

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

Pérsio Mozart Pinto

Estudo da obtenção de arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se as técnicas de HDH e metalurgia do pó de hidreto com agente espaçante

Lorena
2022

Pérsio Mozart Pinto

Estudo da obtenção de arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se as técnicas de HDH e metalurgia do pó de hidreto com agente espaçante

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior

Versão Corrigida

Lorena
2022

NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, SERÁ DISPONIBILIZADO AUTOMATICAMENTE APÓS 2 ANOS DA PUBLICAÇÃO

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

Pinto, Pérsio Mozart

Estudo da obtenção de arcaçouço da liga Ti-13Nb
13Zr, utilizando-se as técnicas de HDH e metalurgia
do pó de hidreto com agente espaçante / Pérsio Mozart
Pinto; orientador Durval Rodrigues Junior - Versão
Corrigida. - Lorena, 2022.
259 p.

Tese (Doutorado 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.
2022

1. Scaffolds. 2. Processo de hdh. 3. Metalurgia
do pó de hidretos. 4. Space-holder. 5. Liga ti-13nb
13zr. I. Título. II. Rodrigues Junior, Durval ,
orient.

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais Wilson Roberval Pinto e Vera Lúcia Vidal Pinto por todo esforço em me criar, ao meu irmão Bruno Robson Pinto, à minha noiva Thainá Cristina Vaz Guimarães, aos meus familiares, aos meus amigos e aos meus mestres, que contribuíram para a minha formação. Dedico também a todos que sofreram ou estão sofrendo nos hospitais devido à algum tipo de perda da função do osso, para que um dia o processo de recuperação seja mais rápido e menos doloroso.

Agradecimentos

À Deus pela minha vida, pelas pessoas que colocou em meu caminho, por tudo que me concedeu, me apoiou e me permitiu viver.

Aos meus pais Wilson Roberval Pinto e Vera Lúcia Vidal Pinto por todo esforço em me criar e por todo apoio que me deram para que eu pudesse me desenvolver, não somente neste trabalho, mas em toda a minha vida. Ao meu irmão Bruno Robson Pinto, à minha prima Arianne Pereira Pinto, ao meu tio Wanderley Aparecido Pinto, ao meu afilhado Lucas Pereira Moura e à minha noiva e melhor amiga Thainá Cristina Vaz Guimarães, por terem junto com meus pais me dado apoio emocional para terminar o presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior por aceitar ser meu orientador, me apoiando de diversas formas academicamente e com os recursos necessários.

Aos técnicos do DEMAR pela disponibilidade e apoio no desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Ao Bento Ferreira que em diversas situações me ajudou com conhecimento e apoio no desenvolvimento da técnica de hidrogenação.

Ao Guilherme Ramos de Abreu Júnior que durante sua Iniciação Científica me apoiou no desenvolvimento do processo de hidrogenação desidrogenação da liga Ti-13Nb-13Zr.

Aos amigos da Pós-Graduação da USP e UNESP pelas sugestões, apoio e companheirismo, que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao MSc. Eleazar José Ribeiro que por diversas vezes compartilhou comigo seu conhecimento e me apoiou na pesquisa.

À Profa. Dra. Carina Ulsen e ao LCT/PMI/EP/USP pelo apoio na caracterização da porosidade e interpretação dos dados, que foi de suma importância para avaliar se os arcabouços obtidos eram promissores.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior) por conceder auxílio financeiro na forma de bolsa de doutorado, o que permitiu dedicar-me ao desenvolvimento do presente trabalho.

Resumo

PINTO, P. M. **Estudo da obtenção de arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se as técnicas de HDH e metalurgia do pó de hidreto com agente espaçante.** 2022. 259p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

