.962		7.324	31.498	21.708
8		78.196		15.084	6.720	
9*	0.449	71.092		10.626	11.666	6.168
10*		60.875		10.642	12.255	16.228
11*	0.412	77.735		11.606	7.596	2.651
12*	0.374	69.909	1.033	10.853	12.190	5.641
13*		67.747		11.240	11.109	9.904

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados estão expressos em % em peso. O caractere * indica que a análise de EDS foi realizada em área.

Portanto, da análise das Figuras 6, 41, Figuras 42 (a) a (f), e das Tabelas 13 e 14, podemos concluir que as áreas em tom de cinza mais clara nas Figura 41 e Figura 42 (a), representadas pelos pontos 5 e 6 na Figura 42 (b), aparentemente precipitadas nos contornos de grão e superfícies dos poros, correspondem a soluções sólidas de titânio e tungstênio, com incorporação aleatória de outros elementos. Isto ocorre pois pelas análises realizadas no pó MA8h, pó precursor da amostra e cujos resultados estão apresentados no item 5.2, verificou-se a presença de carbeto de tungstênio na superfície das partículas, incorporado como impureza pelo processo de moagem. Assim após a etapa de sinterização, sugere-se que estas impurezas tenham reagido com os elementos das partículas pré-ligadas, pelo processo de moagem, dando origem aos compostos intermetálicos observados pelas análises de DRX e EDS. Já as áreas em tom de cinza claro, que aparentemente são da fase matriz e estão representadas pelos pontos 2, 3 e 7 na Figura 42 (b), deve corresponder à fase β do titânio.

Por fim as áreas em tom de cinza mais escuro, aparentemente uma fase precipitada representada pelos pontos 1, 4 e 8, correspondam à fase α do titânio. Na Figura 41 e na Figura 42 (a) aparentemente estas fases tenderiam a formar lamelas, como nas Figura 39 e Figura 40 (a), porém elas cresceram muito e não formaram o mesmo padrão. Como as condições de sinterização, e a proporção em peso dos elementos de liga misturados,

teoricamente eram os mesmos em ambas as amostras, esperava-se que o padrão de Widmanstätten tivesse sido formado. Ao invés disso, aparentemente a fase α cresceu muito na matriz de fase β , perdendo-se a formação padrão esperada. DUVAIZEM (2013) também relata a ocorrência do mesmo fenômeno em amostras, que foram obtidas a partir de pós precursores que passaram por processos de moagem mais severos. O autor atribui este fenômeno ao fato da moagem ter possivelmente reduzido a temperatura de transição α/β , fazendo com que a nucleação e precipitação da fase α tivesse dificuldade de formar o padrão de Widmanstätten esperado. Ainda segundo DUVAIZEM (2013), a temperatura de transição pode ter aumentado devido ao fato da moagem mais severa ter reduzido o tamanho de grão da fase β .

Suryanarayana (2001) explica em seu artigo que a moagem de alta energia pode aumentar o limite de solubilidade de solutos na estrutura do solvente. Segundo o autor a formação de soluções estáveis ou metaestáveis pode ocorrer por meio da moagem, pois ela gera deformação plástica muito severa nas partículas de pó. Como já mencionado, a moagem aumenta a densidade de discordâncias, e gera partículas com tamanhos menores, assim como refinamento do tamanho de grão no interior das partículas, e aumento da área superficial dos contornos de grão. Adicionalmente a moagem introduz muita energia no pó, que fica armazenada na forma de deformação. Assim, todos estes efeitos combinados aumentam a difusividade do soluto pela estrutura do solvente, de tal forma que Suryanarayana (2001) verifica que o limite de solubilidade do soluto no solvente, pode ser aumentado significativamente pelo processo de moagem, quando as regras de Hume-Rothery são obedecidas.

Assim comparando-se os resultados das Figuras 42 (a) e (b) e Tabela 14 com os resultados apresentados nas Figuras 40 (a) e (b) e Tabela 12, observa-se que a fase β da amostra MA8hC10H83002, representada pelos pontos 2, 3 e 7 na Figura 42 (b), apresenta uma maior quantidade de nióbio, do que a mesma fase da amostra CC10H83005, indicada na Figura 40 (b) pelos pontos 1, 2 e 3. Assim sugere-se que a moagem tenha aumentado o limite de solubilidade do nióbio nesta fase, o que fez com que menor quantidade de nióbio estivesse disponível para estabilizar a fase β . Desta forma este efeito reduziu a fração volumétrica da fase β , e fez com que a fase α crescesse mais, perdendo-se a formação padrão esperada.

As Figuras 43 a 48 (b) apresentam micrografias da amostra CC10H83005, obtidas no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO. A Figura 43 apresenta uma montagem realizada com 3 micrografias de áreas diferentes da secção longitudinal da amostra, obtidas com

ampliação de 40X. Esta montagem foi realizada com o intuito de analisar a morfologia, distribuição, tamanhos e interconectividade dos poros ao longo desta secção. As Figuras 44, 45, 46, 47, e Figuras 48 (a) e (b), apresentam micrografias mostrando detalhes dos poros apresentados na Figura 43. As Figuras 44 e 47 foram obtidas com ampliação de 80X. Já as Figuras 45 e 46 foram obtidas com ampliação de 100X. Por fim as Figuras 48 (a) e (b) foram obtidas com ampliação de 300X. A Figura 49 apresenta uma micrografia obtida no microscópio ótico Leica DM 4000, com ampliação de 50x.

Por meio da Figura 43 podemos verificar que há uma grande quantidade de poros grandes, interconectados e bem distribuídos ao longo da secção longitudinal. Boa parte desses poros possui uma forma achatada, mais próxima de uma elipse, semelhante a morfologia das partículas de naftaleno observadas na Figura 49. Aparentemente, os poros apresentam uma orientação preferencial, de tal forma que a maior dimensão apresenta-se perpendicular à direção da aplicação da carga de compressão, que foi uniaxial, para conformação do pó e obtenção da peça a verde. Este comportamento deve ter ocorrido pois, ao comprimir-se o pó, as partículas de naftaleno devem ter se rearranjado de forma que sua maior dimensão tendesse a ficar perpendicular à direção de aplicação de pressão, para que elas pudessem suportar melhor a força aplicada. Desta maneira, após a etapa de sinterização, na qual o naftaleno se decompôs, os poros ficaram com a mesma distribuição do pó de naftaleno original.

Na Figura 48 (a) pode-se notar que além dos poros grandes, existem muitos poros pequenos e com morfologia não muito uniforme. Observa-se também que existem poros pequenos interconectados entre os poros grandes, porém eles não possuem tamanhos e nem interconectividade suficiente para auxiliar na recuperação do tecido ósseo, caso o material fosse implantado. Na Figura 48 (b) está apresentado um poro interconectado com outros, sendo que uma das conexões em destaque apresenta tamanho mínimo próximo de 100 μm , próximo do tamanho mínimo encontrado na literatura para que o tecido ósseo cresça no interior dos poros.

Figura 43 – Montagem de micrografias da amostra CC10H83005, com ampliação de 40X.

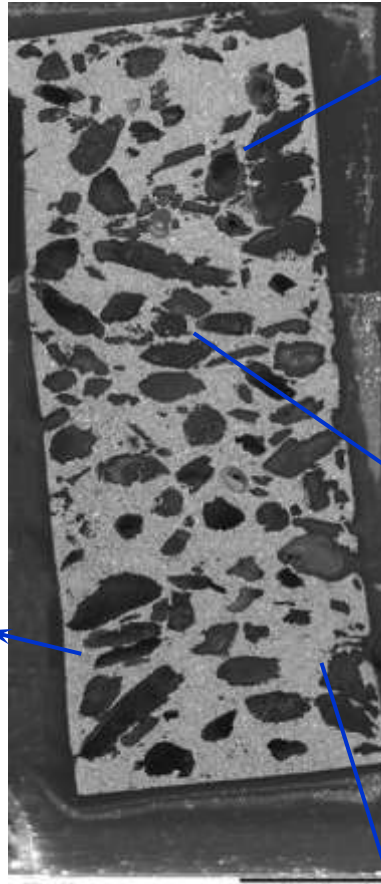
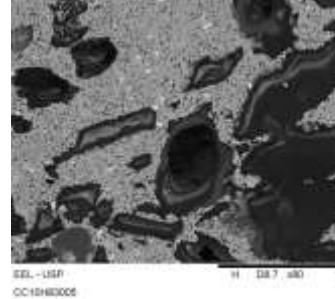
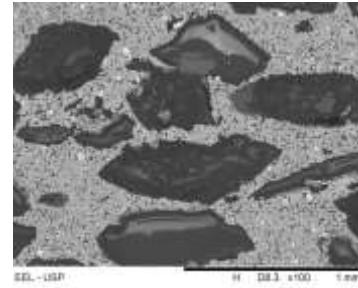


Figura 44 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 80X.



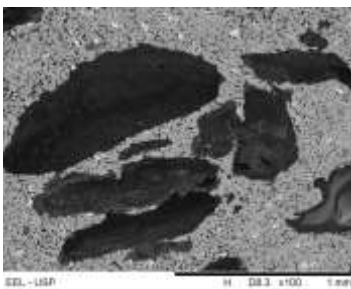
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 45 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 100X.



Fonte: Arquivo pessoal.

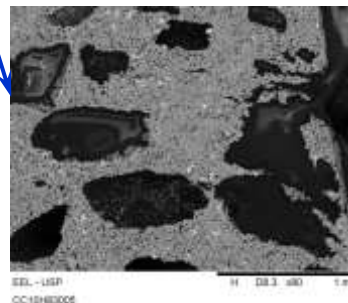
Figura 46 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 100X.



Fonte: Arquivo pessoal.

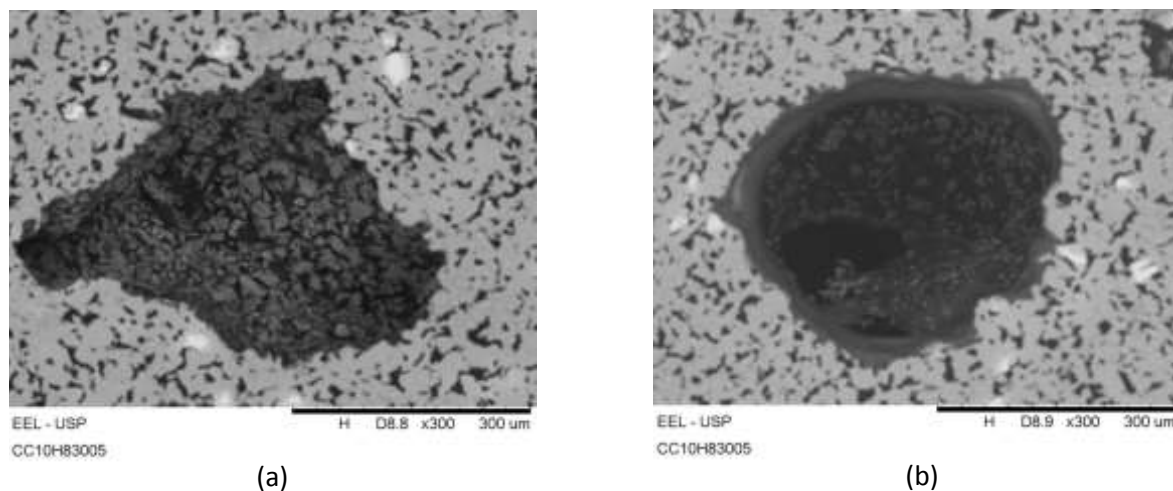
Fonte: Arquivo pessoal. Esta montagem representa a seção longitudinal da amostra CC10H83005.

Figura 47 – Micrografia da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 80X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 48 – Micrografias da amostra CC10H83005, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 300X.



Fonte: Arquivo pessoal.

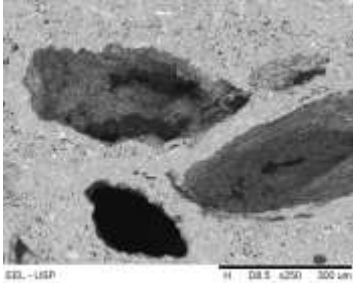
Figura 49 – Micrografias das partículas de naftaleno, obtida no microscópio Leica DM 4000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 50X.



Fonte: Arquivos pessoais. As partículas de naftaleno desta imagem são as que ficaram retidas entre as peneiras de 18 e 35 mesh, durante a etapa de separação granulométrica. Assim devido a abertura destas peneiras estima-se que as partículas deste pó se encontram com tamanho entre 500 μm e 1 mm.

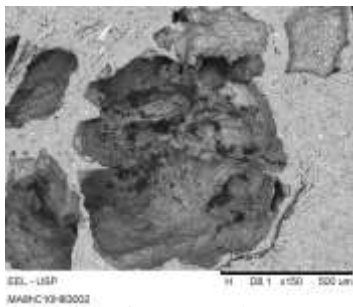
As Figuras 50 a 54, apresentam micrografias da amostra MA8hC10H83002, obtidas no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO. A Figura 50 apresenta uma montagem realizada com 2 micrografias de áreas diferentes da secção longitudinal da amostra, obtidas com ampliação de 40X. Esta montagem foi realizada com o intuito de analisar a morfologia, distribuição, tamanhos e interconectividade dos poros. As Figuras 51, 52, 53 e 54, apresentam micrografias mostrando detalhes dos poros visualizados na Figura 50. As Figuras 52 e 53 foram obtidas com ampliação de 150X. Já as Figura 51 e 54 foram obtidas com ampliação de 250X.

Figura 51 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 250X.



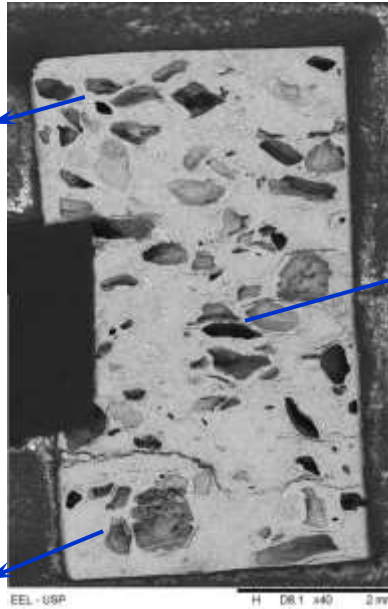
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 53 – micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 150X.



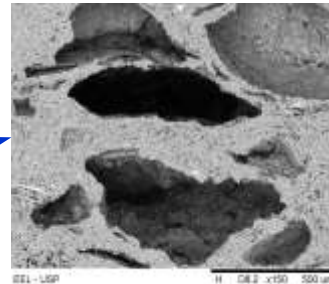
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 50 – Montagem de micrografias da amostra MA8hC10H83002, com ampliação de 40X.



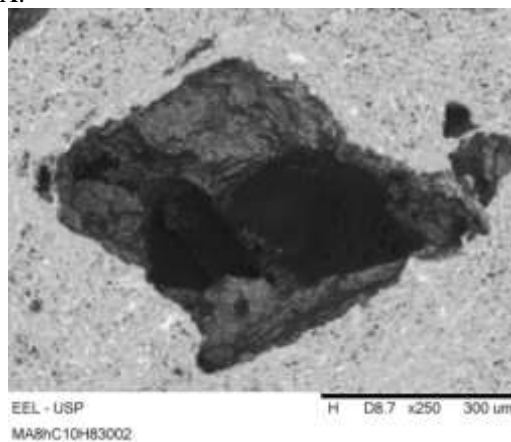
Fonte: Arquivo pessoal. Esta montagem representa a secção longitudinal da amostra MA8hC10H83002.

Figura 52 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 150X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 54 – Micrografia da amostra MA8hC10H83002, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 250X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Por meio da Figura 50 pode-se observar que existe uma quantidade considerável de poros grandes, sendo que boa parte deles não possui formato esférico, estando mais próximos do formato elíptico. Observa-se ainda que boa parte dos poros apresenta orientação preferencial, de tal forma que a maior dimensão apresenta-se perpendicular à direção de aplicação da carga de compressão, que foi uniaxial, para conformação do pó e obtenção da peça a verde. Isto deve ter ocorrido pelo mesmo motivo já descrito para a amostra CC10H83005, o que reforça a suposição de que estes poros foram originados pelas partículas de pó de naftaleno. Nesta montagem não se verificam muitos poros próximos da superfície e interconectados com elas.

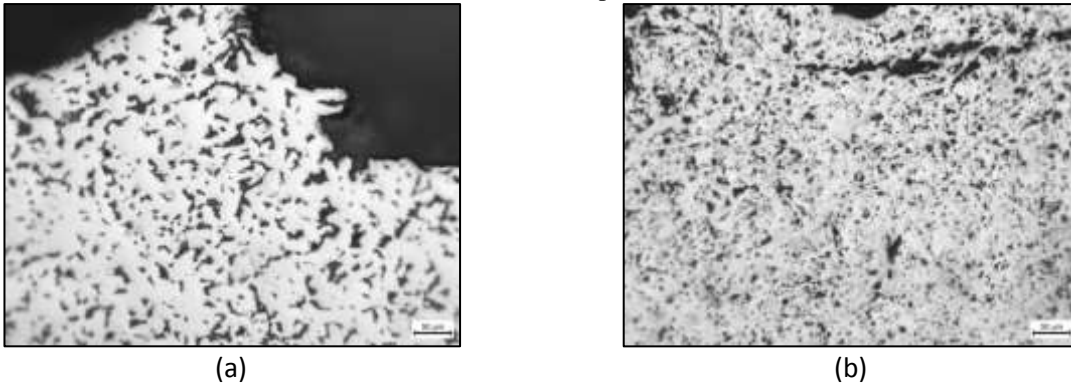
Por meio das Figuras 51, 52 e 53 pode-se observar alguns poros com mais de 300 μm e interconectados. Porém, nessa amostra, apesar de também ter se encontrado poros impregnados com resina durante a etapa de preparação metalográfica, a quantidade destes poros era menor. Por meio da Figura 54 pode-se notar poros interconectados com outros, sendo que duas conexões em destaque, apresentam tamanho mínimo próximo de 100 μm , próximo do tamanho mínimo encontrado na literatura para que o tecido ósseo cresça no interior dos poros.

As Figuras 55 (a) e (b) apresentam micrografias das amostras CC10H83005 e MA8hC10H83002, respectivamente, sinterizadas a de 1000°C por uma hora. As figuras foram obtidas com o microscópio ótico LEICA DM4000 M com ampliação de 200X. Estas micrografias apresentam a morfologia e distribuição dos poros pequenos nas regiões fora dos poros grandes. Por meio dessas micrografias, pode-se observar que os poros pequenos existentes nas amostras não possuem uma morfologia bem definida, e que eles estão bem distribuídos pela área da micrografia. Pode-se notar que os poros pequenos existentes na amostra CC10H83005 são muito maiores que os poros pequenos presentes na amostra MA8hC10H83002. Isto deve ter ocorrido porque o pó precursor da amostra MA8hC10H83002 possuía muitos defeitos em sua microestrutura e uma energia superficial muito alta, devido à forma como foi obtido. Isto favoreceu o transporte de massa pelo material, fazendo com que os pescoços crescessem mais na sinterização, e com que os poros menores se coalescessem com os poros maiores.

Das análises da Figura 43 à Figura 55 (b), pode-se verificar que, de maneira geral, os poros na amostra CC10H83005 são maiores do que os poros na amostra MA8hC10H83002, pelos mesmos motivos apresentados acima. Assim, devido à alta reatividade do pó MA8h, nota-se que as etapas de sinterização puderam ocorrer em

menores temperaturas e/ou tempos. Desta forma, para se manter com eficiência a porosidade inserida pelo naftaleno, pode ser possível aplicar condições menos severas de sinterização. Ainda por meio das micrografias, pode-se dizer que foi possível inserir poros nos materiais, com tamanhos suficientemente grandes, e interconectados entre si e entre a superfície. Apesar destes resultados serem satisfatórios, do ponto de vista de tamanhos dos poros e interconectividade entre eles, apenas uma análise laboratorial que simulasse a implantação deste material poderia informar se a porosidade inserida foi suficiente, para permitir o crescimento de tecido ósseo em seu interior. Este estudo poderá ser desenvolvido futuramente.

Figura 55 – Micrografia obtida em microscópio ótico com ampliação de 200X, das amostras (a) CC10H83005 e (b) MA8hC10H83005, sinterizadas a 1000°C por uma hora.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 15 apresenta os resultados das amostras sinterizadas CC10H83005 e MA8hC10H83002 quanto às massas (em gramas), pesadas em balança analítica após a sinterização, e das medidas geométricas, utilizando-se um paquímetro. Com estes dados realizou-se os cálculos citados no item 4.3, e os principais resultados foram incluídos nas Tabelas 19 e 20, para comparação com resultados de outras análises.

A Tabela 16 apresenta os resultados do ensaio de Arquimedes, obtidos para as amostras sinterizadas CC10H83005 e MA8hC10H83002. A densidade do álcool foi calculada, medindo-se a massa de 10 mL de álcool no momento em que o ensaio estava sendo realizado. A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, realizou-se os cálculos apresentados no item 4.3, e os principais resultados foram incluídos nas Tabelas 19 e 20, para comparação com resultados de outras análises. A Tabela 17 apresenta os resultados do ensaio de picnometria de hélio para as amostras CC10H83005 e MA8hC10H83002. Por meio dos resultados apresentados na Tabela 17, realizou-se os cálculos apresentados no

item 4.3, e os principais resultados foram incluídos nas Tabelas 19 e 20, para comparação com resultados de outras análises.

A Tabela 18 apresenta os dados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, para as amostras CC10H83005 e MA8hC10H83002. Estes cálculos foram realizados utilizando-se o programa *ImageJ*, e os valores médios de fração em área de fase sólida e de poros foram incluídos nas Tabelas 19 e 20.

Tabela 15 – Dados utilizados para cálculos a partir das medidas geométricas das amostras CC10h83005 e MA8hC10H83002.

	CC10H83005	MA8hC10H83002
Massa do sinterizado (g)	0,5679	0,5326
Diâmetro da peça sinterizada (cm)	0,545	0,525
Altura do sinterizado (cm)	1,015	0,705

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de Arquimedes das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002.

	CC10H83005	MA8hC10H83002
Massa da peça seca, D (g)	0,5679	0,5347
Massa suspensa, S (g)	0,4785	0,4333
Massa saturada, W (g)	0,6508	0,5496
Massa de álcool isopropílico (g)	7,5665	7,6196
Volume de álcool isopropílico (mL)	10,0	10,0
Densidade calculada do álcool isopropílico (g/cm ³)	0,75665	0,76196

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 17 – Resultados do ensaio de picnometria de hélio das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002.

	CC10H83005		MA8hC10H83002	
Massa da peça introduzida no software (g)	0,5679		0,5326	
Medidas	Volume (cm³)	Densidade (g/cm³)	Volume (cm³)	Densidade (g/cm³)
1	0,1255	4,5267	0,1076	4,9517
2	0,1289	4,4062	0,1087	4,8998
3	0,1273	4,4609	0,1079	4,9365
4	0,1269	4,4767	0,1102	4,8338
5	0,1290	4,4038	0,1089	4,8890
6	0,1291	4,4001	0,1080	4,9315
7	0,1278	4,4429	0,1098	4,8513
8	0,1291	4,3973	0,1113	4,7868
9	0,1275	4,4550	0,1081	4,9289
10	0,1280	4,4359	0,1074	4,9613
Média	0,1279	4,4406	0,1088	4,8971
Desvio Padrão	0,0011	0,0393	0,0012	0,0540

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 18 – Resultados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, das amostras sinterizadas CC10h83005 e MA8hC10H83002, realizados em 15 micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X, com apoio do *software ImageJ*.

Imagem	CC10H83005		MA8hC10H83002	
	Fração volumétrica de fase sólida (% em área)	Fração volumétrica de poro (% em área)	Fração volumétrica de fase sólida (% em área)	Fração volumétrica de poros (% em área)
1	46,500	53,500	80,809	19,191
2	49,884	50,116	48,392	51,608
3	52,440	47,560	42,582	57,418
4	56,642	43,358	68,529	31,471
5	56,181	43,819	52,277	47,723
6	51,803	48,197	60,452	39,548
7	69,560	30,440	59,557	40,443
8	16,341	83,659	49,564	50,436
9	55,321	44,679	85,011	14,989
10	12,912	87,088	29,491	70,509
11	35,842	64,158	57,915	42,085
12	66,230	33,770	52,474	47,526
13	40,145	59,855	43,464	56,536
14	45,746	54,254	60,829	39,171
15	64,554	35,446	89,982	10,018
Média	48,007	51,993	58,755	41,245
Desvio Padrão	16,376	16,376	16,648	16,648

Fonte: Arquivo pessoal.

As Tabelas 19 e 20 apresentam os principais dados das amostras CC10H83005 e MA8hC10H83002, respectivamente, obtidos a partir de cálculos realizados com os dados de medições geométricas, do ensaio de Arquimedes, e do ensaio de picnometria de hélio. Também estão apresentados nestas tabelas, os valores médios de fração em área de fase sólida e de poros. Todos estes resultados foram apresentados nestas tabelas para que eles pudessem ser comparados com maior facilidade.

Por meio da Tabela 19, nota-se que a densidade da peça sinterizada CC10H83005 encontra-se entre 2,3914 e 2,4939 g/cm³. Já a fração volumétrica de fase sólida encontra-se entre 47,6459% e 48,0070%, e a fração volumétrica de porosidade encontra-se entre 50,3204% e 52,3541%. Esta variação na porosidade medida pelos diferentes métodos ocorreu devido à forma como é medido o volume da amostra em cada método. Pelas medidas geométricas, mede-se as dimensões do sinterizado, calcula-se o volume e por fim a densidade, e então, com base em qual seria a densidade caso o material fosse 100% denso, é que calcula-se qual a porosidade do material. Portanto, neste método a porosidade é estimada, e não medida diretamente.

No método de medição por Arquimedes, as massas suspensa e saturada carregam a informação da massa da fase sólida e da massa de álcool que penetrou nos poros, que estavam interconectados na superfície. Desta forma, pode-se dizer que a porosidade aberta é medida diretamente pela massa de álcool que consegue penetrar nos poros.

Já na picnometria de hélio, sabe-se o volume do porta-amostra e qual seria a quantidade de hélio necessária para preenche-lo, caso ele estivesse vazio. Depois mede-se a quantidade de hélio que preencheu o porta-amostra com a amostra, e então, realizando-se os cálculos necessários, encontra-se o volume fechado do material. Como o volume fechado, medido na picnometria de hélio, é composto pelo volume de fase sólida e pelo volume de poros fechados, a porosidade é medida diretamente porque ela depende da quantidade de hélio que consegue penetrar nos poros interconectados com a superfície, ou seja, nos poros abertos. Portanto, como o hélio penetra mais na amostra que o álcool devido ao seu pequeno raio atômico, a porosidade apresenta-se maior nos resultados de picnometria de hélio com relação à porosidade medida no teste de Arquimedes. Apesar da fração de poros, obtida por meio da microscopia e calculada por meio do programa *ImageJ*, ser calculada em área, verifica-se que ela está coerente com os resultados dos demais métodos de análise. Porém, a diferença com relação às demais técnicas de análise ocorre devido à grande variação na porosidade calculada em diferentes áreas das amostras, como pode ser observada na Tabela 18.

De maneira geral observa-se que a forma como se mede o volume da fase sólida e da porosidade influencia diretamente nos resultados. Porém, mesmo havendo diferença entre os resultados, eles estão coerentes entre si. Os únicos métodos de análise que permitem o cálculo da fração volumétrica de poros fechados e de poros abertos são o Método de Arquimedes e a picnometria de hélio. Como no método de Arquimedes o líquido penetrante é o álcool isopropílico, e na picnometria de hélio é o gás hélio que penetra nos poros, a diferença nos cálculos de fração volumétrica de poros fechados e abertos já era esperada. Isto ocorre, como já mencionado, pois o álcool penetra menos que o gás hélio. Verifica-se por meio da Tabela 19, referente aos resultados da amostra CC10H83005, que a fração volumétrica de poros fechados foi de 2,2067% pelo método de Arquimedes, e de 6,2173% pela picnometria de hélio. Já a fração volumétrica de poros abertos foi de 48,1138% pelo método de Arquimedes, e de 46,1368% pela picnometria de hélio.

Por meio da Tabela 20, nota-se que a densidade da peça sinterizada MA8hC10H83002 encontra-se entre 3,4894 e 3,5032. Já a fração volumétrica de fase

sólida encontra-se entre 69,5184% e 69,7854%, e a fração volumétrica de porosidade encontra-se entre 30,2155% e 30,4816%. Já a fração volumétrica de poros fechados foi de 17,4038% pelo método de Arquimedes, e de 1,7456% pela picnometria de hélio. Por fim a fração volumétrica de poros abertos foi de 12,8117% pelo método de Arquimedes, e de 28,7243% pela picnometria de hélio.

Tabela 19 – Comparação entre os resultados da amostra CC10h83005.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Microscopia Óptica
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	2,3984	2,4939	2,3914	
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	47,7770	49,6796	47,6459	48,0070
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	52,2230	50,3204	52,3541	51,9930
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)		2,2067	6,2173	
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)		48,1138	46,1368	

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 20 – Comparação entre os resultados da amostra MA8hC10H83002.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Microscopia Óptica
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	3,4898	3,5032	3,4894	
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	69,5184	69,7845	69,5301	58,7550
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	30,4816	30,2155	30,4699	41,2450
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)		17,4038	1,7456	
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)		12,8117	28,7243	

Fonte: Arquivo pessoal.

Por meio da análise da Tabela 19 verifica-se que, de maneira geral, a porosidade na amostra CC10H83005 ficou próxima dos 50%, como esperado, pois misturou-se naftaleno no pó controle com o intuito de gerar 50% de porosidade no sinterizado. Nota-se ainda que cerca de 46 a 48% dos poros estão interconectados com a superfície, o que é um resultado muito bom pois isto indica que boa parte dos poros pode permitir que o sangue penetre neles e também que haja osseointegração. A pouca diferença nos cálculos de fração de

poros abertos entre os ensaios de Arquimedes e de picnometria de hélio indica que a interconectividade dos poros está com tamanhos suficientemente grandes para permitir a penetração do álcool até os poros mais internos. Este fato também foi observado durante a etapa de preparação metalográfica, ao se observar que a resina de embutimento penetrou nos poros mais internos.

Por meio da Tabela 20, constata-se que a porosidade da peça sinterizada MA8hC10H83002 ficou próxima de 30%, o que não era esperado uma vez que misturou-se naftaleno no pó de forma a obter-se 50% de porosidade no sinterizado. Observa-se ainda que há uma grande diferença nos cálculos de fração volumétrica de poros abertos, entre os ensaios de Arquimedes e de picnometria de hélio. Como o hélio penetra mais na amostra do que o álcool, ele pode medir melhor os poros interconectados, mesmo que a conexão entre eles seja muito pequena. Assim por picnometria de hélio verifica-se que cerca de 28% dos poros, quase todos, estão interconectados entre si e entre a superfície, mas a conexão entre eles não foi grande o suficiente para permitir que o álcool os penetrasse eficientemente. Desta forma o resultado de fração volumétrica de poros abertos por Arquimedes foi menor (cerca de 12,81%).

Comparando-se as Tabelas 19 e 20, percebe-se que a amostra MA8hC10H83002 apresentou maior densificação do que a amostra CC10H83005, o que pode ser notado comparando-se as densidades das mesmas. Desta forma a porosidade foi maior na amostra CC10H83005, assim como a interconectividade também estava adequada, como pôde ser verificado também nas análises micrográficas. Já para a amostra MA8hC10H83002, além de apresentar menor porosidade, verifica-se que os poros possuem uma conexão de tamanho não muito grande, o que pôde ser verificado da análise das micrografias. Estas análises também mostraram que os poros estavam menores.

Por meio dos resultados apresentados nesta secção, pôde-se observar que o naftaleno foi um agente controlador de porosidade bastante eficiente. Isto porque aparentemente ao se controlar os tamanhos de suas partículas e do volume que ocuparia na peça a verde, conseguiu-se inserir uma quantidade de poros próxima à esperada, com tamanho próximo ao desejado e interconectados. Estas características puderam ser melhor observadas na amostra CC10H83005, para a qual já se conhecia as etapas de prensagem e sinterização, o que permitiu melhor controle da porosidade.

Já a amostra MA8hC10H83002 aparentemente apresentou menor porosidade, conexão entre poros pequenos e menores tamanhos de poros. Isto deve ter ocorrido, pois,

primeiramente a pressão de prensagem nesta amostra foi maior, para obter uma peça a verde com resistência mecânica suficiente para manuseio, o que contribuiu para maior compactação do pó. Em segundo lugar, o pó precursor MA8h, devido ao seu processo de obtenção, possui maior reatividade, pois foram introduzidos muitos defeitos nas partículas, aumentando também sua energia superficial. A maior energia superficial e quantidade de defeitos deste pó, além da formação de pescoços maiores durante a etapa de prensagem, favoreceram os processos difusionais, e facilitou os processos de transporte de massa pela superfície e pelo volume das partículas. Estes processos fizeram com que os pescoços crescessem mais, e os poros se coalescessem. Assim de maneira geral fez com que o material se densificasse mais rápido, reduzindo portanto a temperatura de sinterização do mesmo. Por isso pode ser que as condições de sinterização utilizadas, podem ter sido muito severas, o que levou a maior densificação e dificultou o controle da porosidade por meio da mistura do naftaleno no pó.

A Tabela 21 apresenta os resultados de dureza Vickers média das amostras sinterizadas CC10H83005 e MA8hC10H83002. Estes resultados foram obtidos fazendo-se a média das medidas em 20 pontos diferentes e aleatoriamente escolhidos. Por meio desta tabela verifica-se que a dureza média da amostra MA8hC10H83002 foi muito maior que aquela encontrada para a amostra CC10H83005. Isto deve ter ocorrido porque, como já mencionado, a amostra MA8HC10H83002 sofreu maior densificação. Além do mais, por meio das análises das micrografias, verifica-se que a amostra MA8hC10H83002 possui maior quantidade da fase α do titânio em sua microestrutura, a qual possui maior resistência mecânica que a fase β . Por fim, como o tungstênio é um dos materiais mais duros disponíveis na natureza, sua incorporação como impureza na liga, por meio do processo de moagem, deve ter colaborado para este aumento na dureza do material.

Tabela 21 – Resultados de dureza Vickers (HV) média medida com 200gf/30s das amostras sinterizadas CC10H83005 e MA8hC10H83002.

Amostra	Dureza HV a 200 gf/30s (kgf/mm ²)	Dureza (Mpa)	Desvio Padrão
CC10H83005	183,9	1803,44	415,80
MA8hC10H83002	566,0	5550,56	1213,08

Fonte: Arquivo pessoal.

6 CONCLUSÕES

Pela avaliação da moagem dos pós elementares com a utilização de álcool isopropílico como agente controlador de processo (Apêndice B), foi possível adquirir a experiência e as habilidades necessárias para o desenvolvimento do trabalho de mestrado, assim como consolidou-se os conhecimentos teóricos sobre o tema no qual o trabalho está inserido. Ainda pode-se concluir que a utilização do álcool isopropílico é adequada, pois não se observou contaminação no pó e nas peças sinterizadas devido à sua utilização.

Por meio da avaliação das condições de sinterização (Apêndice C) foi possível consolidar o conhecimento sobre metalurgia do pó, e a influência e importância de cada uma das etapas deste processo, assim como seus efeitos na peça final. Concluiu-se primeiramente que a etapa de moagem deveria ser mais severa pois ainda foi observada a presença de partículas de Nb não reagidas. Esta conclusão motivou a realização do estudo da moagem de alta energia em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo. A moagem no SPEX tem condições mais agressivas e introduz maior energia do que o moinho Pulverisette. Adicionalmente, como se deseja obter um material poroso para osseointegração, também concluiu-se que a etapa de compactação deve ser realizada com a mínima pressão necessária para se obter uma resistência a verde suficiente para manuseio das peças, sem que ocorram fraturas das mesmas.

Também se concluiu que a etapa de sinterização apresentou resultados satisfatórios e foi possível avaliar as melhores condições para obtenção de amostras com alta porosidade. Desta forma concluiu-se que a condição 1000°C por 1 hora é suficiente para aumentar a formação de pescoços de sinterização no material, retendo certa quantidade de porosidade, e obtendo-se uma dureza não muito inferior à dos materiais sinterizados nas demais condições.

Por meio do estudo da moagem de alta energia em moinho SPEX, utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo, foi possível verificar que o pó moído por 8 horas foi o que apresentou maior homogeneização na mistura dos elementos químicos que compõe a liga Ti-13Nb-13Zr. Além do mais, este longo tempo de moagem permitiu que se introduzisse muitos defeitos na estrutura das partículas do pó, assim como gerou redução nos tamanhos das mesmas. Esta redução no tamanho do pó gerou uma maior energia de superfície. Portanto, tanto a grande quantidade de defeitos quanto a maior

energia superficial favorecem os processos difusionais durante a etapa de sinterização, que irão fazer com que os pescoços cresçam mais rápido. Como consequência direta, estas características podem reduzir o tempo e a temperatura de sinterização deste pó.

Notou-se ainda que o pó moído por 8 horas foi o que apresentou maior irregularidade superficial. Assim, seu menor tamanho médio de partículas, sua maior energia superficial, sua maior irregularidade superficial, e sua grande quantidade de defeitos internos reduzem a conformabilidade deste pó. Portanto durante a etapa de conformação, pode ocorrer maior atrito entre as partículas e a matriz, e entre as próprias partículas, o que pode resultar em gradientes de sinterização da superfície da peça para o centro da mesma, assim como na necessidade de maiores pressão de prensagem para conformação do pó na peça a verde. Por fim conclui-se deste estudo da moagem utilizando-se moinho SPEX, que quanto maior o tempo de moagem, inerentemente maior era a contaminação do pó por impurezas, principalmente pelo material dos jarros e esferas de moagem de carbeto de tungstênio.

Pelo estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade (Apêndice D), verificou-se que a separação granulométrica realizada por peneiras foi uma técnica adequada para manter-se os tamanhos das partículas de naftaleno dentro de uma faixa de tamanhos desejada. Notou-se também que a introdução de partículas de pó de naftaleno no pó de nióbio, com uma porcentagem em volume de 50%, gerou após a etapa de sinterização uma fração volumétrica de poros próxima a 50%, equivalente à fração de pó de naftaleno introduzida no pó de nióbio. Também observou-se que, nas amostras de nióbio nas quais o pó de naftaleno foi introduzido, foram gerados poros maiores e com interconectividade com a superfície, em comparação aos gerados na amostra de nióbio na qual não se introduziu o pó de naftaleno.

Ainda deste estudo concluiu-se que, quanto maior o tempo de mistura do pó de naftaleno com o pó de nióbio, maior era a cominuição das partículas de naftaleno, o que gerou poros com menores tamanhos. Assim, concluiu-se também que a faixa de tamanhos de partículas do pó de naftaleno utilizadas, entre 100 μ m e 500 μ m, não foi suficiente para gerar uma quantidade razoável de poros nesta faixa de tamanho, com interconectividade entre eles e entre eles e a superfície. Concluiu-se ainda que as conexões não foram razoavelmente grandes após a etapa de sinterização. Estas conclusões motivaram a realização da separação granulométrica do pó de naftaleno na faixa entre 500 μ m e 1 mm, e a utilização do tempo de 30 minutos para a mistura deste pó com o pó metálico, no estudo de obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade.

Pelo estudo da obtenção de *scaffolds* da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade, concluiu-se que na amostra CC10H83005 conseguiu-se controlar bem a porosidade. Nesta amostra, a introdução do pó de naftaleno gerou uma quantidade razoável de poros grandes, interconectados entre eles e a superfície e entre eles mesmos. Notou-se também que os tamanhos das interconexões têm dimensões suficientes para a aplicação, de tal forma que observou-se inclusive resina no interior do material durante a etapa de preparação granulométrica. Porém, como já era esperado, segundo o estudo das condições de sinterização, a presença de nióbio não reagido sugere que a homogeneização dos elementos não foi muito boa. Portanto, nesta amostra, não conseguiu-se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr em todos os pontos.

Ainda neste último estudo, notou-se que mesmo a amostra MA8hC10H83002 tendo se densificado mais e apresentado menor porosidade, os tamanhos e a quantidade de poros foi razoavelmente boa. Além do mais, observou-se que havia boa interconectividade entre os poros, apesar dos tamanhos deles não terem sido suficientemente grandes. Por fim apesar da boa homogeneidade na distribuição dos elementos titânio, nióbio e zircônio, a composição da liga Ti-13Nb-13Zr só não foi alcançada devido à presença de tungstênio como impureza, incorporado durante a etapa de moagem. Assim sugere-se, para trabalhos futuros, a troca do material do qual são confeccionados o jarro e as esferas de moagem, por um material cuja contaminação inerente ainda permita a obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr.

Portanto, de maneira geral, pode-se concluir que a moagem em moinho SPEX por 8 horas, utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo, foi a que permitiu a obtenção do pó com a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, mostrando o grande potencial que esta técnica apresenta para produção de pós pré-ligados. Também concluiu-se que o naftaleno, com tamanho de partícula entre 500 μm e 1 mm, foi muito eficaz no controle da porosidade, permitindo a obtenção de uma estrutura de poros grandes e interconectados. Portanto o emprego do naftaleno como agente espaçante na técnica de *space holder* apresenta grande potencial para se obter *scaffolds*.

Comparando-se as amostras CC10H83005 e MA8hC10H83002, a primeira aparentemente seria mais promissora, devido a estrutura de poros observada pelas análises. Porém somente uma análise laboratorial que simulasse a implantação deste material poderia informar se a porosidade inserida foi suficiente, para permitir o crescimento de tecido ósseo em seu interior. Assim a rota de processamento da amostra CC10H83005 consistiu primeiramente em pesar os pós de titânio, nióbio, e zircônio para obter as

proporções em peso da liga Ti-13Nb-13Zr. Em seguida realizar a separação granulométrica no pó de naftaleno, fazendo-se o mesmo passar pelas peneiras de 18 e 35 mesh, de forma que nesta ultima fiquem retidas apenas partículas entre 500 μm e 1 mm. Na sequência misturar os pós de titânio, nióbio e zircônio com o pó de naftaleno, de forma a se obter 50% em volume de poros após a sinterização. Realização da mistura utilizando misturador do tipo cilindro rotativo, jarro e esferas de carbeto de tungstênio, comumente utilizados em moagens em moinho *Fritsch Pulverisette* e SPEX, razão entre massa de esferas e massa de pó a ser misturado de 5:1, e tempo de mistura de 30 min. A próxima etapa consistiu na prensagem utilizando pressão de aproximadamente 694 MPa por 25 segundos, e alívio da pressão de forma lenta para evitar delaminação da peça. Por fim a realização da sinterização, utilizando-se forno resistivo, com vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar, com um primeiro patamar próximo a 300°C, para decomposição do naftaleno e até que o vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar se reestabeleça, e um ultimo patamar de 1000°C por uma hora, e depois realizar resfriamento ao forno.

Esta rota pode ser melhorada partindo-se de um pó pré-ligado, pois observou-se nióbio não reagido na microestrutura da amostra CC10H83005. Como já foi mencionado e por meio dos resultados analisados, a moagem de alta energia mostra-se uma rota promissora e pode ser usada para obtenção destes pós pré-ligados. Porém estudos ainda precisam ser realizados para otimizar uma rota de moagem mais adequada, de forma que o processo não estabilize tanto a fase α , após o resfriamento na etapa de sinterização, e nem incorpore impurezas que impeçam a formação da liga, como pôde ser observado nos resultados da amostra MA8hC10H83002. Adicionalmente, será necessário estudar as etapas de prensagem e sinterização, de peças obtidas com pós pré-ligado produzido por moagem de alta energia, para melhorar o controle da porosidade, uma vez que se observou dificuldade neste controle por meio dos resultados da amostra MA8hC10H83002.

Assim pode-se concluir que é possível obter-se *scaffolds* da liga de Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se a técnica de *space holder* com naftaleno com tamanhos de partículas entre 500 μm e 1 mm como agente espaçante para controle de porosidade, por meio das técnicas desenvolvidas no presente trabalho.

REFERÊNCIAS⁴

ALBARO, J. L. A. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial . Parte V: descrição da etapa de prensagem. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 3, p. 26–32, 2001.

ALVAREZ, K.; NAKAJIMA, H. Metallic scaffolds for bone regeneration. **Materials**, v. 2, n. 3, p. 790–832, 23 jul. 2009. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/2/3/790>>. Acesso em: 21 dez. 2014.

ANDRADE, A. D.; MARINHO, C. F.; BARCELOS, M.; ZORZAL, M. B.; CONZ, M. B. Biologia óssea : uma revisão da literatura. **ImplantNews**, v. 4, n. 6, p. 659–662, 2007.

BAUER, S.; SCHMUKI, P.; VON DER MARK, K.; PARK, J. Engineering biocompatible implant surfaces. Part I: Materials and surfaces. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 3, p. 261–326, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.09.001>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

BOTTINO, M. C. M. **Estudo da osteointegração da liga ti-13nb-13zr obtida por metalurgia do pó com diferentes graus de porosidade**. 2005. 127p. Dissertação (Mestrado em ciências) – Ipen, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DREWNIAK, M. Foto do difratômetro Empyrean da marca PANalytical. **DYFRAKCJA RENTGENOWSKA (XRD)**. Disponível em: <<http://www.lab.umcs.lublin.pl/xrd-new.php>>. Acesso em: 10 ago. 2015.

DUVAIZEM, J. H. **Obtenção de ligas à base de titânio-nióbio-zircônio processados com hidrogênio e metalurgia do pó para utilização como biomateriais**. 2013. 153p. Tese (Doutor em ciências) – Ipen, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-26032014-081829/en.php>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

Escola de Engenharia de Lorena EEL-USP. Foto do equipamento Axios MAX, da marca PANalytical. Disponível em: <<http://demar.eel.usp.br/frx/>>. Acesso em: 10 ago. 2015.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, maio 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642508001126>>. Acesso em: 14 jul. 2014.

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**, v. 329, n. 1-2, p. 264–271, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801016048#>>. Acesso em: 14 jul. 2014.

⁴ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

GERMAN, R. M. **Powder metallurgy science**. 2nd. ed. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. Nova York: Jhon Wiley & Sons, 1996.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. **A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental**. São Paulo: METALLUM EVENTOS TÉCNICOS E CIENTÍFICOS, 2009.

HENRIQUES, V. A. R. .; CAIRO, C. A. A. .; SILVA, C. R. M. .; BRESSIANI, J. C. . Microstructural evolution of Ti-13Nb-13Zr alloy during sintering. **Materials Science Forum**, v. 498-499, p. 40–48, 2005. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35248901921&partnerID=40&md5=89ee760aae70753610831b4d073f462e>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

HENRIQUES, V. A. R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A.; GALVANI, E. T. Ti-13Nb-13Zr Production for Implant Applications. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 112–117, 25 out. 2010. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.660-661.112>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

KIM, S. W.; JUNG, H.-D.; KANG, M.-H.; KIM, H.-E.; KOH, Y.-H.; ESTRIN, Y. Fabrication of porous titanium scaffold with controlled porous structure and net-shape using magnesium as spacer. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, v. 33, n. 5, p. 2808–15, 1 jul. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23623100>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49–121, 24 dez. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X0400124X>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

LOBATO, E. **Perfil da Zirconita**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P28_RT49_Perfil_da_Zirconita.pdf/194d2fc7-de3c-40d1-bd25-4a87be7d415a>. Acesso em: 12 de dezembro de 2015.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 11, p. 3888–3903, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

OLSZTA, M. J.; CHENG, X.; JEE, S. S.; KUMAR, R.; KIM, Y.-Y.; KAUFMAN, M. J.; DOUGLAS, E. P.; GOWER, L. B. Bone structure and formation: a new perspective. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 58, n. 3-5, p. 77–116, nov. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X07000642>>. Acesso em: 16 jul. 2014.

PETRONI, S. L. G.; PAULA, M. S. M.; HENRIQUES, V. A. R. Interstitial Elements in Ti–13Nb–13Zr Alloy Produced by Powder Metallurgy Using Hydride Powders. **Powder Metallurgy**, v. 56, n. 3, p. 202–207, 3 jul. 2013. Disponível em: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/1743290112Y.0000000046>>. Acesso em: 10 jul. 2015.

POLMEAR, I. J. Light Alloys. In: **Light Alloys**. 4th ed. Melbourne: Elsevier, 2005. p. 299–365.

PORTES, K. P.; DUPRAT, A. de C.; LANCELLOTTI, C. L. P.; SILVA, L.; SOUZA, F. C. de. Influência do selante de fibrina na cicatrização das pregas vocais de suínos. **Brazilian Journal of Otorhinolaryngology**, v. 78, n. 1, p. 51–56, fev. 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1808-86942012000100008&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 28 mar. 2015.