A perda de uma quantidade de osso gera um espaço vazio clinicamente conhecido como defeito ósseo. Defeitos críticos em regiões anatômicas que devem sustentar cargas mecânicas têm sido preenchidos com Ta poroso, entretanto suas técnicas de fabricação são caras (assim como o Ta) e pouco eficientes, o que limita a sua customização e aplicação. A substituição do Ta por Ti ou suas ligas é promissora, pois devido as suas propriedades eles já vêm sendo empregados com sucesso na confecção de implantes, e por isso tem-se desenvolvido ligas de Ti que: apresentem módulo de elasticidade mais próximo ao do osso; não tenham em sua composição elementos com potencial risco de reações adversas; sejam resistentes à abrasão e liberação de detritos resultantes deste processo; e que apresentem melhor biocompatibilidade e resistência à corrosão. Assim em 1994 se reporta o desenvolvimento da liga Ti-13Nb-13Zr, que apresenta todas estas propriedades, e desde então virou uma liga comercializada para fabricação de implantes. Consequentemente estudos de fabricação de arcabouço com esta liga também vêm sendo realizados, mostrando a viabilidade de sua aplicação, principalmente utilizando-se a metalurgia do pó acoplada com agente espaçante para se inserir porosidade, por ser a opção mais fácil e econômica. Logo visando contribuir com o desenvolvimento de arcabouços confeccionados na liga Ti-13Nb-13Zr, no presente trabalho decidiu-se desenvolver a metalurgia do pó de hidreto da liga acoplada com agente espaçante. Portanto primeiramente produziu-se o pó da liga hidrogenado, realizando-se a hidrogenação de cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr à 950°C por 7h (sob pressão de H₂ de 3,2 a 3,4 kgf/cm²), seguido de moagem, e caracterização dos pós por MEV, EDS, DRX, FRX, TGA e análise de tamanho de partícula por imagens de MEV e granulômetro a laser. Na sequência estes pós foram misturados com pó de naftaleno (55 %V e tamanho de partícula entre 500 µm e 1 mm) e solução de PVAL, prensados utilizando-se prensagem uniaxial com pressão de 212 MPa, e sinterizados (em vácuo melhor que 5x10⁻⁵ mbar) à 1000°C entre 2h e 3h e 30 min. As amostras foram analisadas por teste de Arquimedes, microtomografia de raios X, picnometria de He, porosimetria de mercúrio, MEV, EDS, DRX, e dureza Vickers. Por meio das caracterizações concluiu-se que foi possível obter-se o pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, porém o processo precisa ser otimizado. Também foi possível verificar que conseguiu-se obter arcabouços com: estrutura de macroporos interconectados entre si e com a superfície; macroporos com morfologia próxima à das partículas de naftaleno bem como distribuídos por todo material; e aproximadamente 60%V de porosidade, sendo cerca de 57%V de porosidade aberta (e destes 45-48%V dos poros estavam acima de 100µm). Desse modo foi possível concluir que a inserção do naftaleno permitiu inserir-se uma porosidade desejada, como também a utilização do pó hidrogenado evitou a quebra das partículas de naftaleno e perda do controle da porosidade inserida. Portanto as técnicas desenvolvidas são promissoras para obtenção de arcabouços da liga Ti-13Nb-13Zr, sendo necessário realizar-se otimização dos processos e análises de biocompatibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: *Scaffolds*. Processo de HDH. Metalurgia do pó de hidretos. *Space-holder*. Liga Ti-13Nb-13Zr.

ABSTRACT

PINTO, P. M. **Study to obtain Ti-13Nb-13Zr alloy scaffolds, using HDH and hydride powder metallurgy coupled with space-holder techniques.** 2022. 259p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Bone loss generates a gap in the bone clinically known as bone defect. Bone defects in the load bearing areas have been filled with porous Ta. However, porous Ta manufacture techniques are expensive as Ta is. Furthermore, the manufacture techniques are inefficient. Therefore, the application and the customization of porous Ta are limited. However, the substitution of Ta for Ti and its alloys is promising, as they have been successfully applied in implant confections because of their outstanding properties. Thus, new titanium alloys have been developed so that they present Young modulus similar to bone, elements without health concerns, abrasion resistance, resistance to debris formation due to abrasion, corrosion resistance, and biocompatibility. Thereby 1994 was reported the development of the Ti-13Nb-13Zr alloy, which presented all these properties cited above. Since then, it has been commercialized to be used in implant confections. Consequently, research on scaffold production on Ti-13Nb-13Zr alloy have been made, mainly by the space-holder technique since it is an easy and cheap option, and have shown the viability to produce Ti-13Nb-13Zr scaffolds. Therefore, looking for contribute to the development of Ti-13Nb-13Zr scaffolds production, in the present study we decide to develop the Ti-13Nb-13Zr alloy hydride powder metallurgy coupled with space holder technique to produce the Ti-13Nb-13Zr scaffold. Firstly, the Ti-13Nb-13Zr hydrogenated powder was produced by hydrogenation of alloy chips at 950°C for 7h (under H₂ pressure of 3,2 to 3,4 kgf/cm²), followed by milling. The powders obtained were analyzed by SEM, EDS, XRD, XRF and TGA. The particle sizes were analyzed using laser granulometer and SEM micrographs. Thus, these powders were mixed with naphthalene powder (55%V and particle size between 500 µm and 1 mm) and PVAI solution, pressed uniaxially with pressure of 212MPa, and sintered at 1000 ° C between 2h and 3h30 min. The samples were analyzed by Archimedes test, X-ray microtomography, He pycnometry, mercury porosimetry, SEM, EDS, XRD, and Vickers hardness test. From the results, it was concluded that it was possible to obtain the hydrogenated Ti-13Nb-13Zr powder, although it is necessary to optimize the process. Also, it was concluded that it was obtained scaffolds with a structure of interconnected macropores and macropores interconnected with the surface. The macropores were well distributed along the scaffolds volume, and had morphology similar to the morphology of naphthalene particles. In addition, the scaffolds presented approximately 60%V of porosity, given that 57%V is open porosity, and from this, 45 to 48%V has size above 100 µm. Thus, it was concluded that naphthalene inserted the desired porosity and that the use of hydride powder avoided the fracture of naphthalene particles and lost porosity control. Therefore, the developed techniques were promising in Ti-13Nb-13Zr scaffold production, although it is necessary to optimize them and perform biocompatibility analyzes.