ROBIN, A.; CARVALHO, O. A. S.; SCHNEIDER, S. G.; SCHNEIDER, S. Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in ringer's solution. **Materials and Corrosion**, v. 59, n. 12, p. 929–933, dez. 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/maco.200805014>>. Acesso em: 17 mar. 2015.

RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651–2670, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205011610>>. Acesso em: 4 set. 2014.

SANTOS, J. F. **Perfil do Titânio** Ministério de minas e Energia MME. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/portalmme/opencms/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf>. Acesso em: 10 de março de 2015.

SCHNEIDER, S. G. **Obtenção e caracterização da liga ti-13nb-13zr para aplicação como biomaterial**. 2001. 138p. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SCHNEIDER, S. G.; NUNES, C. a.; ROGERO, S. O. Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti-3Nb-13Zr alloy. **Biomecnica**, v. 8, n. 1, p. 84–87, 2000. Disponível em: <<http://upcommons.upc.edu/revistes/bitstream/2099/5423/1/16> - Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the T.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2015.

SCHNEIDER, S.; SCHNEIDER, S. G.; SILVA, H. M. da. Influência do tratamento térmico no comportamento mecânico não-linear elástico da liga Ti-13Nb-13Zr. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, n. 3, p. 518–524, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762007000300013&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 1 abr. 2015.

STOHS, S. J.; BAGCHI, D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 18, n. 2, p. 321–336, fev. 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/089158499400159H>>. Acesso em: 24 jan. 2015.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1–184, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. Londres: Dorwyn Ltd., 1993.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. “Spark plasma sintering” (SPS) de nanocompósitos de Al₂O₃-ZrO₂. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 62–67, mar. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132007000100009&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 2 abr. 2015.

UPADHYAYA, A.; UPADHYAYA, G. S. **Powder metallurgy: science, technology and materials**. Himayatnagar: Universities Press (India) Private Limited, 2011.

VOGELSANGER, N.; CRISTINA, M.; PAULA, A.; PEZZIN, T.; LIMA, A.; APARECIDA, S.; APARECIDA, E.; DUEK, D. R. Blendas biodegradáveis de poli (3-hidroxitirato)/ poli (ε -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v. 6, n. 3, p. 359–365, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000300010&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 5 maio. 2015.

WEAVER, J. H.; FREDERIKSE, P. R. Optical Properties of Selected Elements. In: LIDE, D. R. (Ed.). **HandBook of Chemistry and Physics: A ready-Reference Book of Chemical and Physical Data**. 88. ed. Londres e Nova York: Taylor & Francis Group, 2008. p. 120–143.

WEINER, S.; WAGNER, H. D. **The material Bone: Structure-Mechanical Function Relations**. **Annual Review of Materials Science**, v. 28, n. 1, p. 271–298, 28 ago. 1998. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.matsci.28.1.271>>. Acesso em: 3 jan. 2015.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v. 30, n. 30, p. 5897–5909, out. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961209007261>>. Acesso em: 27 jun. 2016.

YOSHIMOTO, M.; JUNIOR, S. A.; SCHNEIDER, S. G.; JUNIOR, B. K.; GOIA, T. S. Estudo comparativo da biocompatibilidade de implantes de Ti-13Nb-13Zr e implantes jateados. **Brazilian Journal of Health**, v. 1, n. 2, p. 5, 2010. Disponível em: <<http://inseer.ibict.br/bjh/index.php/bjh/article/view/33>>. Acesso em: 1 abr. 2015.

Apêndices

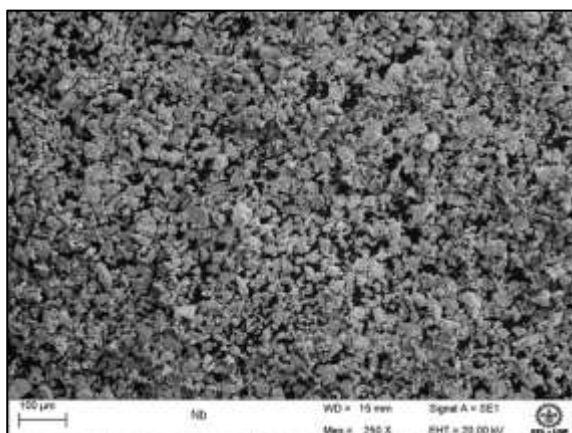
APÊNDICE A – Descrição de procedimentos para cálculo do diâmetro de *Feret* médio utilizando-se o programa *ImageJ*

Para obter-se o tamanho médio de partícula por meio de micrografias obtidas via MEV de um pó, como por exemplo a Figura 56, com o apoio do programa de análise de imagens *ImageJ*, primeiramente carregou-se as mesmas no *software* por meio do menu *file*, e do comando *open*. Para calibrar a barra de escala no programa, primeiramente na barra de ferramentas seleciona-se a opção *magnifying glass*, para aumentar a ampliação na imagem, de forma que a barra de escala seja focada. Em seguida seleciona-se a opção *straight line selection tool*, para traçar uma linha sobre a barra de escala. No menu *Analyze*, seleciona-se a opção *set scale*, e uma janela é aberta. Nesta janela, em *known distance* insere-se o valor da distância indicada na barra de escala, em *unit of length* insere-se “um” (o *software* reconhece que a unidade de medida é micrometro), e seleciona-se a opção *global*, para que esta calibração seja mantida para todas as imagens carregadas.

Depois de calibrar o *software ImageJ*, duplicou-se a imagem carregada. Nesta imagem utilizando-se o comando *rectangular selection tool*, selecionou-se na imagem o retângulo onde estavam contidas as informações da imagem, como por exemplo barra de escala, nome da amostra, ampliação, entre outras. Após a seleção, no menu *edit*, selecionou-se a opção *cut*, e o retângulo foi retirado da imagem deixando uma área preta no local onde estava o retângulo, como ilustrado na Figura 57.

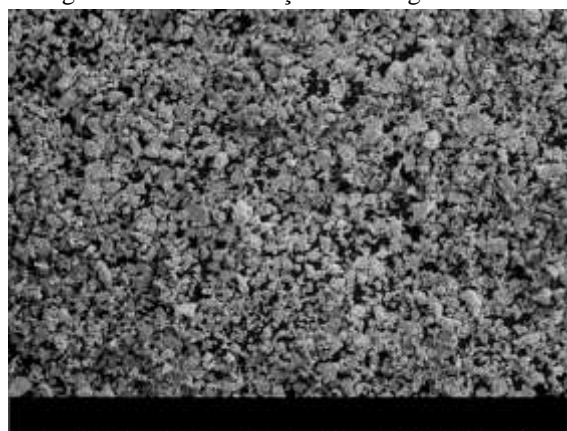
O próximo passo consistiu em transformar essa imagem em 8 bits: no menu *image*, selecionou-se a opção *type*, e o formato 8 bits. Posteriormente, ainda no menu *image* selecionou-se a opção *adjust* e depois *threshold*, de forma que nesta etapa pintou-se todas as partículas de preto e o fundo de branco, como ilustrado na Figura 58. Após este processo não é possível distinguir partículas que estavam separadas, e portanto ainda não é possível realizar a medição de tamanhos de partículas pois os resultados seriam de aglomerados. Este fato na verdade é uma limitação desta técnica de medição das partículas. Para tentar diminuir este efeito, com a imagem após o *threshold* selecionada, no menu *process*, selecionou-se na opção *binary* a opção *watershed*, que dividiu os aglomerados de partículas por uma linha branca, como ilustrado na Figura 59. As Figuras 56, 57, 58 e 59, exemplificam os processamentos de imagens descritos acima, realizados para a micrografia do pó de nióbio.

Figura 56 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X.



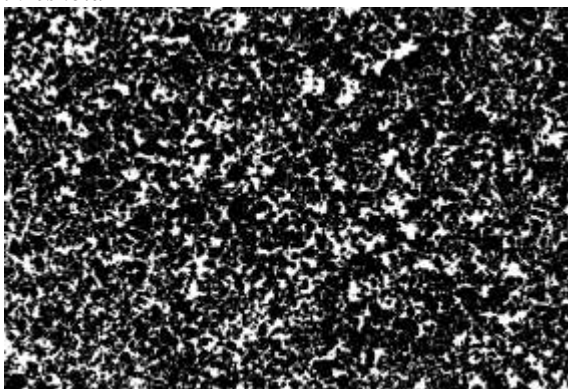
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 57 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após recortar-se o retângulo com as informações da imagem.



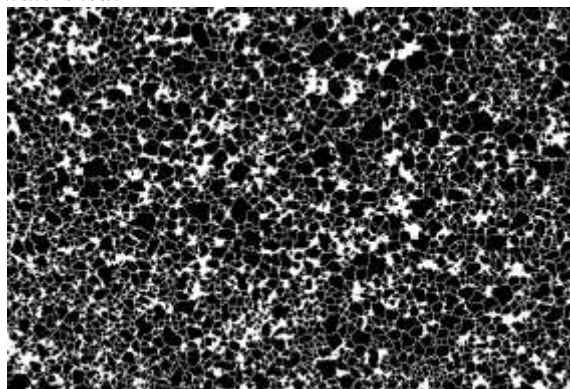
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 58 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após o comando *threshold*



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 59 – Micrografia do pó elementar de nióbio obtida via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários e aumento de 250X, após o comando *watershed*.



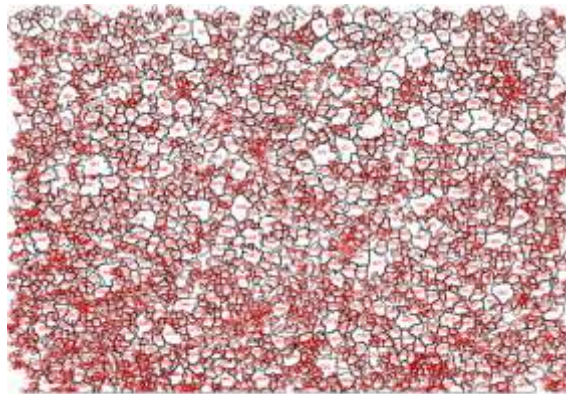
Fonte: Arquivo pessoal.

Após aplicar o comando *watershed*, selecionou-se no menu *Analyze* o comando *set measurements*, e escolheu-se o parâmetro *Feret's diameter*. Esta opção de medição de tamanhos de partículas mostra os resultados de *Feret*, *FeretAngle*, *MinFeret*, *FeretX* e *FeretY*. O parâmetro *Feret*, corresponde à maior distância entre dois pontos quaisquer selecionados dentro dos contornos de uma partícula, correspondente ao diâmetro máximo de *Feret*. Já o parâmetro *MinFeret* corresponde à menor distância entre dois pontos quaisquer selecionados dentro dos contornos de uma partícula, ou seja o diâmetro de *Feret* mínimo. O *FeretAngle* mede o ângulo de 0° e 180° entre os diâmetros de *Feret*, e as

coordenadas de início do diâmetro de *Feret* são dadas pelos parâmetros *FeretX* e *FeretY*. O diâmetro de *Feret* médio pode ser obtido pela média aritmética entre o *Feret* e o *MinFeret*.

Depois de escolhidos os parâmetros desejados, no menu *Analyze*, selecionou-se a opção *Analyze particles*, e abriu-se uma janela. Nesta janela, em *show* selecionou-se *Outlines*, e selecionou-se também as opções *Display results*, *clear results*, *sumarize*, e *exclude on edges*. Após selecionar as opções desejadas, realizou-se as medições e os resultados foram mostrados em uma tabela, que pode ser salva para ser aberta e trabalhada no programa *Microsoft Excel*. Após a medição também foi gerada uma imagem com as áreas analisadas, como ilustrado na Figura 60. A distribuição do diâmetro de *Feret* médio foi plotada com auxílio do programa *Origin*.

Figura 60 – Imagem ilustrativa das áreas nas quais foram realizadas as medidas utilizando-se o comando *Analyze particles*.



Fonte: Arquivo pessoal.

APÊNDICE B – Avaliação da moagem com álcool como agente controlador de processo

Materiais e Métodos

Para a realização da MAE geralmente é necessário a utilização de um agente controlador de processo, para controlar o processo de solda entre as partículas e de fratura das mesmas. Estes agentes controladores de processo são compostos orgânicos, que se decompõem em baixas temperaturas. Em estudos prévios realizados em nosso grupo de pesquisa, utilizou-se como agente controlador de processo parafina, estearina e ácido esteárico. Dentre eles a parafina foi a que apresentou melhores resultados, porém na etapa de sinterização ela gerou resíduos de carbono que contaminaram o material. Portanto observou-se a necessidade de se utilizar um novo agente controlador de processo.

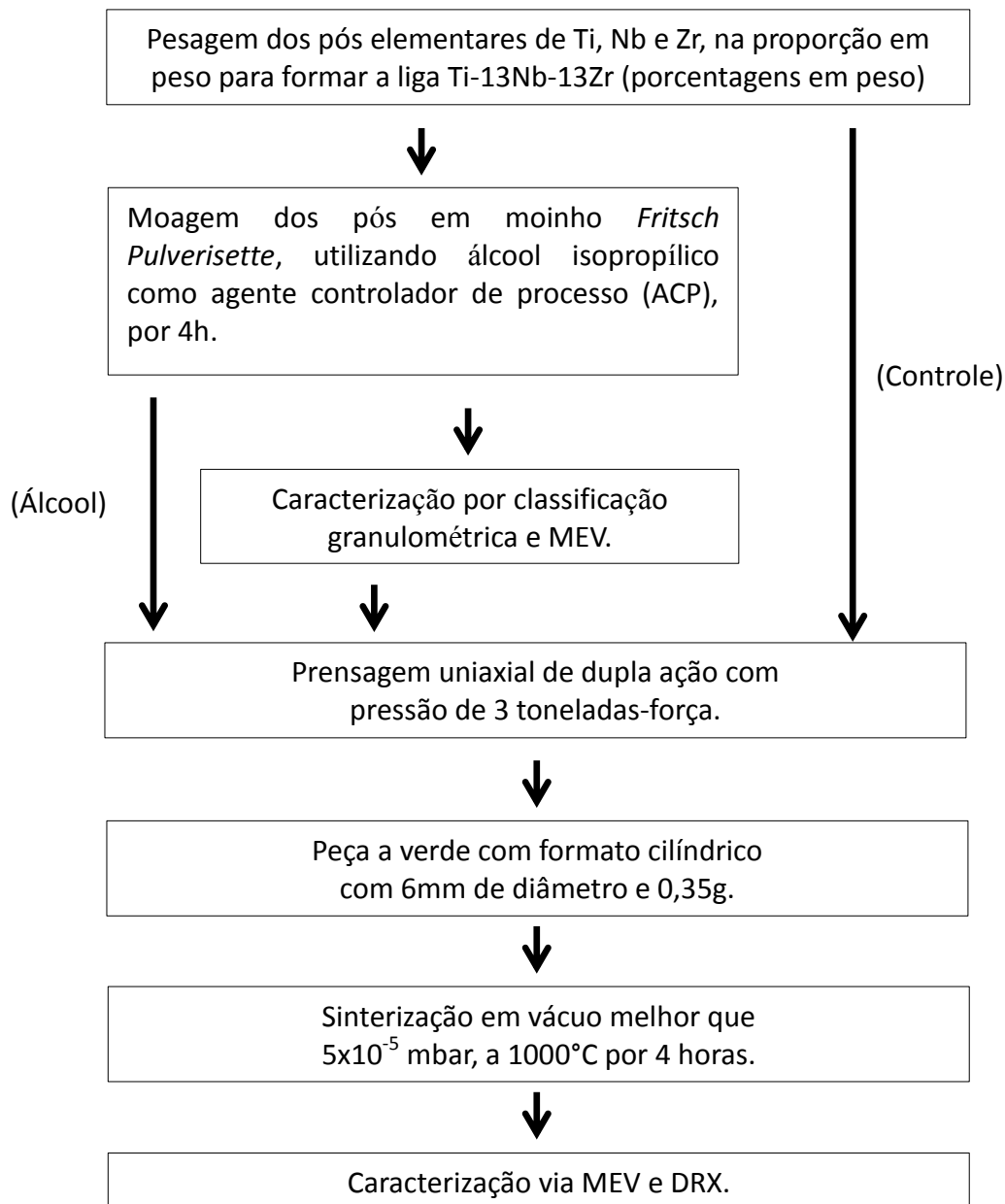
Também em estudos prévios realizados por nosso grupo de pesquisa, observou-se que os pós ficavam muito aglomerados após a moagem. Para desaglomerar o pó, notou-se que uma segunda moagem com álcool isopropílico era muito eficiente para tal propósito. Assim decidiu-se neste trabalho avaliar a utilização do álcool isopropílico como agente controlador de processo. Na Figura 61 está representado um fluxograma das atividades realizadas durante o estudo da utilização do álcool isopropílico como agente controlador de processo.

Como pode ser observado na Figura 61, primeiramente pesou-se os pós elementares de Ti, Nb e Zr, como recebidos, de forma a se obter a composição da liga Ti-13Nb-13Zr, com porcentagens em peso. Após a pesagem, metade do pó foi separada para a realização da etapa de moagem. A outra metade do pó separada, que não sofreu a moagem, passou a ser denominada “pó na condição controle”.

A etapa de moagem de alta energia foi realizada em moinho *Fritsch Pulverisette*, do DEMAR-EEL-USP, utilizando-se esferas e jarro de carbetto de tungstênio. A razão em peso entre a massa de esferas e a massa de pó foi de 5:1, ou seja, após saber a massa de pó a ser moída, pesou-se a massa das esferas a serem utilizadas, de forma que ela fosse cinco vezes maior que a massa do pó a ser moído. Depois de medida a massa de esferas e pó, ambos foram colocados dentro do jarro, ao qual subsequentemente foi acrescentado dois mililitros de álcool isopropílico como agente controlador de processo. Após o

preenchimento do jarro com o pó, esferas de moagem e álcool isopropílico, ele foi fechado e fixado no moinho *Fritsch Pulverisette*. Em seguida moeu-se o pó por quatro horas. Ao final da moagem, descarregou-se o jarro, colocando-se o pó com álcool isopropílico em um béquer, tampado com papel alumínio. Aqueceu-se o béquer em uma chapa de aquecimento para evaporar o álcool.

Figura 61 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da utilização do álcool isopropílico como agente controlador de processo na moagem.



Fonte: Arquivo pessoal.

Ao término da secagem, o pó obtido foi levado para dentro de uma *glove box*, com atmosfera controlada de argônio, onde realizou-se a separação granulométrica, que consistiu em fazer o pó passar por peneiras de 325, 400 e 450 mesh. As peneiras de 325, 400 e 450 mesh permitem que passem por seus furos apenas partículas com tamanhos menores que 45, 38 e 32 μm , respectivamente. O pó que passou por todas as peneiras, ficou retido em um recipiente denominado “fundo”, e possuía tamanho médio de partículas menor que 32 μm . O pó que ficou retido no “fundo” passou a ser referido como “pó na condição moído com álcool”. Ele foi caracterizado via MEV, Figura 15, utilizando-se o detector de elétrons secundários, para análise morfológica do pó após a moagem.

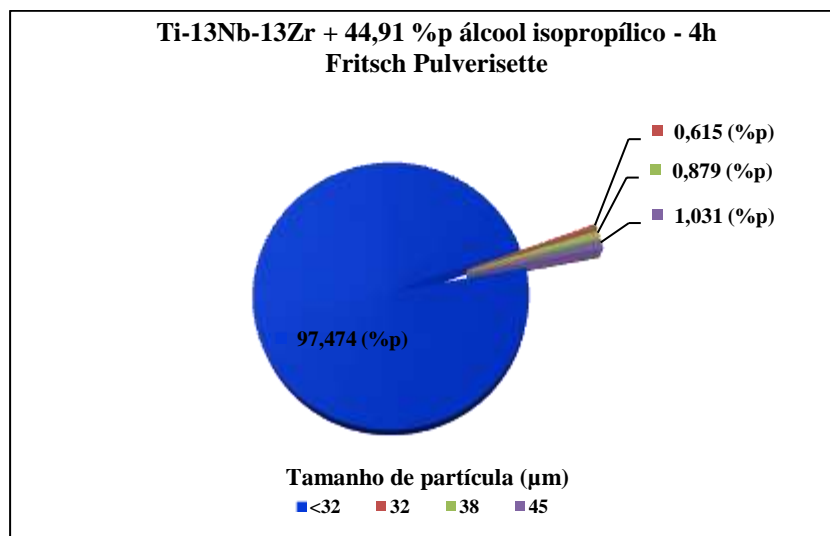
Depois de se obter o pó na condição moído com álcool, este e o pó controle foram prensados na matriz ilustrada na Figura 21 e utilizando-se a prensa hidráulica da marca Marconi e modelo MA 098/C, do DEMAR-EEL-USP, ilustrada na Figura 61. A pressão de prensagem utilizada foi de 3 toneladas-força e, como a pressão foi aplicada por ambos os punções, a prensagem foi uniaxial de dupla ação. Sabendo-se que o diâmetro do punção utilizado era de aproximadamente 6 mm, então a área sobre a qual aplicou-se a força de 3tf foi de aproximadamente 28,27 mm^2 , ou 0,00002827 m^2 . Considerando que 1N é equivalente a aproximadamente 0,000102 tf, então a força de 3 tf corresponde a 29419,95N. Como a pressão em Pascal é igual à força em Newton dividida pela área em m^2 , então a pressão utilizada foi de aproximadamente 1.040.677.396,53Pa ou aproximadamente 1.040 MPa. Após a etapa de prensagem, as peças possuíam aproximadamente diâmetro final de 6 mm e peso de 0,35g. A altura das peças variou de acordo com a compressibilidade do pó. Posteriormente à obtenção das peças a verde, estas foram sinterizadas em um forno resistivo, em vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar, no patamar de 1000°C por 4h. A Figura 75 (Apêndice D), referente a peças de nióbio sinterizadas, ilustra a forma final comumente encontrada nas peças sinterizadas obtidas no presente trabalho.

As peças sinterizadas foram caracterizadas via difratometria de raios X utilizando-se o difratômetro ilustrado na Figura 16, e via MEV, ilustrado na Figura 15, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados. Os parâmetros utilizados para a análise de difração de raios X foram: radiação cobre $K\alpha$, ângulo inicial de 30°, ângulo final de 90°, ângulo de passo de 0,02°, tempo por passo de 20s, e fenda de um quarto de grau.

Resultados e discussão

A Figura 62 apresenta a distribuição de tamanhos de partículas, após a separação granulométrica por meio de peneiras, do pó moído por 4h em moinho *Fritsch Pulverisette*, depois de completada a moagem e a secagem do mesmo. Uma vez que o “mesh” de uma peneira define o tamanho de abertura dos furos na malha da mesma, ele define o tamanho máximo de partícula que pode passar pela peneira. Portanto, pela Figura 62, é possível concluir que cerca de 97,47% do pó produzido pela moagem com álcool isopropílico possui tamanho de partícula menor que 32 μm .

Figura 62 – Distribuição de tamanhos de grãos do pó moído com álcool por 4h, em moinho *Fritsch Pulverisette*, após classificação granulométrica por meio de jogos de peneira



Fonte: Arquivo pessoal.

Partículas de pó possuem seu ordenamento estrutural abruptamente interrompido em suas superfícies, e assim os átomos superficiais possuem ligações químicas incompletas. Estas ligações incompletas geram um desbalanceamento de carga dando origem à energia superficial. O álcool isopropílico por sua vez possui uma geometria que favorece formação de pólos eletrônicos, que favorecem as ligações de Van der Waals. Desta forma o tamanho de partícula médio menor que 32 μm , observado por meio da Figura 62, deve ter ocorrido, pois o álcool isopropílico provavelmente adsorveu na superfície das partículas, reduzindo a energia superficial das mesmas e a tendência delas se aglomerarem.

Outro fato importante a ser observado é que parte da energia que as esferas transferem para o pó, para fazer com que elas se soldem devido à alta deformação plástica durante o choque, é gasta para remover o álcool da superfície. Assim, a taxa de soldagem a frio entre as partículas deve ter diminuído durante os choques das esferas de moagem, pois o álcool adsorvido na superfície deve ser removido antes das partículas se ligarem umas às outras.

Suryanarayana (2001) observa que parte da energia transferida pelas esferas às partículas de pó gera deformação e formação de discordâncias na estrutura delas, endurecendo o pó. Com o passar do tempo, a grande quantidade de discordâncias torna o pó mais frágil, fazendo com que elas passem a fraturar mais durante o choque entre as esferas. Assim o efeito de fratura das partículas durante os choques das esferas também deve ter sido mais pronunciado e contribuído para que o tamanho médio das partículas fosse menor que 32 μm .

As Figuras 63 (a) e (b) apresentam micrografias obtidas no MEV LEO1450VP, utilizando-se o detector de elétrons secundários, e aumentos de 1000X e 3000X, respectivamente. A partir das Figuras 63 (a) e (b) pode-se observar que as partículas do pó apresentam uma topografia muito irregular e possuem uma forma lamelar, a qual na literatura é conhecida como “flake”. Segundo German (1994), esta superfície mais irregular pode aumentar o atrito entre as partículas e o ferramental de prensagem, e entre elas mesmas. Todos estes fatores podem gerar uma menor compactação e gradientes de densificação na peça a verde, além de formação de pescoços menores entre as partículas durante a prensagem, podendo gerar uma porosidade maior. Também se espera que a compressibilidade deste pó seja menor pois, como já mencionado, a grande quantidade de discordâncias geradas nas partículas torna o pó mais resistente. Assim maior pressão é necessária para deformação dos contatos entre as partículas e formação dos pescoços. Ainda nas Figuras 63 (a) e (b) pode ser observado que há algumas partículas aglomeradas.

A Figura 64 (a) apresenta o difratograma de raios X da amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por 4 horas. Nela observa-se que o difratograma da peça sinterizada na condição controle apresenta picos coincidentes com os picos do titânio α e β , encontrados na literatura com o apoio do programa *Pearson's Crystal Data*. A Figura 64 (b) apresenta o difratograma da amostra na condição moída com álcool, sinterizada a 1000°C por 4 horas. Nela é possível também observar que os picos do difratograma da peça sinterizada na condição “álcool” possuem posição angular coincidente com aquelas

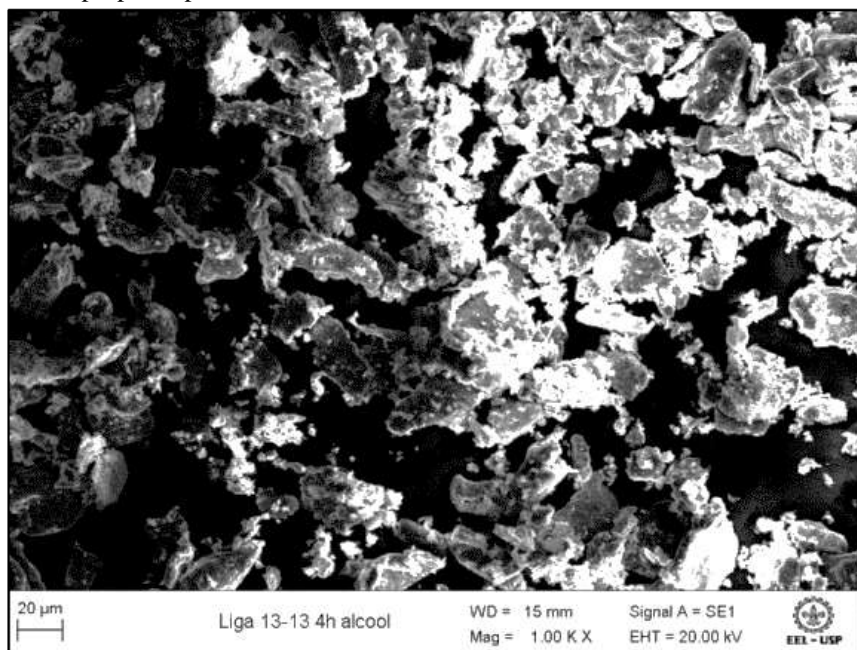
dos picos de titânio α e β , encontrados na literatura com o apoio do programa *Pearson's Crystal Data*. Portanto por meio da análise dos difratogramas das peças na condição controle e na condição “álcool”, só é possível afirmar que podem estar presentes as fases α e β do titânio nas peças sinterizadas, como esperado.

Ainda da análise do difratograma da amostra na condição “álcool”, pode-se inferir que o pó não foi contaminado nem pelo álcool isopropílico, nem pelo material dos jarros e esferas de moagem (carbeto de tungstênio) durante a etapa de moagem, pois após a identificação dos picos das fases α e β do titânio, não foram observados picos sem identificação. Além do mais, não observou-se coincidência entre as posições angulares dos picos da peça sinterizada com os picos do carbeto de tungstênio, material das esferas e jarro de moagem, e do carbeto de titânio, que poderia ser formado dos resíduos da decomposição do álcool, obtidos por meio das fichas JCPDS de ambos os compostos.

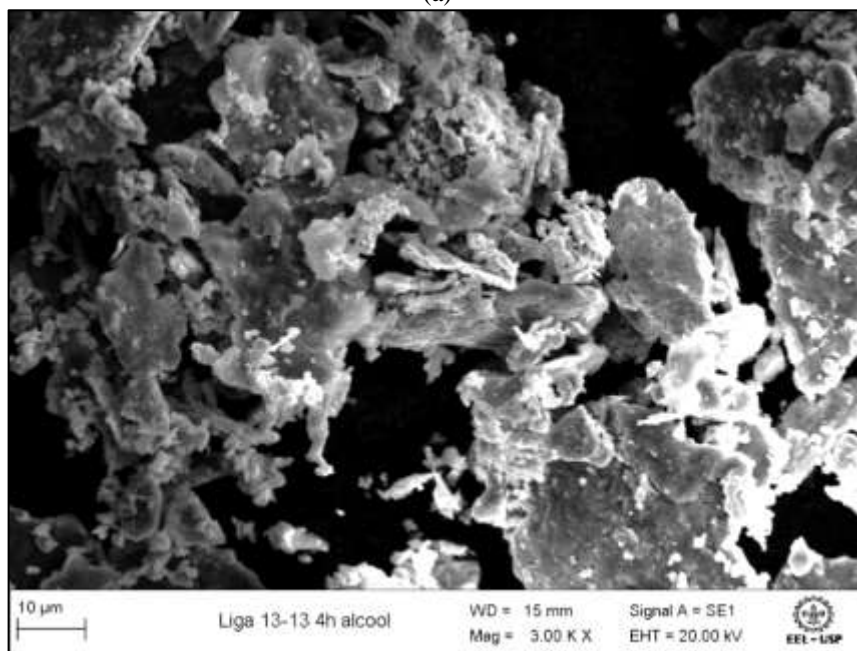
As Figuras 65 (a) e (b) apresentam micrografias obtidas no MEV LEO1450VP com detector de elétrons retroespalhados e aumento de 1000X. Como discutido anteriormente quanto à geração de micrografias usando elétrons retroespalhados, as áreas mais claras nas micrografias correspondem a áreas ricas em elementos de maior peso atômico. Dessa forma, dentre os elementos misturados que compõem a liga Ti-13Nb-13Zr, o nióbio é o que possui maior peso atômico, seguido pelo zircônio e titânio, em ordem decrescente de número atômico. Como o nióbio é um elemento estabilizador da fase β do titânio, espera-se que esta fase possua maior concentração de átomos de nióbio. Dessa maneira, a fase matriz mais clara nas Figuras 65 (a) e (b) correspondem à fase β do titânio, e a fase mais escura, na forma de lamelas, corresponde à fase α do titânio.

Como abordado no item 5.3, Polmear (2005) explica que quando uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$, com diagrama de fases do tipo do tipo β -isomorfo, como parece ser o caso da liga Ti-13Nb-13Zr analisando-se Figura 6, é resfriada lentamente a partir do campo β , a fase α se precipita na matriz de fase β num padrão que ele denomina de Widmanstätten. Assim sabendo-se que as amostras foram resfriadas ao forno a partir de 1000°C, dentro do campo β , e observando-se as micrografias nas Figuras 65 (a) e (b), supõe-se que a fase matriz seria a fase β do Ti, e a fase α do Ti corresponderia à fase precipitada na fase matriz de Ti- β . Isso reforça a hipótese de que as áreas claras nas Figuras 65 (a) e (b) correspondem à fase Ti- β , e que as regiões escuras correspondem à fase Ti- α .

Figura 63 – Micrografia obtida em MEV com detector de elétrons secundários, da amostra de pó moído com álcool isopropílico por 4h, em moinho em moinho *Fritsch Pulverisette*.



(a)



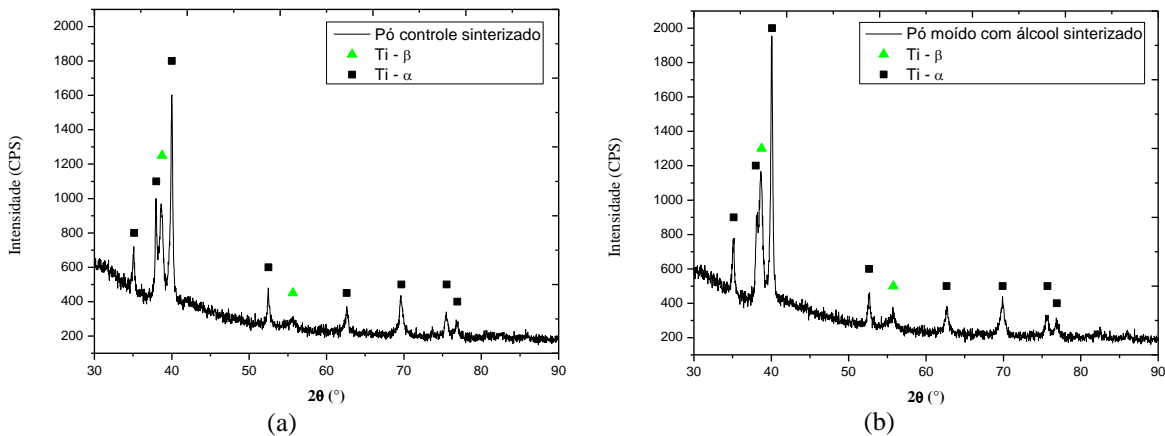
(b)

Fonte: Arquivo pessoal. A figura (a) foi obtida com ampliação de 1000x e a (b) 3000X.

Pode-se observar também pelas Figuras 65 (a) e (b), que a estrutura de Widmanstätten, se formou em algumas áreas, porém em outras a fase α cresceu mais e tal padrão foi perdido. Na Figura 65 (a) isto deve ter ocorrido, pois na amostra controle os pós elementares foram apenas misturados. Como o nióbio tem menor difusão na rede cristalina do titânio, e é o elemento incorporado que estabiliza a fase β , pode ter ocorrido distribuição

não homogênea deste elemento. Desta forma, verifica-se que há regiões em que a fase β foi bem estabilizada, e outras a partir dela em que a fase α foi ficando mais grosseira, a medida que se afasta das regiões em que a fase β se estabilizou bem. Já o crescimento anormal da fase α , observado na Figura 65 (b) referente a amostra obtida a partir do pó moído com álcool, como já abordado no item 5.3, sugere-se que tenha ocorrido devido a moagem de alta energia ter possivelmente aumentado o limite de solubilidade do nióbio na fase β . Desta forma menos nióbio ficou disponível para estabilização da fase β , reduzindo-se a fração volumétrica desta fase na microestrutura, resultando em maior crescimento da fase α .

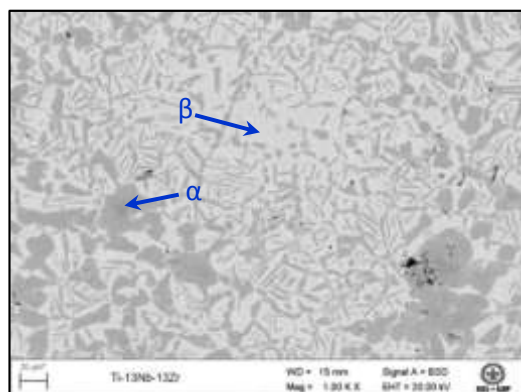
Figura 64 – Difratogramas de raios X dos pós (a) controle e (b) moído com álcool após sinterização no patamar de 1000°C por 4h.



Fonte: Arquivo pessoal.

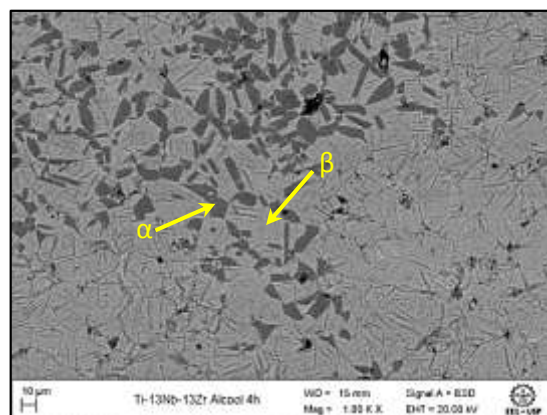
Ainda, analisando-se as Figuras 65 (a) e (b), observa-se que a fase α se apresenta mais grosseira na Figura 65 (a), correspondente à amostra controle, do que na Figura 65 (b), correspondente à amostra moída com álcool. Isso pode ter ocorrido porque na amostra moída com álcool os elementos estão mais homogeneamente distribuídos e a moagem introduziu muitos defeitos na estrutura das partículas. Estes defeitos, além de favorecerem a difusão dos elementos de liga durante a sinterização, geraram um refinamento da microestrutura por constituírem núcleos de crescimento de novos grãos.

Figura 65 – Micrografias das amostras (a) na condição “controle” e (b) na condição “álcool” sinterizadas à 1000°C por 4 horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 1000X.



(a)

Fonte: Arquivo pessoal.



(b)

APÊNDICE C – Avaliação das condições de sinterização

Materiais e Métodos

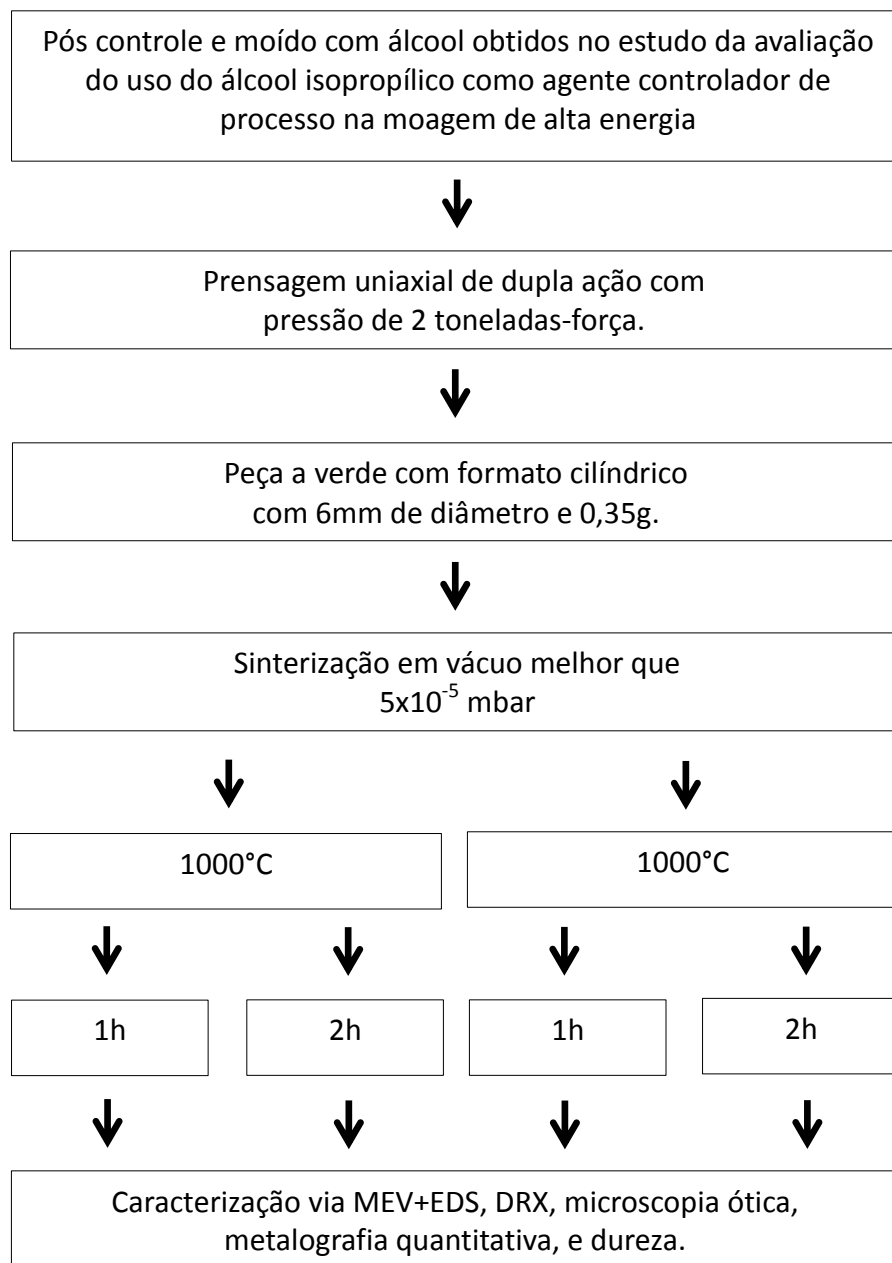
Na metalurgia do pó, após a obtenção do pó, geralmente conforma-se o mesmo gerando uma peça a verde, que é sinterizada para obter-se a peça final. É na etapa de sinterização que as propriedades finais da peça a verde se desenvolvem. Assim durante o estudo da avaliação do uso do álcool isopropílico como agente controlador de processo na moagem de alta energia, identificou-se a necessidade de se estudar as condições de sinterização. A finalidade deste estudo foi verificar quais das condições de sinterização seria a melhor para que se obtivesse a formação da liga de Ti-13Nb-13Zr, com porosidade suficiente para posterior crescimento de osso em seu interior, quando ela estivesse implantada em um organismo vivo.

Henriques et al. (2005) preparou amostras de Ti-13Nb-13Zr, misturando-se pós elementares de titânio, nióbio e zircônio nesta proporção, prensando-se e sinterizando-se as mesmas em várias condições de temperaturas por uma hora. Depois de analisar os resultados, Henriques et al. (2005) observa pelo ensaio de dilatométrica, que a densificação neste sistema começa a ocorrer na temperatura de 800°C. Segundo o autor, esta temperatura está próxima a temperatura de transformação alotrópica da estrutura do titânio α (HC) para a estrutura do titânio β (CCC). Henriques et al. (2005) explica que a difusividade do titânio é maior na fase β do titânio do que na fase α , de tal forma que o autor especula que a difusão mútua entre os elementos dos pós elementares, seja ativada na faixa de temperatura em que o titânio se encontra na fase β . Apesar de Henriques et al. (2005) ter observado que nas temperaturas mais baixas de sinterização, houve a presença de nióbio não reagido, foram estas condições que geraram um material sinterizado com maior porosidade.

Como no presente trabalho objetiva-se obter a liga Ti-13Nb-13Zr com porosidade, tamanho e formato de poros, que sejam interconectos entre si e entre a superfície, decidiu-se estudar a sinterização desta liga nas temperaturas de 1000 °C e 1200°C, com tempo de sinterização de uma e quatro horas. Adicionalmente no presente trabalho decidiu-se utilizar pós elementares misturados na proporção em peso da liga Ti-13Nb-13Zr, como amostras controles pois já se conhece o seu comportamento e elas seriam uma referência para

comparação com as amostras obtidas a partir da mesma mistura de pós, porém moídos com álcool.

Figura 66 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da avaliação das condições de sinterização.



Fonte: Arquivo pessoal.

Desta forma, para este estudo, utilizou-se os pós controle e moído com álcool obtidos no estudo da avaliação do uso do álcool isopropílico como agente controlador de processo na moagem de alta energia. Porém as condições de prensagem e de sinterização utilizados

foram diferentes, como ilustrado na Figura 66, que mostra o fluxograma das atividades desenvolvidas neste estudo. Primeiramente os pós na condição controle e na condição moído com álcool foram prensados, utilizando-se a matriz e punções ilustrados na Figura 21, aplicando-se uma força na direção uniaxial de 2 tf, por meio de ambos os punções. Sabendo-se que o diâmetro do punção utilizado era de aproximadamente 6 mm, então a área sobre a qual aplicou-se a força de 2tf foi de aproximadamente $28,27 \text{ mm}^2$, ou $0,0002827 \text{ m}^2$. Considerando que 1N é equivalente a aproximadamente 0,000102 tf, então a força de 2 tf corresponde a 19613,3N. Como a pressão em Pascal é igual à força em Newton dividida pela área em m^2 , então a pressão utilizada foi de aproximadamente 693.784.931,022 Pa ou 694 MPa. Esta foi a condição de prensagem mínima que permitiu a obtenção de amostras, utilizando-se o pó moído com álcool, sem defeitos e com resistência a verde suficiente para manuseio. Segundo German (1994), prensagens realizadas com menores pressões, geram menor contato entre as partículas, e menor tamanho de pescoços, o que resulta após a etapa de sinterização em maior porosidade, como é o desejado no presente trabalho. Para cada condição de pó utilizada foram geradas quatro peças a verde.

Na etapa de sinterização uma peça a verde do pó na condição controle e outra na condição moído com álcool foram utilizadas para o estudo de quatro condições de sinterização. Por exemplo, uma peça a verde na condição controle e uma na condição moída com álcool foram sinterizadas no patamar de 1000°C por uma hora. Assim uma peça de cada condição foi sinterizada nas seguintes condições: no patamar de 1000°C por uma hora; no patamar de 1000°C por 4 horas; no patamar de 1200°C por uma hora; e no patamar de 1200°C por 4 horas, como mostra o fluxograma da Figura 66.

Após a obtenção dos quatro grupos de amostras, as microestruturas desenvolvidas na etapa de sinterização foram analisadas no MEV (Figura 15), sendo que as composições químicas foram verificadas com um detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), da marca Oxford Instruments e modelo Inca Energy, acoplado ao mesmo microscópio.

Para se analisar as fases presentes nos materiais, foi realizada difratometria de raios X, empregando-se radiação Cu-K α , com ângulo inicial de 30° , ângulo final de 90° , ângulo de passo de $0,02^\circ$, tempo de 20s em cada passo, e fenda de um quarto de grau.

Para avaliar a morfologia e distribuição da porosidade, foram obtidas micrografias em microscópio ótico, sendo que a fração em área de porosidade foi medida com o auxílio do *software ImageJ*. As durezas dos quatro grupos de amostras foram obtidas por meio de medidas de microdureza Vickers, aplicando-se carga de 200 gf por 30s.

Resultados e discussão

A Figura 67 (a) apresenta os difratogramas de raios X das amostras controle e álcool sinterizadas a 1000°C por uma hora. Na Figura 67 (b) estão apresentados os difratogramas das amostras controle e álcool sinterizadas a 1000°C por quatro horas. Já a Figura 67 (c) apresenta os difratogramas das amostras controle e álcool sinterizadas a 1200°C por uma hora. Por fim, na Figura 67 (d) estão apresentados os difratogramas das amostras controle e álcool sinterizadas a 1200°C por quatro horas. Tanto na Figura 67 (a) quanto nas Figuras 67 (b), (c) e (d), as curvas em vermelho representam os difratogramas experimentais das amostras na condição controle e as curvas em preto representam os difratogramas experimentais das amostras na condição álcool.

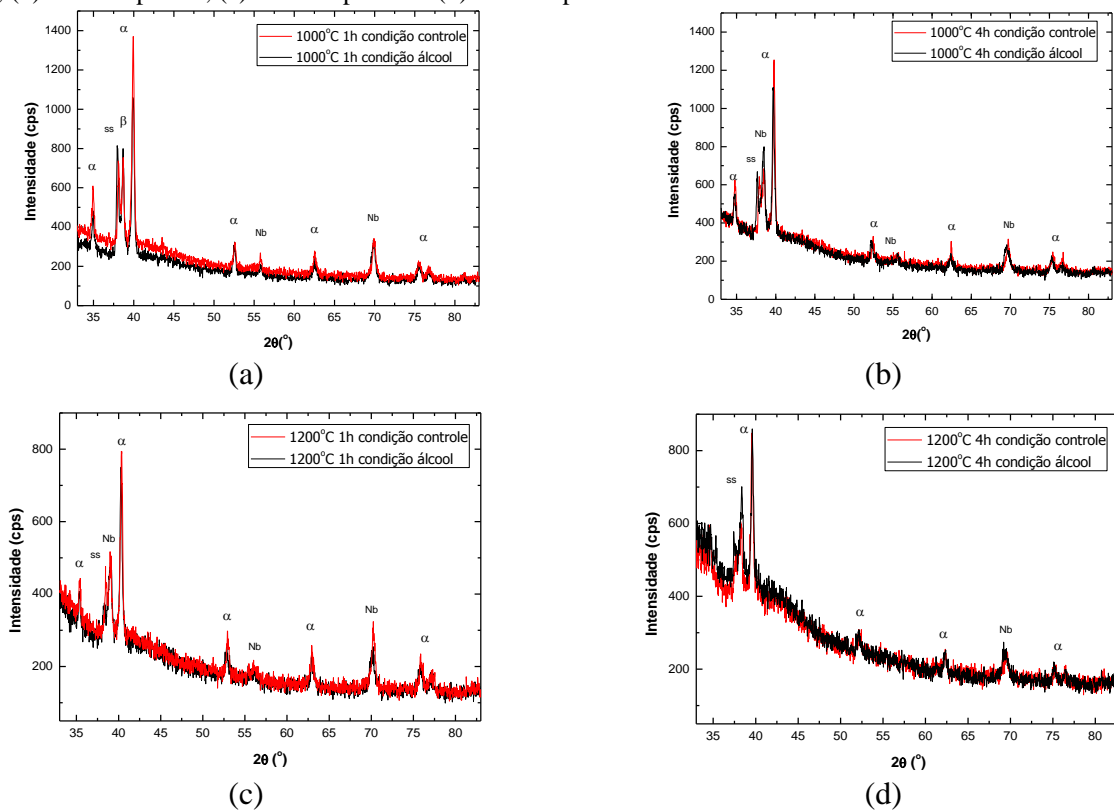
A identificação dos picos dos difratogramas experimentais das Figuras 67 (a), (b), (c) e (d) foi realizada com apoio do programa *PowderCell*. Nele carregou-se os difratogramas experimentais e simulou-se os difratogramas das possíveis fases presentes, de acordo com os dados obtidos no programa *Pearson's Crystal Data*, para verificar quais estruturas estavam presentes na peça sinterizada que geraram o difratograma experimental. Após a identificação dos picos plotou-se os difratogramas com apoio do programa *OriginPro 8.5*, gerando-se as das Figuras 67 (a), (b), (c) e (d).

A partir das Figuras 67 (a), (b), (c) e (d) é possível observar que em todos os difratogramas estão presentes picos referentes ao Ti- α , ao Nb, e a alguma solução sólida do sistema Ti-Nb-Zr não muito bem definida. Nos difratogramas da Figura 67 (a), também observa-se um pico da fase Ti- β . Por meio do diagrama de fases pseudo-binário Ti-Nb para 13% em peso de Zr, mostrado na Figura 6, esperava-se que as fases Ti- α e Ti- β estivessem presentes em todas as amostras. Um fato a ser observado é que houve dificuldade na identificação dos picos de nióbio, observados em todos os difratogramas, pois a posição angular dos picos experimentais em questão coincidiam tanto com a posição teórica do Ti- β quanto do nióbio. Porém, optou-se por identificar os picos como picos de nióbio pois seus picos experimentais eram mais intensos que os do Ti- β . Ainda deve ser observado que esta dificuldade de identificação ocorreu também devido ao fato de o nióbio ser um elemento de liga estabilizador da fase β do titânio, e ao entrar na estrutura do titânio ele deforma a rede cristalina do mesmo. Já os picos de Nb observados nos difratogramas não

eram esperados, principalmente nas amostras na condição álcool, e eles sugerem que ainda possam estar presentes partículas de nióbio não reagidas nas amostras.

Outras soluções sólidas do sistema Ti-Nb-Zr podem estar presentes nos difratogramas das Figuras 67 (a), (b), (c) e (d), devido à diferença de difusividade entre os elementos, o que pode gerar um gradiente de composição a partir de onde estavam as fases elementares antes da sinterização. Deve ser lembrado que as condições de sinterização foram definidas com o intuito de não densificar completamente a peça, o que pode não ter dado energia suficiente para que os elementos presentes reagissem completamente para formar as fases esperadas em condições ideais de resfriamento da liga. Tanto a presença de picos de nióbio não reagido, quanto de outras soluções sólidas do sistema Ti-Nb-Zr, nas amostras na condição álcool sugerem que as condições de moagem para formação de liga por esta técnica ainda não foram suficientemente severas para que houvesse homogeneização na distribuição de elementos.

Figura 67 – Difratogramas das amostras nas condições controle e álcool, sinterizadas a: (a) 1000°C por 1h, (b) 1000°C por 4h, (c) 1200°C por 1h e (d) 1200°C por 4h.



Fonte: Arquivo pessoal.

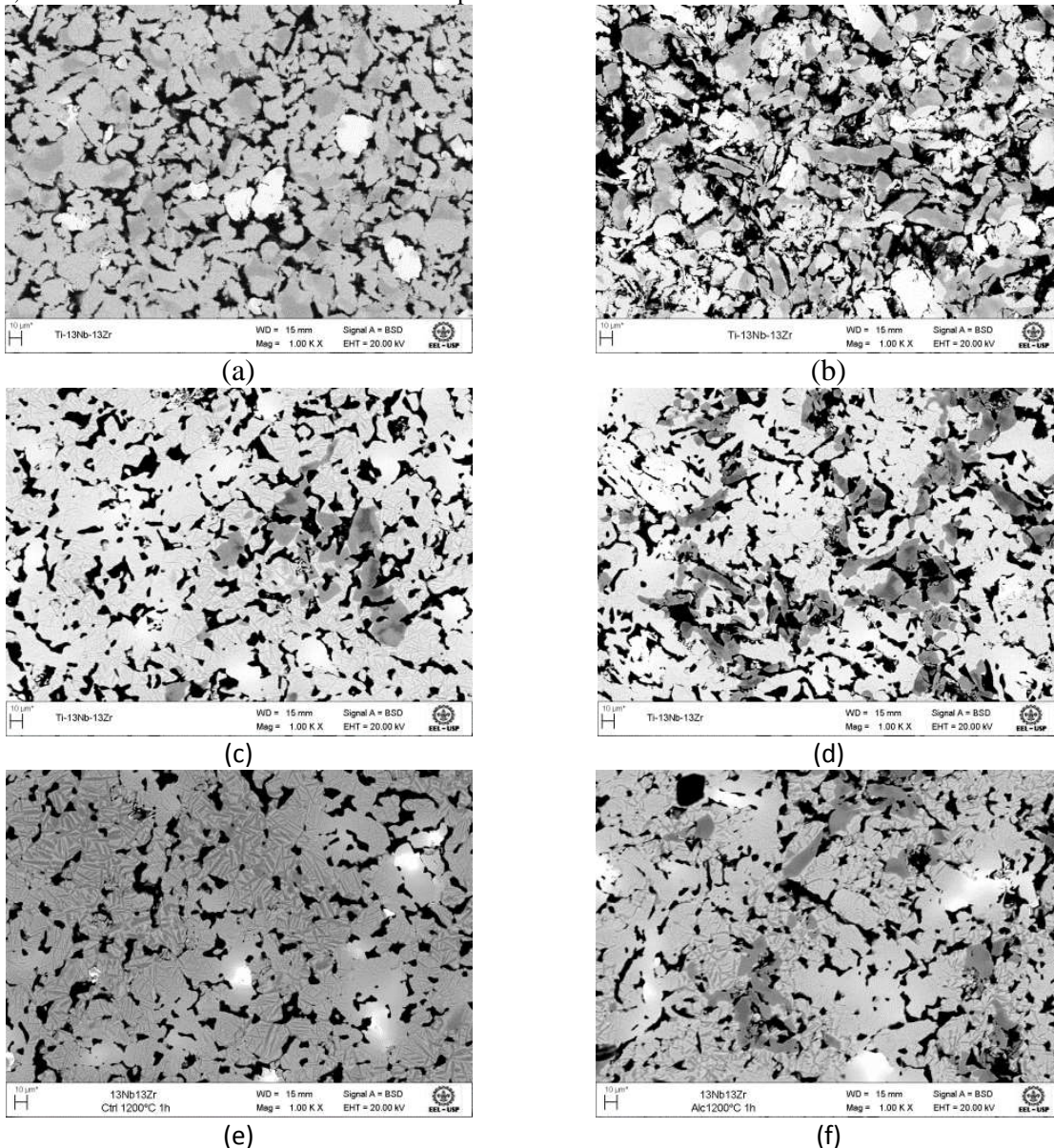
As Figuras 68 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) apresentam micrografias obtidas em MEV utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e ampliação de 1000X. A Figura 68 (a) apresenta a micrografia da amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por uma hora. A Figura 68 (b) apresenta a micrografia da amostra na condição “álcool” sinterizada a 1000°C por uma hora. A Figura 68 (c) apresenta a micrografia da amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por 4 horas. A Figura 68 (d) apresenta a micrografia da amostra na condição “álcool” sinterizada a 1000°C por 4 horas. A Figura 68 (e) apresenta a micrografia da amostra na condição controle sinterizada a 1200°C por uma hora. Por fim, a Figura 68 (f) apresenta a micrografia da amostra na condição “álcool” sinterizada a 1200°C por uma hora.

As Figuras 69 (a) e (b) apresentam micrografias obtidas em MEV utilizando-se detector de elétrons retroespalhados e aumento de 5000X. A Figura 69 (a) apresenta a micrografia da amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por 4 horas. Por sua vez a Figura 69 (b) apresenta a micrografia da amostra na condição “álcool” sinterizada a 1000°C por 4 horas. Nas micrografias das Figura 69 (a) e (b) estão representados detalhes microestruturais presentes em todas as amostras da condição controle e “álcool”.

As Figuras 70 (a), (b), (c) e (d) apresentam micrografias obtidas em MEV utilizando-se o detector de elétrons secundários. As Figuras 70 (a) e (b) foram obtidas com aumento de 1000X, e as Figuras 70 (c) e (d) foram obtidas com ampliação de 3000X. As Figuras 70 (a) e (c) apresentam micrografias da amostra na condição controle sinterizada a 1200°C por 4 horas. Já as Figuras 70 (b) e (d) apresentam as micrografias da amostra na condição “álcool” sinterizada a 1200°C por 4 horas.

Seguindo o raciocínio apresentado no Apêndice B para explicação das micrografias obtidas em MEV com detector de elétrons retroespalhados, as regiões com diferentes tons de cinza presentes nas micrografias das Figuras 68 (a) a (f) e Figuras 69 (a) e (b), correspondem a regiões que espalham diferentemente os elétrons. Assim as regiões mais claras nestas figuras são as que espalham mais elétrons e correspondem a regiões ricas em elementos com maior peso atômico. Como já mencionado, o Nb é o elemento mais pesado dentre os elementos utilizados para obtenção da liga Ti-13Nb-13Zr, seguido pelo Zr e o Ti. Portanto, sugere-se que as regiões mais claras nas Figuras 68 (a) a (f) e nas Figuras 69 (a) e (b) correspondem às regiões ricas em Nb, e por meio da análise por EDS esta hipótese é confirmada. Nesta análise as regiões brancas apresentaram alta concentração de Nb, sendo que em alguns casos a concentração foi de até 90% em peso.

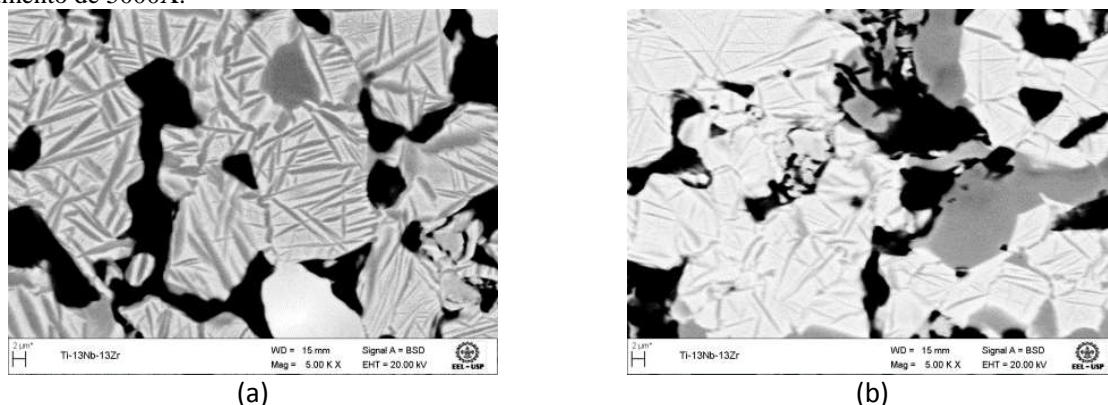
Figura 68 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 1000X.



Fonte: Arquivo pessoal. As micrografias (a), (c) e (e), são referentes as amostras na condição “controle”. As micrografias (b), (d) e (f) são referentes as amostras na condição “álcool”. As amostras das figuras (a) e (b) foram sinterizadas a 1000°C por uma hora, as das figuras (c) e (d) foram sinterizadas a 1000°C por quatro horas, e as das figuras (e) e (f) foram sinterizadas a 1200°C por uma hora.

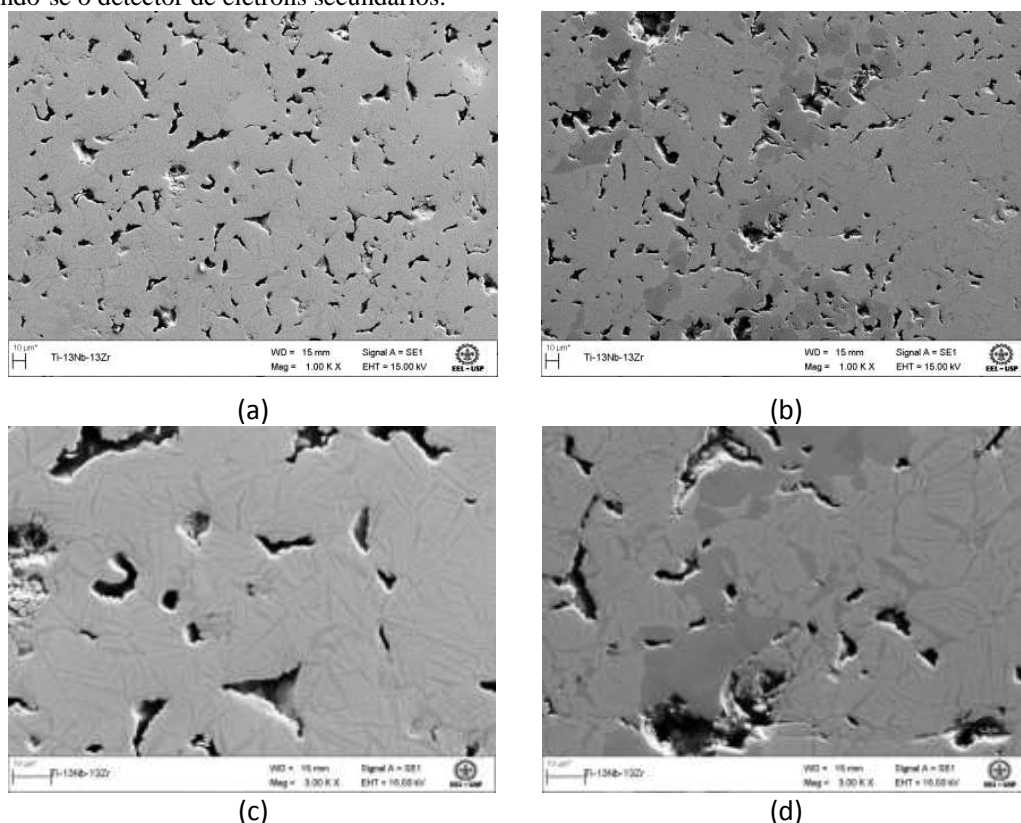
Apesar das Figuras 70 (a), (b), (c) e (d) terem sido obtidas com detector de elétrons secundários, é possível observar nelas a presença de uma fase matriz mais clara e uma fase precipitada na forma de lamelas mais escura. Por comparação com as micrografias obtidas com elétrons retroespalhados e da análise realizada para elas, pode-se inferir que a fase matriz mais clara corresponde à fase β do Ti. Analogamente, a fase precipitada na forma de lamelas mais escura provavelmente corresponde à fase α do Ti.

Figura 69 – Micrografias das amostras (a) na condição “controle” e (b) na condição “álcool” sinterizadas a 1000°C por quatro horas, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados e aumento de 5000X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 70 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool”, obtidas via MEV, utilizando-se o detector de elétrons secundários.



Fonte: Arquivo pessoal. As micrografias (a) e (c) são referentes a amostra na condição “controle”, sinterizada a 1200°C por quatro horas, e foram obtidas com ampliações de 1000X e 3000X, respectivamente. As micrografias (b) e (d) são referentes a amostra na condição “álcool”, sinterizada a 1200°C por quatro horas, e foram obtidas com ampliações de 1000X e 3000X, respectivamente.

Como abordado no item 5.3, Polmear (2005) explica que quando uma liga de titânio do tipo $\alpha + \beta$, com diagrama de fases do tipo do tipo β -isomorfo, como parece ser o caso da

liga Ti-13Nb-13Zr analisando-se Figura 6, é resfriada lentamente a partir do campo β , a fase α se precipita na matriz de fase β num padrão que ele denomina de Widmanstätten. Henriques et al. (2005) observou essa formação em todas amostras sinterizadas por uma hora em temperaturas acima de 1000°C. Analisando-se as microestruturas apresentadas na Figura 69, representativa do grupo de amostras sinterizadas a 1000°C por uma hora, a 1000°C por quatro horas, a 1200°C por uma hora, e na Figura 70, referente às amostras sinterizadas a 1200°C por quatro, observa-se que ocorreu a formação da microestrutura padrão de Widmanstätten esperada. Como todas as amostras do presente estudo foram resfriadas ao forno, assim como as analisadas por Henriques et al. (2005), sugere-se que esta seja a microestrutura obtida ao resfriar-se lentamente a liga Ti-13Nb-13Zr a partir do campo β .

Como já abordado no item 5.3, Henriques et al. (2005) observa que com o aumento da temperatura de sinterização, o nióbio se difunde mais rápido na rede cristalina do titânio, de tal forma que nas amostras sinterizadas a 1500°C por uma hora, o padrão de Widmanstätten encontra-se homogeneamente distribuído por toda a amostra. Observando-se as Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b) verifica-se que as áreas brancas, correspondentes ao Nb não reagido, são reduzidas com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, sendo quase completamente extintas nas condições de maior tempo e temperatura. Este comportamento, está de acordo com o que observou Henriques et al. (2005), e portanto que sujere-se que tenha ocorrido pois as condições de maior tempo e temperatura de sinterização forneceram maior energia para que o Nb se difundisse no Ti, para formar solução sólida.

Ainda por meio da análise das Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b), pode-se observar que quanto maior o tempo e temperatura de sinterização, a fase α do Ti vai se tornando mais refinada e presente em tamanhos menores. Isto ocorre devido ao aumento de energia disponível no sistema para aumentar a difusão dos elementos pelo material, principalmente o Nb, como já mencionado. Consequentemente, como o Nb é um elemento β estabilizador, esta fase se torna mais estável, diminuindo a fração de fase α na microestrutura. German (1994), explica que maior energia disponível para o sistema, acarreta na formação de pescoços maiores e na redução da porosidade. Isto pode ser verificado nas Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b), pela redução das áreas escuras nas micrografias, referentes aos poros nas amostras.

Por fim, ainda pode ser verificado por meio das Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b), que as amostras confeccionadas com o pó moído com álcool

apresentaram melhor distribuição dos elementos, sendo que há menos regiões brancas (Nb não reagido) presentes do que nas amostras confeccionadas a partir do pó controle. Adicionalmente, a fase α apresentou-se mais refinada nas amostras confeccionadas com o pó moído do que nas confeccionadas com o pó controle. Portanto, como esperado, a moagem levou a uma mistura mais homogênea e introduziu defeitos, os quais aumentaram a difusão dos elementos e permitiram maior refinamento da estrutura com o aumento da energia fornecida ao sistema por meio do aquecimento do material. Porém, como ainda foi observado Nb não reagido, sugere-se que as condições de moagem devem ser mais severas para que o Nb reaja com os demais elementos e seja mais homogêneamente distribuído. Estes resultados motivaram o estudo da avaliação da moagem de alta energia em moinho SPEX utilizando-se álcool isopropílico como agente controlador de processo, com o intuito de melhorar a homogeneização na distribuição dos elementos, sem a necessidade de se aumentar o tempo e a temperatura de sinterização.

A Tabela 22 apresenta os resultados dos cálculos de fração em área média de porosidade, realizados com auxílio do programa *ImageJ*, para todas as amostras. A Figura 71 (a) apresenta o comportamento da porosidade das amostras na condição controle e moída com álcool em função do tempo de sinterização a 1000°C e a 1200°C. Por meio da Tabela 22 podemos observar que não há uma diferença estatisticamente significativa entre as amostras na condição controle sinterizadas a 1200°C, entre as amostras na condição álcool sinterizadas a 1200°C, e entre as amostras na condição controle sinterizada a 1000°C por 4h e na condição álcool sinterizada a 1200°C por 1h. Na Tabela 22, pode-se observar ainda que não há uma diferença muito significativa na porosidade das amostras na condição controle, apesar delas apresentarem redução de porosidade com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização. Já nas amostras moídas com álcool, observa-se redução na porosidade com o aumento do tempo e temperatura, o que não ocorre apenas para a amostra sinterizada a 1200°C por 4h. Nesta amostra observa-se que a porosidade aumentou, o que geralmente ocorre quando há um coalescimento dos poros na etapa final da sinterização. Conseqüentemente este comportamento gera aumento no tamanho dos poros e na área dos mesmos, o que no cálculo da fração em área de poros pode resultar num ligeiro aumento da porosidade.

Por meio da análise da Tabela 22 e da Figura 71 (a), observa-se que a porosidade é maior nas amostras confeccionadas com o pó moído com álcool, o que não ocorreu apenas para a amostra na condição álcool sinterizada a 1200°C por uma hora. Suryanarayana

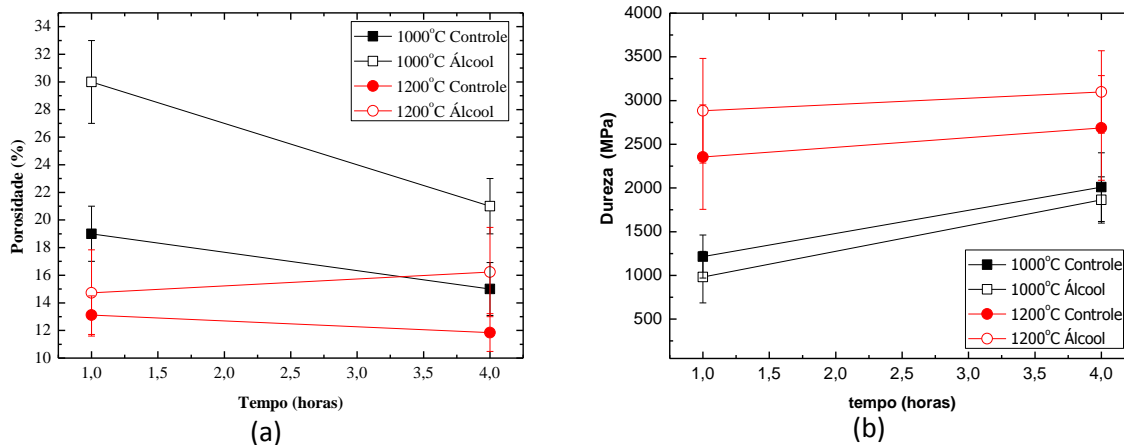
(2001) explica que a moagem introduz muitos defeitos nas partículas, tornando-as mais duras e resistentes. Segundo German (1994), um pó com estas características leva à formação de pescoços menores na etapa de compactação, e a menor densificação durante a etapa de sinterização. Assim sugere-se que a natureza do pó moído com álcool, foi a responsável pela obtenção de maior porosidade, em amostras confeccionadas a partir deste pó.

Tabela 22 – Resultados dos cálculos de fração em área média de porosidade em micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X.

Condição			Porosidade (%Área)	Erro (%Área)
Controle	1000°C	1h	19	2
Álcool	1000°C	1h	30	3
Controle	1000°C	4h	15	2
Álcool	1000°C	4h	21	2
Controle	1200°C	1h	13	2
Álcool	1200°C	1h	15	3
Controle	1200°C	4h	12	2
Álcool	1200°C	4h	16	3

Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 71 – Comportamento (a) da porosidade e (b) da dureza em função do tempo de sinterização, para as amostras na condição controle e na condição moída com álcool, sinterizadas a 1000°C e a 1200°C.



Fonte: Arquivo pessoal.

Ainda por meio da Figura 71 (a), é possível observar que, de maneira geral, quanto maior o tempo e temperatura de sinterização, menor é a porosidade do material, comportamento não observado apenas para as amostras na condição álcool sinterizadas a 1200°C. Nas amostras sinterizadas a 1200°C, como já mencionado o aumento do tempo de sinterização fez com que os poros pequenos se coalescessem para gerar poros maiores. Desta forma o cálculo da fração volumétrica pela técnica utilizada gerou uma porosidade

ligeiramente maior para a amostra sinterizada a 1200°C por quatro horas, do que para amostra sinterizada a 1200°C por uma hora. A redução na porosidade observada por meio da Figura 71 (a), com aumento do tempo e temperatura de sinterização, é um comportamento esperado. Segundo German (1994), este comportamento ocorre pois quanto maior a temperatura e tempo de sinterização, maior é a energia fornecida ao sistema. Devido a essa maior quantidade de energia, os processos difusionais serão favorecidos, o que fará com que os pescoços cresçam mais, e com que a quantidade de poros diminua.

Por meio da análise da Tabela 23 e da Figura 71 (b), podemos observar que, de maneira geral, quanto maior o tempo e temperatura de sinterização, maior foi a dureza do material. Este comportamento era esperado, uma vez que observou-se por meio da Tabela 22 e da Figura 71 (a) que, de maneira geral, a porosidade diminui com o aumento do tempo e temperatura de sinterização. Esta diminuição da porosidade acarreta em aumento de densificação do material e assim, com menor quantidade de vazios, há mais material para resistir a um esforço mecânico. Por isso quanto maior a densificação, maior é a dureza do material.

Tabela 23 – Resultados de dureza Vickers média a 200gf/30s das amostras controle e álcool, sinterizadas a 1000°C e a 1200°C.

Condição			Dureza HV a 200 gf/30s (kgf/mm ²)	Dureza (MPa)	Erro (MPa)
Controle	1000°C	1h	124	1216,03	245,16
Álcool	1000°C	1h	100	980,67	294,19
Controle	1000°C	4h	205	2010,36	392,27
Álcool	1000°C	4h	190	1863,26	264,78
Controle	1200°C	1h	240	2353,59	598,21
Álcool	1200°C	1h	294	2883,16	598,21
Controle	1200°C	4h	274	2687,02	598,21
Álcool	1200°C	4h	316	3098,90	470,72

Fonte: Arquivo pessoal.

Outro fato que deve ser notado é que, por meio da análise das Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b), a fase α do titânio se apresentou mais refinada com o aumento do tempo e temperatura de sinterização, com tamanhos menores e lamelas mais finas. Isto também contribui para o aumento da dureza, pois introduziu-se maior quantidade de contornos de grão, que irão agir como barreiras para o deslocamento das discordâncias. O deslocamento das discordâncias gera rearranjo da estrutura cristalina, resultando macroscopicamente na deformação do material. Assim, se as discordâncias encontram

dificuldade em se locomover, o material irá apresentar uma resistência maior à deformação, e assim a dureza do material aumentará.

Também podemos observar pela Tabela 23 e da Figura 71 (b) que, nas amostras sinterizadas a 1000°C, as amostras na condição controle apresentam maior dureza que as amostras na condição álcool. Este comportamento era esperado pois, de acordo com a análise da Tabela 22 e pela Figura 71 (a), as amostras na condição álcool sinterizadas a 1000°C apresentam maior porosidade que as amostras na condição álcool sinterizadas nesta mesma temperatura. Assim, mesmo que a análise das Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b) tenham mostrado que as amostras na condição álcool apresentam a fase α mais refinada, e então sendo esperado que fossem mais duras, a presença de maior quantidade de poros nas amostras reduziu suas durezas.

Deve-se observar ainda pela Tabela 23 e da Figura 71 (b), que as durezas das amostras na condição álcool sinterizadas a 1200°C são maiores que as durezas das amostras na condição controle sinterizadas nesta mesma temperatura. Apesar da análise da Tabela 22 e da Figura 71 (a) indicar que a porosidade das amostras na condição álcool são maiores que para as amostras na condição controle, estatisticamente a diferença entre elas é pequena. Porém, da análise das Figuras 68 (a) a (f) e das Figuras 70 (a) e (b), observamos que a fase α do Ti está mais homogeneamente distribuída, e presente em menor tamanho nas amostras moídas com álcool, levando a um aumento da dureza deste material. Outra hipótese complementar é que nas amostras moídas com álcool também pode estar presente uma densidade maior de discordâncias, introduzidas pelo processo de moagem. Assim, a presença de precipitados finos da fase α do Ti homogeneamente distribuídos impõe uma barreira à movimentação das discordâncias, o que pode aumentar a dureza do material.

Assim da análise das Tabelas 22 e 23 e das Figuras 68, 69, 70, e 71 pode-se observar que a porosidade tem grande influência na dureza do material, pois quando estão presentes em maior quantidade influenciam mais na dureza do que os fatores microestruturais. Da análise das Tabelas 22 e 23 pode-se observar que, apesar da amostra na condição álcool sinterizada por uma hora a 1000°C possuir a maior porosidade ($30\pm 3\%$ em área), ela apresenta uma dureza de $980,67\pm 294,19$ MPa, próxima à da amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por uma hora, que apresentou uma porosidade de 19 ± 2 % área e dureza de $1216,03\pm 245,16$ MPa. Este mesmo comportamento acontece quando se compara a amostra na condição álcool com a amostra na condição controle, ambas sinterizadas a 1000°C por 4 horas.

Portanto da análise das Tabelas 22 e 23 e das Figuras 68, 68, 70, e 71 observa-se que a moagem do pó foi muito interessante pois, além de se obter melhor homogeneização na distribuição dos elementos, ela gerou refinamento da microestrutura e permitiu que, mesmo com uma porosidade de maneira geral maior, a dureza do material fosse equiparável com a do pó na condição controle.

As Figuras 72 (a) a (f) e as Figuras 73 (a) a (f) referem-se a micrografias das amostras na condição controle e álcool, sinterizadas a 1000°C e a 1200°C, obtidas em microscópio ótico com ampliação de 200X. A Figura 72 (a) é referente à amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por 1h. A Figura 72 (b) é referente à amostra na condição controle sinterizada a 1000°C por 4h. As Figuras 72 (c) e (d) referem-se ao centro e à borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada a 1000°C por 1h. As Figuras 72 (e) e (f) referem-se ao centro e à borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada a 1000°C por 4h. A Figura 73 (a) é referente à amostra na condição controle sinterizada a 1200°C por 1h. A Figura 73 (b) é referente à amostra na condição controle sinterizada a 1200°C por 4h. As Figuras 73 (c) e (d) referem-se ao centro e à borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada a 1200°C por 1h. Por fim as Figuras 73 (e) e (f) referem-se ao centro e à borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada a 1200°C por 4h.

Por meio das Figuras 72 (a) a (f) e das Figuras 73 (a) a (f) é possível observar que os poros nas amostras moídas com álcool têm morfologia mais irregular e aparentemente estão presentes em maior quantidade. Este comportamento deve ter ocorrido porque a moagem, como já mencionado, imprimiu maior deformação ao material, tornando-o mais resistente e menos dúctil, o que acarretou na formação de pescoços menores. Segundo German (1994), devido ao fato das partículas moídas apresentarem o formato irregular de lamelas (*flakes*), espera-se que elas apresentem maior rugosidade, gerando maior atrito entre elas, e entre as partículas e as paredes do ferramental de compactação. Estes efeitos de atrito geram redução na densidade a verde e após sinterização das peças.

As diferenças de atrito mencionadas também acarretam na diferença de densificação das bordas para o centro das peças, como pode ser observado nas Figuras 72 (c) a (f) e nas Figuras 73 (c) a (f). Nestas figuras, referentes a amostras na condição álcool, pode-se observar que a estrutura de poros é diferente no centro e na borda dos materiais, sendo que as bordas aparentemente são mais porosas. Apesar dessa diferença na estrutura de poros do centro e das bordas dos materiais analisados, aparentemente os poros estão

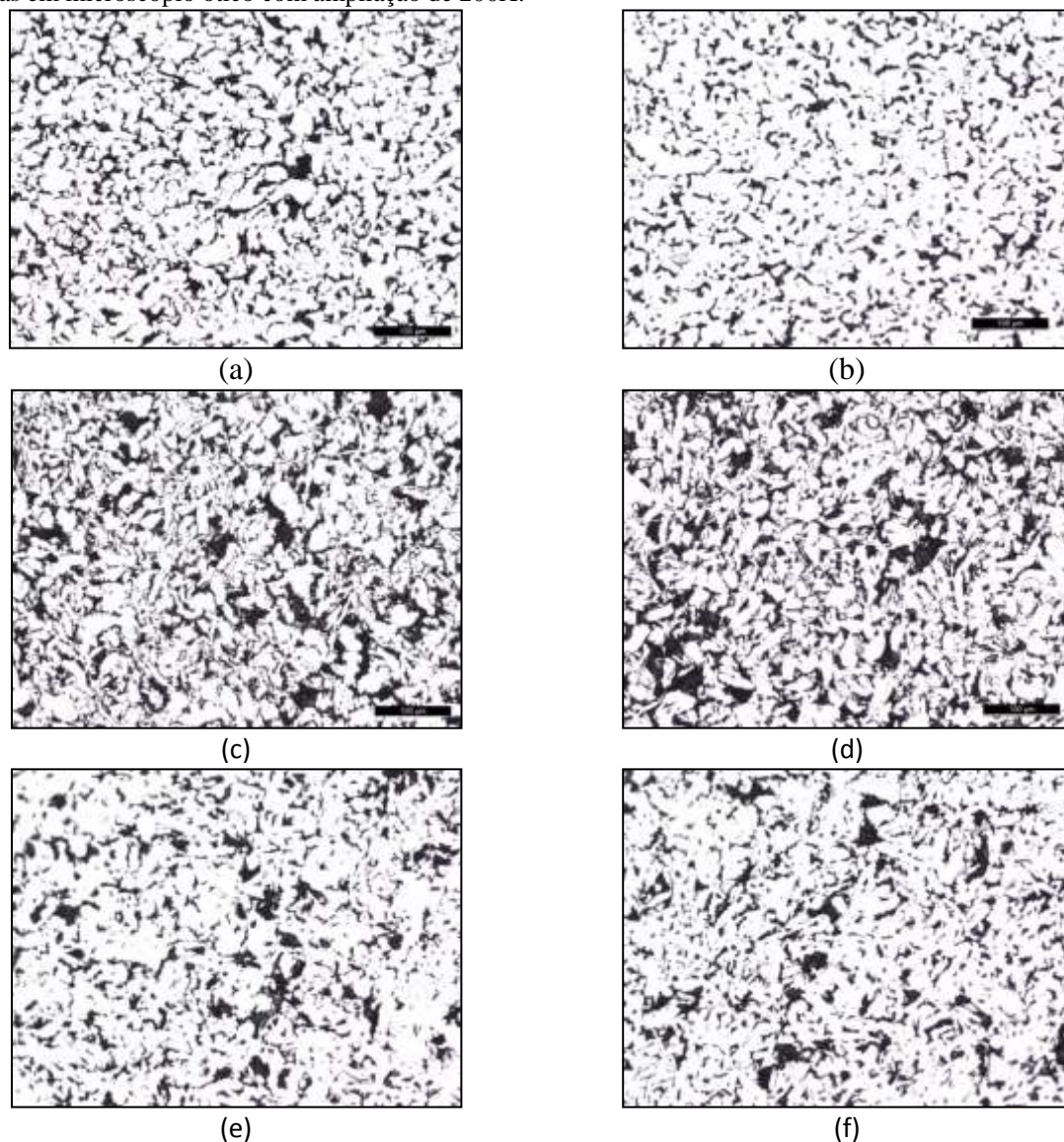
homogeneamente distribuídos nas duas regiões. Observa-se também que há presença de alguns poros maiores nas bordas do que no centro. Comparando-se as Figuras 72 (a) a (f) e as Figuras 73 (a) a (f), observa-se que, com o aumento do tempo e temperatura de sinterização, os poros menores coalesceram para dar origem a poros maiores, formando regiões isentas de poros, rodeadas por áreas ricas em poros. Estas regiões podem ser observadas na Figura 73 (f), referente à amostra moída com álcool e sinterizada a 1200°C por 4h.

É possível observar também das Figuras 72 (a) a (f) que, nas amostras sinterizadas por 4h, os poros possuem aproximadamente o mesmo tamanho e estão melhor distribuídos. Esta configuração dos poros reforça a ideia de que, nestas condições de sinterização, os poros menores coalesceram para dar origem a poros maiores e mais bem distribuídos.

Por meio das Figuras 73 (a) a (f) é possível observar que aparentemente não há uma variação substancial na porosidade com o aumento do tempo de sinterização. Nestas figuras a morfologia dos poros aparenta ser mais suave, apesar de ainda serem irregulares, quando comparados com os poros presentes nas Figuras 72 (a) a (f). Segundo German (1994), o aumento da temperatura, fornece ao sistema mais energia para que os processos difusionais ocorram, favorecendo os processos de transporte de massa. Assim para suavização da superfície, provavelmente os transportes de massa pela superfície ocorreram mais intensamente, fazendo com que os átomos se difundissem da superfície para os pescoços.

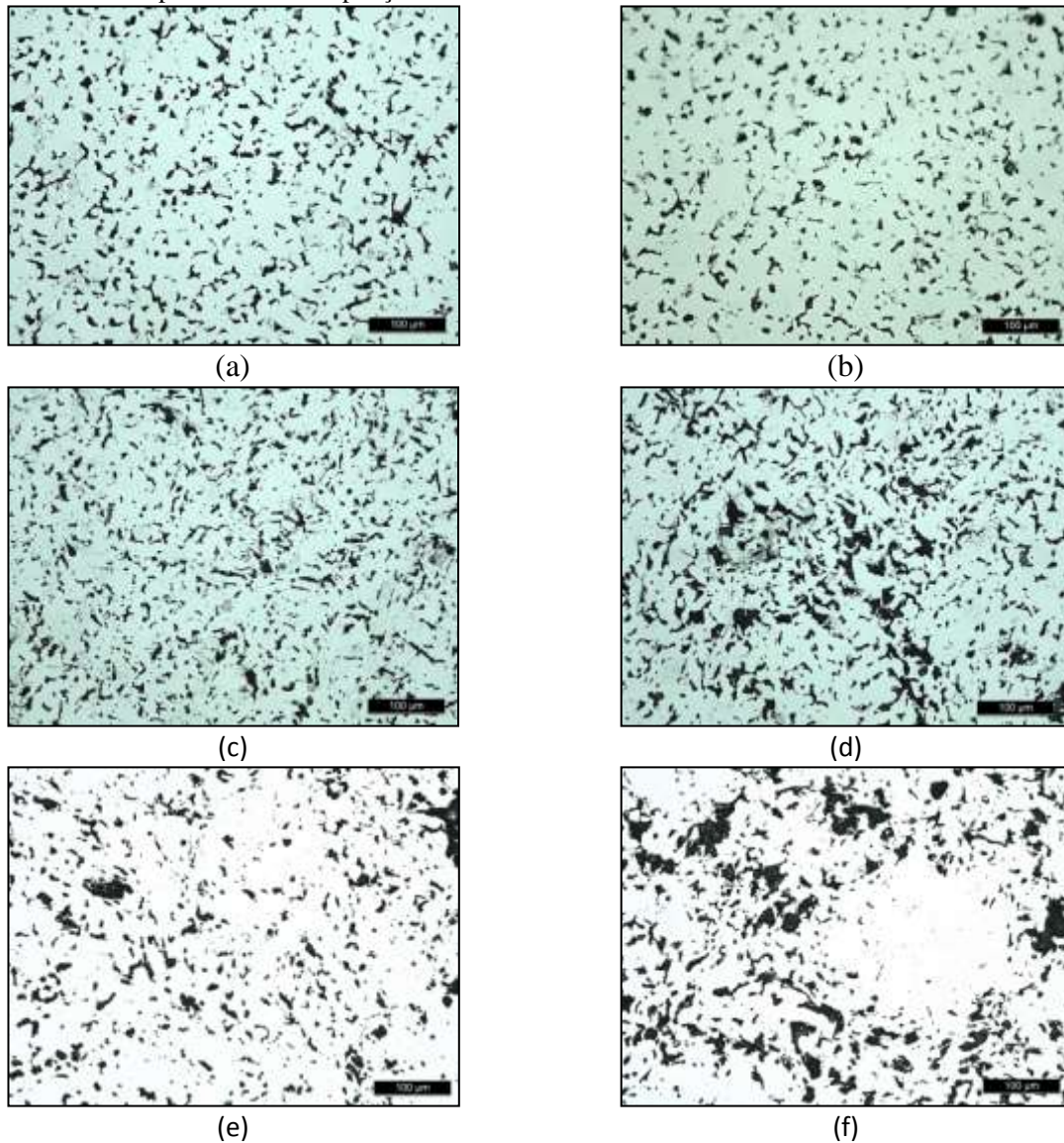
Por meio da análise das Tabelas 22 e 23, e da Figura 68 (a) à Figura 73 (f), é possível observar que, de maneira geral, com o aumento da temperatura e do tempo de sinterização ocorre redução da porosidade e suavização da superfície. Quanto à dureza, esta deve aumentar com o aumento do tempo e da temperatura de sinterização, devido ao aumento dos pescoços, a redução na porosidade, e ao refinamento e à homogeneização na distribuição da fase α do titânio. Apesar destas figuras darem uma ideia da porosidade e sua influência na dureza do material, elas não são capazes de separar poros abertos de poros fechados, e nem de avaliar se estes poros estão interconectados com a superfície do material. Portanto, não é possível saber, por meio destas técnicas, se o aumento na porosidade pode ou não auxiliar no crescimento de células ósseas no interior dos poros, caso eles fossem implantados. Técnicas adicionais de análise e caracterização estão sendo definidas, para verificação do tipo de porosidade existente nas amostras (aberta ou fechada) e suas frações volumétricas.

Figura 72 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas a 1000°C, obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X.



Fonte: Arquivo pessoal. As micrografias (a) e (b), são referentes as amostras na condição “controle” sinterizadas por uma e quatro horas, respectivamente. As micrografias (c), (d), (e) e (f) são referentes as amostras na condição “álcool”. As amostras das figuras (c) e (d) são referentes ao centro e a borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada por uma hora. As figuras (e) e (f) são referentes ao centro e a borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada por quatro horas.

Figura 73 – Micrografias das amostras nas condições “controle” e “álcool” sinterizadas a 1200°C, obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X.



Fonte: Arquivo pessoal. As micrografias (a) e (b), são referentes as amostras na condição “controle” sinterizadas por uma e quatro horas, respectivamente. As micrografias (c), (d), (e) e (f) são referentes as amostras na condição “álcool”. As amostras das figuras (c) e (d) são referentes ao centro e a borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada por uma hora. As figuras (e) e (f) são referentes ao centro e a borda, respectivamente, da amostra na condição álcool sinterizada por quatro horas.

APÊNDICE D – Utilização do naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade

Materiais e Métodos

Na técnica de metalurgia do pó utilizando-se agente espaçante, após a obtenção do pó, as etapas subsequentes são a mistura do pó com o agente espaçante escolhido, prensagem da mistura e por fim a sinterização. O agente espaçante incorporado no pó, após a etapa de mistura, deve ser removido durante ou após a etapa de sinterização.

Alguns agentes espaçantes possuem temperatura de degradação baixa, e podem ser removidos em uma temperatura abaixo da temperatura de sinterização. Outros são removidos após a etapa de sinterização por meio de solventes adequados. Neste trabalho decidiu-se utilizar o naftaleno, pois ele possui baixo ponto de ebulição (218°C), e conseqüentemente pode ser removido ainda durante a etapa de sinterização.

O naftaleno utilizado para teste como agente espaçante foi fornecido pela Merck S/A Brasil, e o número CAS do produto é 91-20-3. O naftaleno foi fornecido na forma de pó, e foi manuseado de acordo com especificações técnicas de segurança enviadas pelo fabricante.

Como o tamanho de poro ótimo estimado na literatura, para que haja interconectividade entre eles, se encontra entre 100µm e 500µm, decidiu-se realizar uma separação granulométrica no pó de naftaleno recebido. Esta separação granulométrica foi realizada para manter o tamanho de partícula nesta faixa de tamanho de poro desejado. Nesta etapa, fez-se passar uma quantidade de pó de naftaleno primeiro pela peneira de 35 mesh, e depois pela peneira de 45 mesh. As peneiras de 35 e 45 mesh permitem que passem por seus furos apenas partículas com tamanho menor que 500 µm e 355 µm, respectivamente. Assim, as partículas que ficaram retidas na peneira de 45 mesh tinham tamanho médio entre 355 µm e 500 µm, e foram utilizadas para mistura com o pó. Esta separação granulométrica foi realizada esperando-se que após a degradação do naftaleno, o mesmo deixasse poros do mesmo tamanho de suas partículas no sinterizado.

Na Figura 74 está ilustrado um fluxograma das atividades realizadas no estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante. Após a separação granulométrica, foi realizada a mistura do pó de naftaleno com pó de nióbio. A princípio decidiu-se trabalhar

com nióbio, pois era o reagente disponível em maior quantidade. Assim, se ocorressem problemas experimentais que causassem a perda do pó, não haveria desperdício dos reagentes disponíveis em menor quantidade e de mais difícil obtenção.

Para saber a quantidade correta de pó de nióbio e de pó de naftaleno a ser pesada, primeiramente estimou-se o volume total do sinterizado caso se utilizasse 3,5 g (massa de pó geralmente utilizada nas moagens) de nióbio. Para estimar-se o volume total do sinterizado, considerou-se também que a porosidade total do mesmo seria de 50%. A porosidade de 50% foi escolhida, pois é geralmente encontrada em muitos trabalhos na literatura, o que facilitaria a comparação dos resultados a serem obtidos com os da literatura. A densidade teórica do nióbio (d_{Nb}) utilizada foi de 8,58 g/cm³ e a densidade do naftaleno ($d_{C_{10}H_8}$) utilizada, fornecida pelo fabricante, foi de 1,085 g/cm³. Sendo % V_s , a fração volumétrica da fase sólida, e % V_p a fração volumétrica de poros, têm-se:

$$\%V_s + \%V_p = 100\% \quad (45)$$

Supondo que a fração volumétrica da fase sólida seja igual à fração volumétrica do nióbio (% V_{Nb}), portanto igual 50%, então têm-se:

$$\%V_{Nb} = \left[\frac{\left(\frac{m_{Nb}}{d_{Nb}} \right)}{V_T} \right] \times 100 \quad (46)$$

onde m_{Nb} corresponde à massa de nióbio utilizada de 3,5g, e V_T corresponde ao volume total do sinterizado.

Assim considerando-se a fração volumétrica de nióbio e realizando-se as substituições na equação (46), têm-se:

$$V_T = \frac{\left(\frac{m_{Nb}}{d_{Nb}} \right) \times 100}{\%V_{Nb}} \quad (47)$$

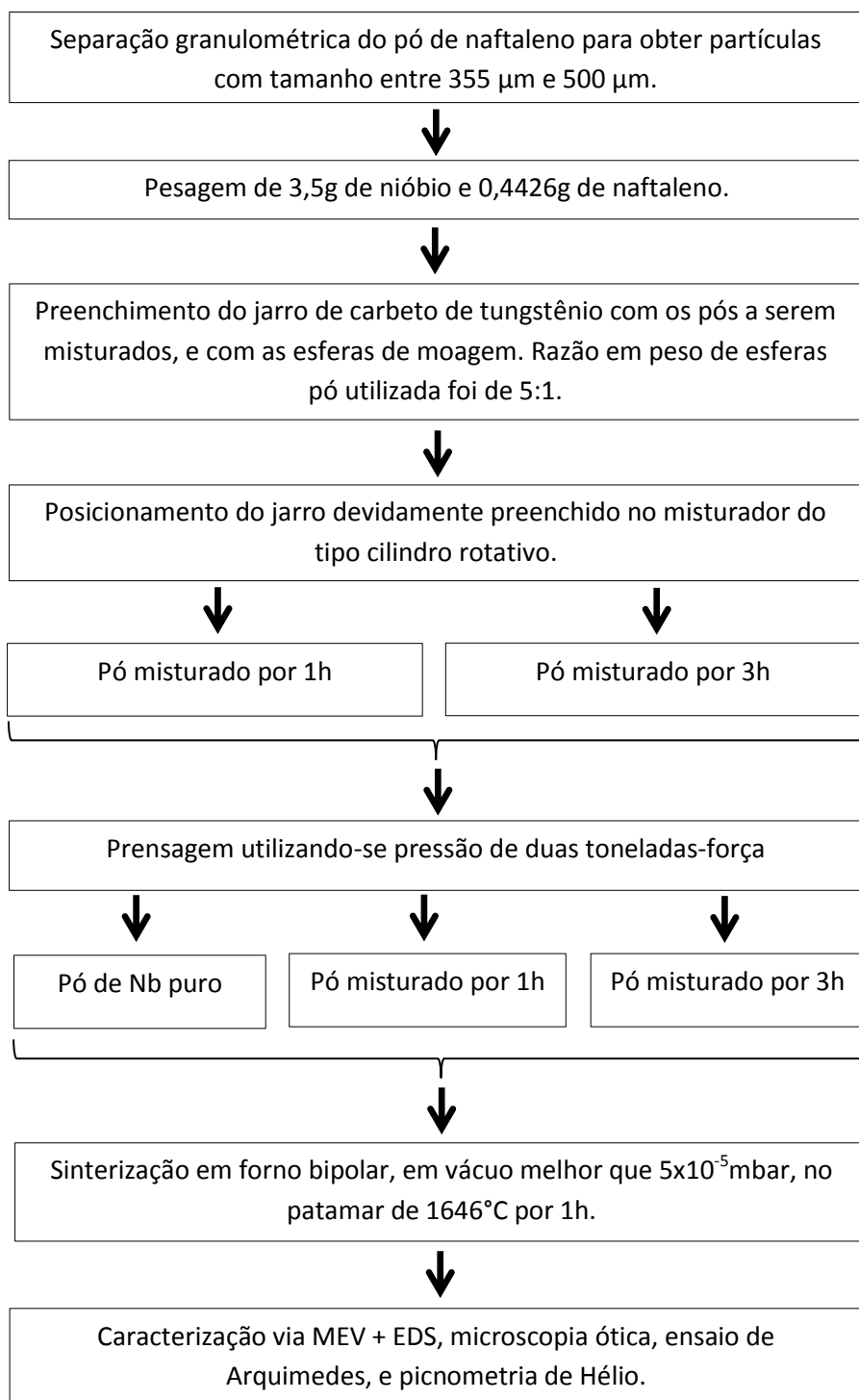
$$V_T = \frac{\left(\frac{3,5}{8,58} \right) \times 100}{50} = 0,8159 \text{ cm}^3 \quad (48)$$

e portanto, obteve-se um volume total do sinterizado estimado de 0,8159 cm³.

Supondo-se que a fração volumétrica do poro seja igual à fração volumétrica de naftaleno (% $V_{C_{10}H_8}$), então a fração volumétrica de naftaleno estimada seria de 50%. Assim a equação (17), que pode ser rearranjada resultando na equação (18), também pode ser utilizada para calcular a massa de naftaleno necessária para mistura com o pó de nióbio. Realizando-se as substituições necessárias têm-se:

$$m_{C_{10}H_8} = \frac{50 \times 0,815885 \times 1,085}{100} = 0,4426 \text{ g} \quad (49)$$

Figura 74 – Fluxograma das atividades realizadas no estudo da utilização do naftaleno como agente espaçante para controle de porosidade.



Fonte: Arquivo pessoal.

Assim a massa de naftaleno calculada foi de 0,4426g. Portanto, para a realização das misturas foi pesado aproximadamente 3,5g de nióbio e 0,4426g de naftaleno. As misturas das massas de nióbio e naftaleno pesadas foram realizadas utilizando-se o mesmo tipo de jarro e esferas de carbeto de tungstênio utilizados nos moinhos SPEX e Fritsch

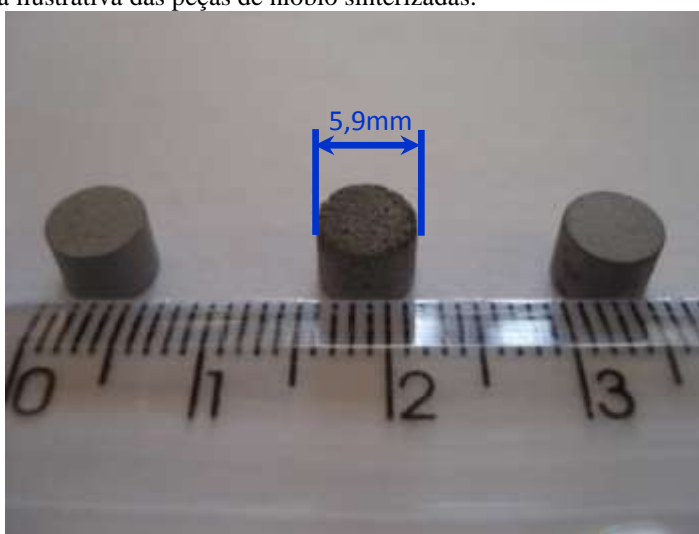
Pulverisette. A proporção em massa de esferas e pó utilizada foi de 5:1, ou seja, a massa de esferas foi cinco vezes maior que a massa de pó a ser misturada. Após carregar-se o jarro com os pós a serem misturados e as esferas, tapou-se o mesmo e o colocou-se num misturador do tipo cilindro rotativo, conforme descrito no item 4.3. Foram realizados dois lotes de mistura, sendo que no primeiro o tempo de mistura foi de uma hora, e no segundo o tempo de mistura foi de três horas.

Depois da etapa de mistura pesou-se em recipientes diferentes aproximadamente 0,6615g de pó de nióbio puro, de pó de nióbio misturado com pó de naftaleno por uma hora, e de pó de nióbio misturado com pó de naftaleno por três horas. Depois, um pó de cada vez foi alimentado na matriz apresentada na Figura 21, com o punção inferior previamente em sua posição. Depois de alimentado o pó, colocou-se o punção superior e realizou-se a prensagem do pó na prensa hidráulica da marca Marconi e modelo MA 098/C, no DEMAR-EEL-USP. Após esta etapa obteve-se três peças a verde de formato cilíndrico. A pressão de prensagem utilizada foi de 2 tf, com tempo de aplicação de 25s. Sabendo-se que o diâmetro do punção utilizado era de aproximadamente 6 mm, então a área sobre a qual aplicou-se a força de 2tf foi de aproximadamente $28,27 \text{ mm}^2$, ou $0,0002827 \text{ m}^2$. Considerando que 1N é equivalente a aproximadamente 0,000102 tf, então a força de 2 tf corresponde a 19613,3N. Como pressão é igual a força em Newton dividida pela área em m^2 , então a pressão utilizada foi de aproximadamente 693.784.931,022 Pa ou 694 MPa. Após a prensagem, descarregou-se lentamente a carga para evitar que a força elástica armazenada nos contatos entre as partículas fosse liberada rapidamente, o que podia levar à descamação da peça a verde ou até mesmo à fratura dela.

As peças a verde foram sinterizadas no forno resistivo bipolar, no DEMAR-EEL-USP. Primeiramente realizou-se vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar no forno. Em seguida aqueceu-se o forno até o patamar de temperatura de aproximadamente 700°C , pois foi a primeira temperatura do forno que se conseguiu ler com o pirômetro. Também foi notado que durante o aquecimento perdeu-se um pouco de vácuo, o que deve ter ocorrido devido à evaporação do naftaleno. Assim permaneceu-se no patamar de aproximadamente 700°C até que o vácuo melhor que 5×10^{-5} mbar se reestabelecesse. Após atingir-se novamente o melhor vácuo, voltou-se a aquecer o forno até o patamar de aproximadamente 1646°C , temperatura que corresponde a dois terços da temperatura de fusão do nióbio, e manteve-se neste patamar por uma hora. Realizou-se resfriamento ao forno, após desligamento do mesmo. A Figura 75 mostra as peças sinterizadas obtidas.

Após a sinterização mediou-se o diâmetro, a altura e a massa das peças sinterizadas. Com estes dados calculou-se o volume do sinterizado, a densidade do sinterizado (ρ), a fração volumétrica de fase sólida no sinterizado (V_s), e a fração volumétrica de porosidade no sinterizado (V_p). O cálculo da fração volumétrica da fase sólida (V_s) foi feito utilizando-se a equação (24), onde ρ_T é a densidade teórica do material, do qual é feito o sinterizado, caso este atingisse 100% de densificação. No caso a densidade teórica utilizada foi a do nióbio (8,58 g/cm³). Já a fração volumétrica de porosidade no sinterizado foi calculada utilizando-se a equação (25).

Figura 75 – Figura ilustrativa das peças de nióbio sinterizadas.



Fonte: Arquivo pessoal. A peça sinterizada da esquerda foi obtida a partir do pó de nióbio puro, no centro a partir do pó de nióbio misturado com naftaleno por uma hora, e a da direita do pó de nióbio misturado com naftaleno por três horas.

As peças obtidas foram caracterizadas via difratometria de raios X, teste de Arquimedes, picnometria de hélio, microscopia ótica e MEV. A difratometria de raios X foi realizada no difratômetro Empryean da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP, para verificar as estruturas cristalinas presentes neles. Os parâmetros utilizados para esta análise foram: radiação cobre $K\alpha$, ângulo inicial de 10°, ângulo final de 90°, ângulo de passo de 0,01°, tempo por passo de 80s, e fenda de um quarto de grau.

O teste de Arquimedes foi realizado em uma peça sinterizada obtida por vez, seguindo-se todos os passos descritos no item 4.3. Dos resultados calculou-se o volume da peça sinterizada (V) pela equação (26), o volume dos poros abertos (v_{pa}) pela equação (27), o volume fechado (v_f) pela equação (28), a porosidade aparente (P) pela equação

(29), a densidade aparente (T) pela equação (30), a densidade do sinterizado (d_s) pela equação (31), a fração volumétrica da fase sólida (V_s) pela equação (32), a fração volumétrica de porosidade (V_p) pela equação (33) e a fração volumétrica de poros fechados (V_{pf}) pela equação (34).

Já a picnometria de hélio foi realizada no picnômetro de hélio da marca Quantachrome instruments, modelo Ultrapyc 1200e V4.02, do Departamento de Materiais, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, campus de Guaratinguetá. Para realização desta análise primeiramente foi necessário realizar-se a calibração do equipamento. Para isto foi utilizada uma esfera de volume conhecido, a qual foi fornecida juntamente com o equipamento. Primeiramente abriu-se o gás e manteve-se uma pressão constante de 17 psig. Esta pressão depende da pressão que será utilizada na análise, portanto a calibração deve ser realizada com a pressão que será utilizada na análise, caso contrário haverá erros de análise. Em seguida colocou-se o porta-amostra que seria utilizado para análise no equipamento e fechou-se a câmara de amostras.

No menu do equipamento, selecionou-se a opção 2, *CALIBRATE*, na janela seguinte a opção 1, *VADDED*, e na última janela a opção 2, *SMALL*, pois utilizou-se o menor volume de referência. Após estes comandos a mensagem *Vadded Size Cal* apareceu, e então colocou-se o volume do porta-amostra escolhido para análise. O volume colocado do porta-amostra é o da última calibração ou o informado pelo fabricante, sendo importante lembrar que este ainda será calibrado após a calibração do *Vadded*. Este volume é utilizado pois para calibrar o volume adicionado ou de referência, *Vadded*, considera-se que o volume do porta-amostra e o volume da esfera são conhecidos. Por fim apertou-se a opção *Enter*. Após a calibração do volume adicionado ou de referência a mensagem *Start Sphere Run Press Enter to start* apareceu no display. Assim, colocou-se a esfera de volume conhecido no porta-amostra e pressionou-se *Enter*. Após o término da calibração, a mensagem *Vadded completed* foi mostrada no *display*. Após terminada a análise apertou-se o botão *Clear*, para retornar ao menu inicial.

Depois de calibrado o volume de adição ou de referência (as duas terminologias são as encontradas na literatura e nos equipamentos) inicializou-se a calibração do volume do porta-amostra a ser utilizado. A calibração do porta-amostra deve ser realizada toda vez que se realizar a análise pela primeira vez no dia ou toda vez que se trocar o porta-amostra. A calibração do volume de referência ou do volume adicionado, deve ser realizada toda vez que se for realizar a primeira análise no dia ou que se alterar o volume de adição. Para

calibração do volume do porta-amostra ou do *VCELL*, como indicado no equipamento, primeiramente no menu principal seleciona-se a opção 2, *CALIBRATE*. Na janela seguinte selecionou-se a opção 2, *VCELL*, aparecendo a mensagem *Choose Cell Size*, e então selecionou-se a opção *SMALL*, pois o porta-amostra que se utilizou para análise foi o pequeno. Em seguida foi apresentada a mensagem *Enter Cal. Volume*, e então colocou-se o volume da esfera de calibração informado pelo fabricante, e apertou-se a tecla *Enter*. Na opção *Multiple Run Mode*, escolheu-se quantas corridas seriam feitas, que no presente trabalho foram 10. Assim colocou-se 10 na opção *Enter Max Run* e apertou-se *Enter*. Nessa opção também escolheu-se o desvio em *Enter Run Deviation*, informando-se o valor 0,005. Em seguida, após aparecer várias mensagens com opções de salvamento, a mensagem *Vc calibration Press Enter to Start apareceu*, e então apertou-se a tecla *Enter* e iniciou-se a calibração. Após o término da calibração, retornou-se ao menu inicial pressionando-se a tecla *clear*.

Após o término da calibração do volume do porta-amostra, realizou-se a verificação da calibração, fazendo-se uma análise, utilizando-se a esfera de calibração como amostra. Os dados de massa, volume e densidade da esfera são fornecidos pelo fabricante, mas caso eles não estejam disponíveis, pode-se medir o diâmetro da esfera, e assim calcular-se o volume. Depois pode-se medir a massa em uma balança e por fim pode-se calcular a densidade da esfera em questão. Porém deve-se notar que a obtenção dos dados da esfera por este método não é indicado, pois carrega muitos erros instrumentais. O correto é que o fabricante informe os dados necessários pois, além de fabricar o equipamento, ele possui infraestrutura para validação do volume da esfera. Desta forma a calibração terá maior confiabilidade.

Para a verificação, primeiramente selecionou-se a opção 1, *RUN*, e depois a opção 2, *SAMPLE PARAMETERS*. Colocou-se então o peso da esfera e apertou-se *Enter*. Em seguida na opção *Enter Sample ID*, colocou-se o nome da amostra desejado, como por exemplo *CAL*, por se tratar de uma calibração. No menu *Run Menu*, selecionou-se a opção 3, *START*. Ao final da análise, apertou-se o botão *VER* para ver o resultado no display do equipamento. O resultado da análise deve estar próximo à densidade da esfera informada pelo fabricante, com erro de no máximo 0,0005, caso contrário a calibração deve ser refeita até o erro estar dentro desta faixa.

Após a devida calibração do equipamento, as amostras foram pesadas e então realizou-se a medição delas uma a uma. Para a medição, colocou-se a amostra no porta-

amostra e selecionou-se a opção *Run*. Em seguida em *Run Menu*, selecionou-se a opção 2, *Sample Parameters*. Então colocou-se a massa da amostra a ser analisada, previamente pesada em uma balança analítica, em *Enter Weight*, depois apertou-se *Enter*. Em seguida em *Enter Sample Id*, colocou-se a identificação da amostra e apertou-se *Enter*. Depois em *Run Menu*, selecionou-se a opção 3, *START*, e inicializou-se a medição. Os resultados da análise foram salvos em arquivos de formato txt e PDF em um *pendrive* colocado no equipamento.

Os parâmetros utilizados no equipamento foram os mesmos apresentados no item 4.3, alterando-se apenas a temperatura de análise que foi de 25,6 °C. Como resultado obteve-se dez medidas de volume e densidade por peça sinterizada analisada. O volume encontrado por esta técnica é referente ao volume fechado do sinterizado (V_f), ou seja, ao volume da fase sólida mais o volume de poros fechados. Assim a densidade obtida foi a densidade aparente (T). Portanto realizou-se uma média das dez medidas e encontrou-se o volume fechado médio e a densidade aparente média para cada peça, que foram utilizados nos cálculos. Portanto dos resultados da picnometria de hélio, calculou-se o volume de poros abertos (v_{pa}) pela equação (35), a fração volumétrica da fase sólida no volume fechado (V_{sf}) pela equação (36), o volume da fase sólida no sinterizado (v_s) pela equação (37), a fração volumétrica de poros no volume fechado (V_{pff}) pela equação (38), o volume de poros fechados (v_{pff}) pela equação (39), a fração volumétrica da fase sólida no sinterizado (V_s) pela equação (40), a fração volumétrica de poros fechados (V_{pff}) pela equação (41), a fração volumétrica dos poros abertos (V_{pa}) por meio da equação (42), a fração volumétrica da porosidade (V_p) pela equação (43), e a densidade do sinterizado (ρ) pela equação (44).

Para as análises microscópicas, primeiramente embutiu-se as amostras com resina acrílica VersoCit-2Kit, seguindo-se as instruções do fabricante, que possui cura a frio e foi fornecida pela Struers. As amostras foram embutidas de forma que após as etapas de lixamento, a seção longitudinal fosse revelada. As amostras foram lixadas com lixa de 400 grana até chegar-se aproximadamente no meio da seção longitudinal da amostra. Em seguida foram lixadas nas lixas de 800 grana e 1000 grana, para posteriormente serem polidas com solução de sílica OPU. Desta forma a superfície ficou devidamente preparada para que se pudesse realizar as análises microscópicas.

Após a preparação metalográfica, com o auxílio do microscópio ótico da marca LEICA, modelo LEICA DMIRM, de uma câmara digital acoplada a ele da marca LEICA

modelo LEICA DFC295 e do programa de aquisição de imagens Leica Application Suite V3 (LAS V3.8), retirou-se quinze imagens de áreas da superfície, aleatoriamente escolhidas, de cada amostra e com aumento de 200X. Nas 15 imagens, com auxílio do programa *ImageJ*, calculou-se a fração em área de poros e de fase sólida.

No microscópio eletrônico de varredura HITACHI 3000, foram obtidas imagens para analisar a estrutura dos poros em 3D, e como os poros estavam distribuídos ao longo da seção longitudinal.

Resultados e discussão

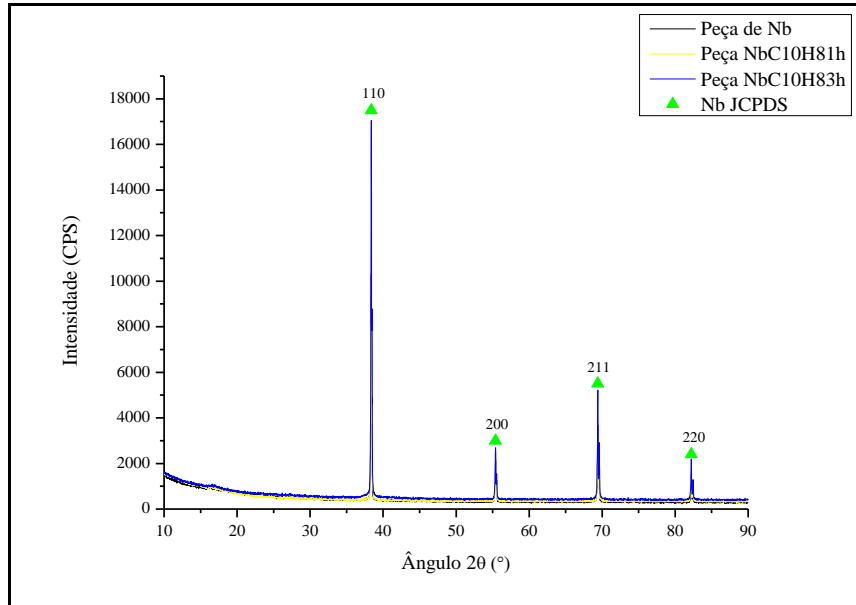
A Figura 76 apresenta os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas obtidas a partir de peças a verde confeccionadas com pó de nióbio puro, pó de nióbio misturado com o pó de naftaleno por uma hora, e pó de nióbio misturado com pó de naftaleno por 3 horas. Doravante o pó de nióbio misturado com o de naftaleno por uma hora será denominado NbC10H81h, e o pó de nióbio misturado com o de naftaleno por três horas será denominado NbC10H83h. Os dois primeiros caracteres no nome das duas amostras são referentes ao símbolo químico do nióbio, para simbolizar que o pó metálico precursor era o de nióbio. Os caracteres C,1,0,H e 8 são referentes à fórmula química do naftaleno ($C_{10}H_8$), e simbolizam que o pó de nióbio foi misturado com o pó de naftaleno. Já os caracteres “1h” e “3h” simbolizam que o pó de nióbio foi misturado com naftaleno por 1 hora e 3 horas, respectivamente.

Na Figura 76, as linhas sólidas representam os dados experimentais das amostras de nióbio puro (linha preta), NbC10H81h (linha amarela) e NbC10H83h (linha azul). Já os demais símbolos nesta figura representam as posições dos picos, obtidas no programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais. A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*, seguindo o procedimento descrito anteriormente, gerando-se a Figura 76.

Por meio da Figura 76 observa-se que os picos experimentais de todas as amostras coincidiram com os picos teóricos do nióbio. Assim, por meio dos resultados da análise de difratometria de raios X somente é possível afirmar que a estrutura do nióbio está presente

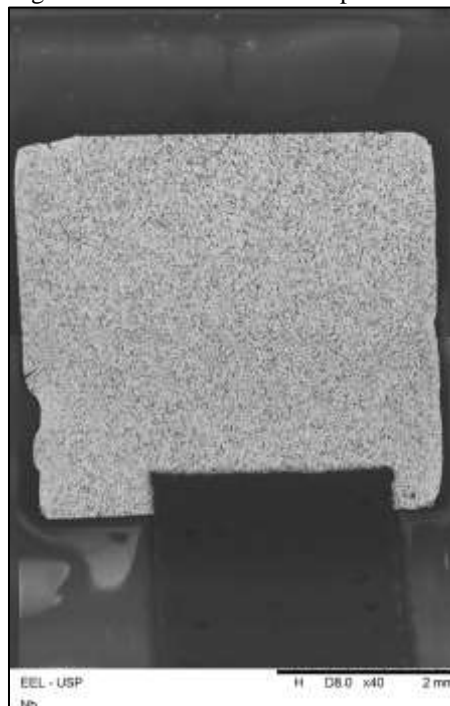
nas peças sinterizadas. Estes resultados já eram esperados, pois incorporou-se o naftaleno com o intuito que ele sofresse decomposição, durante a etapa de sinterização, e não deixasse resíduos no material, o que aparentemente foi realizado com sucesso.

Figura 76 – Difratograma das amostras de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h, sinterizadas a 1646°C por uma hora.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 77 – Montagem de micrografias da amostra de nióbio puro sinterizada, com ampliação de 40X.

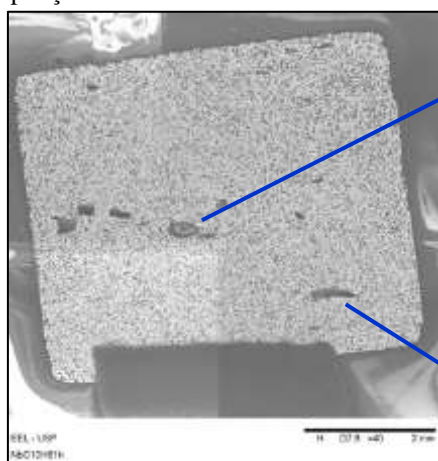


Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 77 apresenta uma montagem realizada com 2 micrografias de áreas diferentes da seção longitudinal da amostra de nióbio puro sinterizada, obtidas no microscópio eletrônico de varredura HITACHI 3000, no modo COMPO e com ampliação de 40X. Esta montagem foi realizada com o intuito de analisar como estão distribuídos os poros ao longo desta secção, verificando-se que os poros estão bem distribuídos e não são encontrados “poros grandes”.

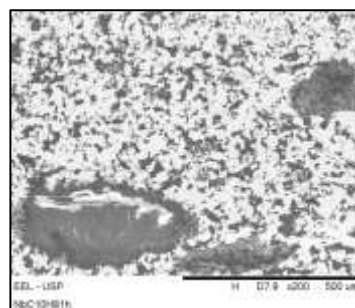
As Figuras 78 a 80, apresentam micrografias da amostra NbC10H81h obtidas no microscópio eletrônico de varredura HITACHI 3000, no modo COMPO. A Figura 78 apresenta uma montagem realizada com 4 micrografias de áreas diferentes da seção longitudinal da amostra, obtidas com ampliação de 40X. Esta montagem foi realizada com o intuito de analisar a distribuição e o tamanho dos poros. As Figuras 79 e 80, apresentam micrografias mostrando detalhes dos poros apresentados na Figura 78, e foram obtidas com ampliação de 200X.

Figura 78 – Montagem de micrografias da amostra NbC10H81h sinterizada, com ampliação de 40X.



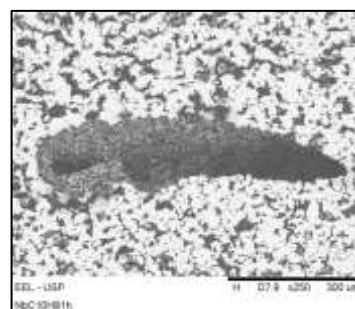
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 79 – Micrografia da amostra NbC10H81h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 80 – Micrografia da amostra NbC10H81h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Por meio da Figura 78 verifica-se que aparentemente os poros estão uniformemente distribuídos pela secção longitudinal, sendo que constata-se a presença de alguns poros grandes. Como não foram encontrados poros com dimensões tão grandes na amostra de nióbio puro, sugere-se que estes poros tenham sido criados por partículas de naftaleno, misturadas com o pó. Outra observação que reforça esta suposição é o fato desses poros apresentarem uma orientação preferencial, além de apresentarem um formato mais próximo do elíptico do que do esférico. Esta disposição pode ter ocorrido, pois, na etapa de compactação, as partículas de naftaleno destes grandes tamanhos e com o formato tendendo ao elíptico, devem ter se rearranjado, de forma que a maior dimensão delas ficasse perpendicular a direção de aplicação da força. Esta disposição espacial provavelmente permitiu que as partículas resistissem mais à pressão de prensagem aplicada. Assim após a etapa de sinterização, quando se decompôs o naftaleno, nos espaços que eles ocupavam ficaram os poros, distribuídos da maneira observada na Figura 78. Por meio das Figuras 79 e 80 observa-se que os poros pequenos apresentam interconexão entre eles, e entre eles e os poros grandes. Verifica-se ainda que os poros grandes apresentam tamanho acima de 100 μm aproximadamente, e formato próximo ao elíptico.

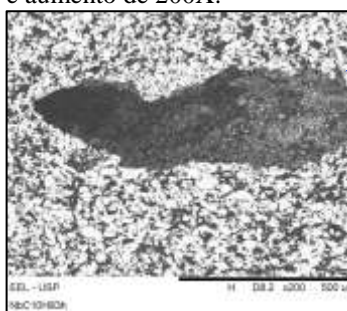
As Figuras 81 a 84 apresentam micrografias da amostra NbC10H83h obtidas no microscópio eletrônico de varredura HITACHI 3000, no modo COMPO. A Figura 81 apresenta uma montagem realizada com 4 micrografias de áreas diferentes da secção longitudinal da amostra, obtidas com ampliação de 40X. Esta montagem foi realizada com o intuito de analisar a distribuição e o tamanho dos poros nesta secção. As Figuras 82, 83 e 84 apresentam micrografias mostrando detalhes dos poros apresentados na Figura 81, e foram obtidas com ampliações de 200X, 300X e 400X, respectivamente.

Analisando-se a Figura 81 verifica-se que estão presentes alguns poros grandes, e que de maneira geral os poros pequenos estão homogeneamente distribuídos ao longo da secção longitudinal. Os poros grandes apresentam uma morfologia próxima à elíptica e aparentemente apresentam uma orientação preferencial.

A orientação preferencial dos poros grandes, observada na Figura 81, deve ter ocorrido pelos mesmos motivos apresentados na análise da secção longitudinal da amostra NbC10H81h. Provavelmente estes poros foram originados por partículas de naftaleno, com tamanhos próximos ao destes poros. Estas partículas devem ter se rearranjado durante a compactação, de forma que a maior dimensão delas ficasse perpendicular a direção de aplicação da pressão. Assim na etapa de sinterização, estas partículas sofreram

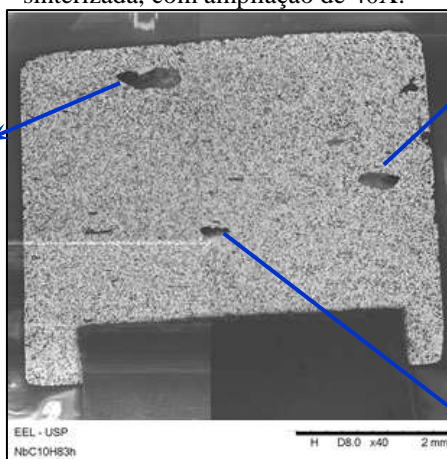
decomposição e deixaram em seu lugar poros, de acordo com sua morfologia e distribuição, como pode ser observado na Figura 81. Ainda nesta figura, pode-se observar que a quantidade de poros grandes é ligeiramente menor do que a quantidade dos mesmos na amostra NbC10H81h (Figura 78). Nas Figuras 82, 83 e 84, pode-se verificar que os poros grandes estão interconectados com os poros pequenos, e que os poros pequenos também possuem interconexão entre eles. Pode-se notar ainda que os poros grandes possuem tamanho acima de 100 μm .

Figura 82 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 200X.



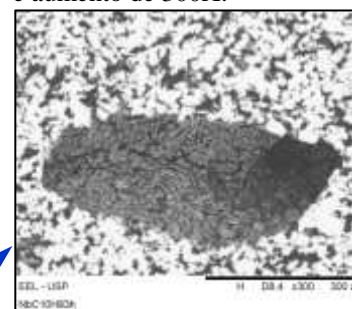
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 81 – Montagem de micrografias da amostra NbC10H83h sinterizada, com ampliação de 40X.



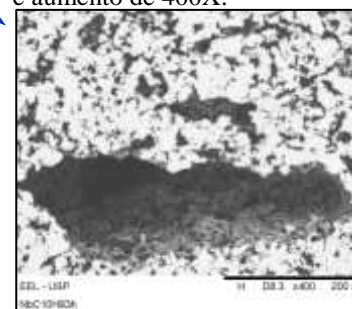
Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 83 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 300X.



Fonte: Arquivo pessoal.

Figura 84 – Micrografia da amostra NbC10H83h, obtida em MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 400X.



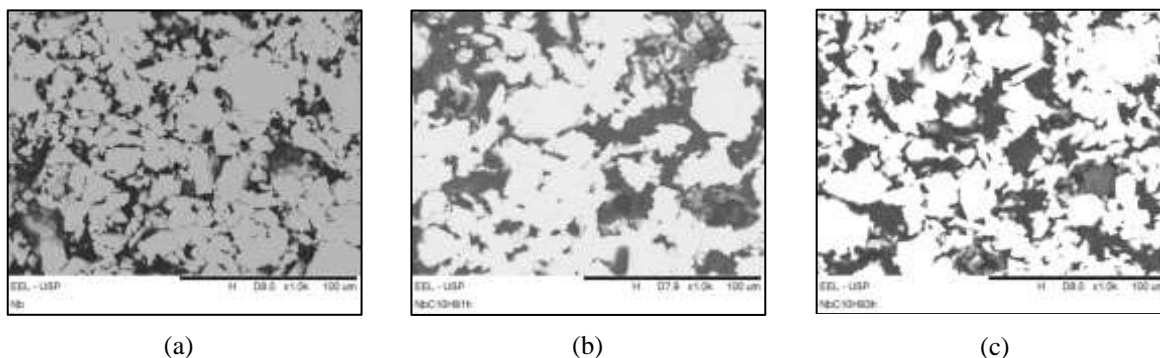
Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 85 (a) apresenta uma micrografia da amostra de nióbio puro sinterizada, obtida no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO e com ampliação de 1000X. Por meio da micrografia observa-se que existem alguns poros interconectados, porém os tamanhos e as morfologias deles não são uniformes. Nota-se nesta figura, que boa parte dos poros

apresenta-se com tamanho menor que 100 μm . Assim, aparentemente, as condições de sinterização menos severas já foram suficientes para gerar poros interconectados; porém a interconectividade entre os poros e seus tamanhos não são suficientemente grandes.

A Figura 85 (b) apresenta uma micrografia da amostra NbC10H81h, obtida no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO e com ampliação de 1000X. Por meio da micrografia observa-se que boa parte dos poros estão interconectados, porém os tamanhos e as morfologias deles não são uniformes. Nota-se nesta figura, que boa parte dos poros apresenta-se com tamanho menor que aproximadamente 100 μm ; porém alguns estão com tamanhos próximos a 100 μm . Comparando-se a Figura 85 (b) com a Figura 85 (a), observa-se que a introdução do pó de naftaleno fez com que os tamanhos dos poros e das interconexões entre eles aumentassem, conforme esperado. Porém os tamanhos dos poros ainda não foram grandes o suficiente para garantir que o tecido ósseo poderia crescer no interior deles, caso se decidisse utilizá-los como *scaffolds*.

Figura 85 – Micrografias das amostras de (a) nióbio pruro, (b) NbC10H81h e (c) NbC10H83h, obtidas no MEV Hitachi 3000, utilizando-se o modo COMPO e aumento de 1000X.



Fonte: Arquivo pessoal.

A Figura 85 (c) apresenta uma micrografia da amostra NbC10H83h, obtida no MEV HITACHI 3000 no modo COMPO e com ampliação de 1000X. Por meio desta micrografia observa-se que boa parte dos poros estão interconectados, porém seus tamanhos e morfologias não estão uniformes. Percebe-se nesta figura, que boa parte dos poros apresenta-se com tamanhos menores que aproximadamente 100 μm . Comparando-se a Figura 85 (c) com a Figura 85 (b), verifica-se que aparentemente os poros e as interconexões entre eles são maiores na Figura 85 (b), referente à amostra NbC10H81h. Pode ser suposto que o tempo de mistura de 3 horas tenha causado redução nos tamanhos das partículas do naftaleno, o que resultou em poros menores e menores interconexões

entre eles, após a etapa de sinterização. Comparando-se as Figuras 85 (a), (b) e (c), observa-se que, de maneira geral, a adição do naftaleno permitiu a introdução de poros maiores nos sinterizados, e o aumento dos tamanhos das interconexões e da interconectividade entre os poros.

A Tabela 24 apresenta os resultados de massa (em gramas), utilizando-se balança analítica, e das dimensões, utilizando-se um paquímetro, das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h. Com estes dados foram realizados os cálculos descritos nos materiais e métodos do presente estudo e no item 4.3, e os principais resultados foram incluídos nas Tabelas 28, 29 e 30, para comparação com resultados de outras análises.

A Tabela 25 apresenta os resultados do ensaio de Arquimedes, realizados nas amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h. A densidade do álcool foi calculada, medindo-se a massa de 10 mL de álcool no momento em que o ensaio estava sendo realizado. A partir dos resultados apresentados na Tabela 25, realizou-se os cálculos apresentados nos materiais e métodos do presente estudo e no item 4.3, e os principais resultados foram também incluídos nas Tabelas 28, 29 e 30. A Tabela 26 apresenta os resultados do ensaio de picnometria de hélio para as amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h. Com estes resultados realizou-se os cálculos apresentados nos materiais e métodos do presente estudo e no item 4.3, e os principais resultados foram incluídos nas Tabelas 28, 29 e 30.

A Tabela 27 apresenta os dados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, para as amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h. Estes cálculos foram realizados utilizando-se o programa *ImageJ*, e os valores médios de fração em área de fase sólida e de poros foram incluídos nas Tabelas 28, 29 e 30.

Tabela 24 – Dados utilizados para cálculos a partir das medidas geométricas das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h.

	Nb puro	NbC10H81h	NbC10H83h
Massa do sinterizado (g)	0,6538	0,5655	0,5701
Diâmetro da peça sinterizada (cm)	0,590	0,585	0,590
Altura do sinterizado (cm)	0,430	0,500	0,450

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 25 – Resultados do ensaio de Arquimedes das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h.

	Nb puro	NbC10H81h	NbC10H83h
Massa da peça seca, D (g)	0,6528	0,565	0,5701
Massa suspensa, S (g)	0,5921	0,5112	0,5168
Massa saturada, W (g)	0,6812	0,6138	0,6101
Massa de álcool isopropílico (g)	7,6722	7,6888	7,7387
Volume de álcool isopropílico (mL)	10	10	10
Densidade calculada do álcool isopropílico (g/cm ³)	0,76722	0,76888	0,77387

Fonte: Arquivo pessoal.

Tabela 26 – Resultados do ensaio de Picnometria de Hélio das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10h81h e NbC10H83h.

	Nb puro	NbC10H81h	NbC10H83h
Massa da peça introduzida no software (g)	0,6527	0,5659	0,5702

Medidas	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	0,0793	8,2275	0,0746	7,5834	0,0759	7,5162
2	0,0823	7,9320	0,0759	7,4562	0,0791	7,2124
3	0,0812	8,0424	0,0767	7,3809	0,0775	7,3614
4	0,0815	8,0044	0,0760	7,4451	0,0782	7,2871
5	0,0815	8,0083	0,0781	7,2450	0,0782	7,2923
6	0,0835	7,8123	0,0750	7,5444	0,0766	7,4435
7	0,0825	7,9084	0,0755	7,4939	0,0766	7,4431
8	0,0813	8,0247	0,0767	7,3749	0,0766	7,4470
9	0,0807	8,0847	0,0774	7,3078	0,0772	7,3871
10	0,0818	7,9781	0,0762	7,4286	0,0778	7,3287
Média	0,0816	8,0023	0,0762	7,4260	0,0774	7,3719
Desvio Padrão	0,0011	0,1049	0,0010	0,0980	0,0009	0,0882

Fonte: Arquivo pessoal.

As Tabelas 28, 29 e 30 apresentam os principais resultados das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h, respectivamente, obtidos a partir de cálculos realizados com os resultados de medições geométricas, do ensaio de Arquimedes, e do ensaio de picnometria de hélio. Também estão apresentados nestas tabelas, os valores médios de fração em área de fase sólida e de poros. Todas estas informações foram apresentadas nestas tabelas para que elas pudessem ser comparadas com maior facilidade.

Por meio das Tabelas 28, 29 e 30, nota-se que os resultados obtidos pelos diferentes métodos de ensaio, apresentam uma ligeira diferença entre si, sendo que os cálculos realizados por meio da análise microscópica apresentaram uma diferença maior, quando

comparado aos outros métodos. Esta diferença observada deve ter ocorrido devido à forma como se mede a quantidade de poros e de fase sólida no material em cada ensaio. Pelas medidas geométricas, mede-se as dimensões do material, caso o formato não seja complexo, e então calcula-se o volume do material. Depois pesa-se a amostra, calcula-se a densidade do material e, sabendo-se a densidade teórica do material, calcula-se a fração volumétrica de poros e de fase sólida.

Tabela 27 – Resultados dos cálculos de fração em área de fase sólida e de poros, das amostras sinterizadas de nióbio puro, NbC10H81h e NbC10H83h, realizados em 15 micrografias obtidas em microscópio óptico com ampliação de 200X, com apoio do *software ImageJ*.

Micrografia	Nb puro		NbC10H81h		NbC10H83h	
	Fração volumétrica da fase sólida (% em área)	Fração volumétrica de poros (% em área)	Fração volumétrica da fase sólida (% em área)	Fração volumétrica de poros (% em área)	Fração volumétrica da fase sólida (% em área)	Fração volumétrica de poros (% em área)
1	66,901	33,099	57,972	42,028	58,182	41,818
2	69,703	30,297	52,992	47,008	60,423	39,577
3	70,070	29,930	45,391	54,609	61,903	38,097
4	69,173	30,827	50,933	49,067	59,217	40,783
5	70,002	29,998	58,268	41,732	62,153	37,847
6	69,874	30,126	56,191	43,809	57,013	42,987
7	71,247	28,753	57,836	42,164	54,154	45,846
8	70,135	29,865	59,818	40,182	54,884	45,116
9	68,655	31,345	48,503	51,497	60,644	39,356
10	70,574	29,426	56,630	43,370	65,888	34,112
11	70,649	29,351	55,803	44,197	62,601	37,399
12	69,589	30,411	50,695	49,305	67,146	32,854
13	68,239	31,761	53,755	46,245	56,200	43,800
14	69,654	30,346	55,860	44,140	60,506	39,494
15	70,536	29,464	54,725	45,275	55,840	44,160
Média	69,667	30,333	54,358	45,642	58,693	40,217
Desvio Padrão	1,087	1,087	4,012	4,012	6,025	3,834

Fonte: Arquivo pessoal.

No ensaio de Arquimedes primeiramente pesa-se o material seco (muitas vezes seca-se o material em estufa com temperatura acima de 100°C para se retirar matérias voláteis, que possam ter adsorvido na superfície do material). Depois imerge-se a amostra em um líquido, no caso deste trabalho o líquido utilizado foi o álcool isopropílico, e mede-se a massa suspensa. Por fim, retira-se a amostra do líquido e retira-se o excesso do mesmo da superfície da amostra, e então mede-se a massa úmida. Portanto neste método, impregna-se os poros abertos do material com líquido, de tal forma que as massas suspensa e úmida, carregam a informação da quantidade de álcool que penetrou nos poros abertos. Assim como o líquido envolve a amostra e penetra nos poros, e realizando-se os cálculos

necessários, obtêm-se os mesmos resultados que pelas medidas geométricas, porém com maior precisão. Como as massas carregam a informação da quantidade de poros abertos no material, neste método conseguimos separar a quantidade de poros abertos e fechados, presentes no material.

Tabela 28 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de nióbio puro.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Microscopia Óptica
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	5,5614	5,6211	5,6203	
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	64,8179	65,5141	65,5330	69,6670*
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	35,1821	34,4859	34,4670	30,3330*
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)		2,6116	4,7309	
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)		31,8743	29,7361	

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados com o caractere * são os únicos que foram obtidos em fração em área, mas foram inseridos nesta tabela com a finalidade de se comparar os resultados, obtidos pelas várias técnicas empregadas no presente trabalho.

Tabela 29 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de NbC10H81h.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Microscopia Óptica
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	4,2079	4,2341	4,2408	
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	49,0426	49,3483	49,4235	54,3580*
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	50,9574	50,6517	50,5765	45,6420*
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)		3,0883	7,6804	
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)		47,5634	42,8961	

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados com o caractere * são os únicos que foram obtidos em fração em área, mas foram inseridos nesta tabela com a finalidade de se comparar os resultados, obtidos pelas várias técnicas empregadas no presente trabalho.

Já na picnometria de hélio, primeiramente sabe-se os volumes do porta-amostra e de um volume de adição. Assim coloca-se a amostra no porta-amostra e insere-se hélio até atingir-se uma pressão conhecida. Por fim, libera-se a pressão para um segundo volume, o

de adição mencionado, abrindo-se uma válvula, até que uma pressão final se reestabeleça, que é medida. Portanto, sabendo-se a massa do material, utilizando-se a equação dos gases ideais em cada uma das situações, e resolvendo-se o sistema de equações, consegue-se medir diretamente o volume fechado do material, composto pelo volume de fase sólida mais o volume de poros fechados. Sabendo-se o volume do material, calculado por meio do método de Arquimedes, realiza-se os cálculos e obtêm-se os mesmos resultados que pelas medidas geométricas e pelo ensaio de Arquimedes. Esta técnica tende a medir melhor os poros abertos. Uma vez que o gás hélio é o segundo menor átomo da tabela periódica, ele é capaz de penetrar em poros pequenos por meio de conexões pequenas, onde as moléculas de álcool não conseguem penetrar.

Tabela 30 – Comparação entre os resultados da amostra sinterizada de NbC10H83h.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Microscopia Óptica
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	4,6339	4,7287	4,7295	
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	54,0079	55,1125	55,1594	58,693*
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	45,9921	44,8875	44,8406	40,217*
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)		2,01505	9,0395	
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)		42,8725	35,8011	

Fonte: Arquivo pessoal. Os resultados com o caractere * são os únicos que foram obtidos em fração em área, mas foram inseridos nesta tabela com a finalidade de se comparar os resultados, obtidos pelas várias técnicas empregadas no presente trabalho.

Por fim, nos cálculos de fração de fase sólida e de poros por meio da microscopia óptica, sabe-se a área total da micrografia, e mede-se a área de poros e de fase sólida. Como são retiradas imagens de várias regiões da amostra, verifica-se pela Tabela 27 que elas não são iguais e são bem características, podendo haver uma considerável dispersão nos dados, o que permite apenas estimar uma fração média de poros e de fase sólida.

Analisando-se a Tabela 28 verifica-se, pelos diferentes métodos de ensaio, que a densidade do sinterizado de nióbio puro ficou entre 5,56 e 5,62 g/cm³; que a fração volumétrica de fase sólida nele foi de 64,81 a 69,67%, e que sua fração volumétrica de poros foi de 30,33 a 35,20%. Os únicos métodos que permitiram a diferenciação entre poros abertos e poros fechados foram o de Arquimedes e a picnometria de hélio. Assim a fração volumétrica de poros fechados ficou entre 2 e 5%, e a fração volumétrica de poros

abertos ficou entre 29 e 32%, do volume do material. Desta forma pode-se dizer que quase todos os poros estavam interconectados com a superfície do material.

Da análise da Tabela 29 nota-se que a densidade da amostra sinterizada NbC10H81h, obtida pelos vários métodos, ficou em torno de 4,23 g/cm³. Já a fração volumétrica da fase sólida desta mesma amostra se apresentou entre 49 e 54,4%, com a fração volumétrica de poros se apresentou entre 45,64 e 50,96%, do volume da amostra. Assim como já mencionado, os únicos métodos que permitiram a diferenciação entre poros abertos e fechados foram o de Arquimedes e a picnometria de hélio. A fração volumétrica de poros fechados nesta amostra está entre 3,0 e 7,7%, sendo que a fração volumétrica de poros abertos está entre 42 e 47,6%, do volume do material. Portanto quase todos os poros presentes no material possuíam conexão com a superfície, ou por conexão direta com ela ou interconectado com outro poro conectado a superfície.

Observando-se a Tabela 30, nota-se que a densidade do sinterizado NbC10H83h encontra-se entre 4,63 e 4,73 g/cm³. Com relação à fração volumétrica de fase sólida, esta se encontra entre 54,0 e 58,7% do volume do material. Já a fração volumétrica de poros encontra-se entre 40 e 46% do volume do material. Como os únicos métodos que permitem a diferenciação entre poros abertos e fechados são os métodos de Arquimedes e de picnometria de hélio, verifica-se então por meio deles que, a fração volumétrica de poros fechados ficou entre 2 e 9%, e a de poros abertos entre 35 e 43%. Desta forma constata-se que quase todos os poros presentes no material estavam conectados com a superfície.

Comparando-se os resultados das Tabelas 28, 29 e 30, constata-se que a amostra que apresentou maior densidade foi a de nióbio puro. Já a amostra que apresentou maior porosidade foi a NbC10H81h, apesar da porosidade dela e da amostra NbC10H83h estarem próximas de 50%. Desta forma pode-se dizer que a incorporação do naftaleno permitiu razoável controle da porosidade, uma vez que adicionou-se 50% em volume do mesmo no pó de nióbio. Por meio da análise das tabelas e das micrografias constata-se que aparentemente o pó de naftaleno é cominuído com o aumento do tempo de mistura. Esta redução nos tamanhos das partículas do naftaleno gera poros menores e permite maior contato entre as partículas de nióbio, resultando na formação de pescoços maiores durante a prensagem. Assim durante a etapa de sinterização os pescoços vão crescer mais, e os poros sofrerão redução de tamanho, o que resulta, após a sinterização, numa ligeira queda na porosidade, redução dos tamanhos dos poros, e redução do número e tamanhos das interconexões entre os poros.

Portanto estes resultados motivaram a utilização do pó de naftaleno como agente espaçante nos estudos subsequentes. Além do mais decidiu-se realizar uma separação granulométrica do pó de naftaleno, para que os tamanhos de partículas ficassem entre 500 μm e 1 mm. Desta forma esperava-se que, mesmo que as partículas de pó do naftaleno fossem cominuídas durante a etapa de mistura, elas ainda se apresentassem maiores que 100 μm , tamanho de poro mínimo encontrado na literatura que permite crescimento de tecido ósseo em seu interior. Também esperava-se que, com o aumento do tamanho de partículas, aumentassem as interconexões entre os poros, e entre o poros e a superfície, assim como fossem verificados aumentos das dimensões das interconexões.