KEYWORDS: Scaffolds. HDH process. Hydride powder metallurgy. Space-holder. Ti-13Nb-13Zr alloy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Classificação de tipos de defeitos em cirurgias de revisão de artroplastia total de joelho segundo <i>Anderson Orthopedic Research Institute</i> (AORI).....	26
Figura 2 – Estruturas alotrópicas estáveis do Ti de acordo com a temperatura.	36
Figura 3 – Planos e direções de deslizamento típicos da estrutura HCP.....	36
Figura 4 – Planos e direções de deslizamento típicos da estrutura CCC.....	37
Figura 5 – Tipos de diagramas de fase que podem ser formados entre o Ti e seus elementos de liga.	38
Figura 6 – Fotomicrografias da liga Ti-13Nb-13Zr com as principais fases que podem ser formadas de acordo com a rota de processamento.	43
Figura 7 – Diagrama esquemático das etapas de processamento da técnica de agente espaçante.	58
Figura 8 – Diagrama de fases calculado do sistema Ti-H na pressão de 1 atm.....	65
Figura 9 – Diagrama de fases calculado do sistema Ti-H na pressão de 10 atm.....	65
Figura 10 – Imagem esquemática dos efeitos da desidrogenação da peça a verde obtida com pó de TiH ₂ , antes da sinterização.....	92
Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada.	94
Figura 12 – Imagem do reator em que se realizou a hidrogenação dos cavacos.	97
Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção dos arcabouços (scaffold) da liga Ti-13Nb-13Zr.	100
Figura 14 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra bruta de fusão com ampliação de 9000x.	107
Figura 15 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da superfície do lingote da liga 2, tratado térmico a 1000°C por 1h, seguido de têmpera em água com gelo à 0°C.	108
Figura 16 – Imagens de câmera fotográfica dos cavacos com 0,2 mm de espessura obtidos após a usinagem do tarugo cilíndrico.....	109
Figura 17 – Imagens de câmera fotográfica dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após lavagem e decapagem.	110
Figura 18 – Imagens de câmera fotográfica em (a) dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após hidrogenação e em (b) dos cavacos não oxidados separados.	111
Figura 19 – Imagem MEV representativa do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 50x.....	113

Figura 20 – Imagem MEV representativa do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 1000x.	113
Figura 21 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 5000x.....	114
Figura 22 – Imagens de MEV do cavaco da 3ª hidrogenação oxidado.....	115
Figura 23 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos do cavaco da 3ª hidrogenação oxidado com ampliação de 10.000x.....	116
Figura 24 – Difratogramas das amostras de pós da liga Ti-13Nb-13Zr, hidrogenada nas 2ª e 4ª hidrogenações, e moídas.	118
Figura 25 – Imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 2ª e 4ª hidrogenações realizadas com ampliação de 100x e 500x.....	120
Figura 26 – Gráficos de cálculo de tamanho de partículas obtidos a partir de imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 2ª e 4ª hidrogenações.	121
Figura 27 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.	123
Figura 28 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 4ª hidrogenação.	126
Figura 29 – Resultados da TGA de tempo por massa e temperatura do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, obtido pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.....	131
Figura 30 – Resultados da TGA de temperatura por massa do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, obtido pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.....	131
Figura 31 – Difratogramas das amostras (a) Ti ₁₃ Nb ₁₃ ZrH ₂₀₀₉ e (b) Ti ₁₃ Nb ₁₃ ZrH ₄₀₀₂	133
Figura 32 – Imagens de câmera fotográfica e de MEV da amostra Ti ₁₃ Nb ₁₃ ZrH ₂₀₀₉	135
Figura 33 – Imagens de MEV da amostra Ti ₁₃ Nb ₁₃ ZrH ₂₀₀₉ parte inferior, realizadas na seção transversal apresentada nas Figura 32 (b) e (d).....	136
Figura 34 – Imagens de MEV da amostra Ti ₁₃ Nb ₁₃ ZrH ₂₀₀₉ parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c).....	137
Figura 35 – Gráfico apresentando os resultados da TGA da solução 95%p de água e 5%p de PVAI, utilizada como ligante.	139
Figura 36 – Gráfico apresentando os resultados da TGA do naftaleno, utilizado como agente espaçante.	139
Figura 37 – Gráfico apresentando os resultados da TGA do pó gerado da moagem dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados na 3ª hidrogenação, misturado com naftaleno e ligante, e prensado.	140

Figura 38 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte inferior, realizadas na seção transversal apresentada na Figura 32 (b) e (d).	142
Figura 39 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após polimento.	143
Figura 40 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após polimento.	144
Figura 41 – Imagens de câmera fotográfica da amostra Ti13Nb13ZrH4002.	147
Figura 42 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, representando a visão transversal.	148
Figura 43 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002, parte superior, com ampliação de 100x e 500x na área da Figura 42 (b).	149
Figura 44 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, representando a longitudinal após polimento, com ampliação de 50x.	150
Figura 45 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliação de 100x com detalhes dos poros.	151
Figura 46 – Imagens de MEV com detalhes da microestrutura da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliação de 500x.	152
Figura 47 – Imagens de MEV com detalhes da microestrutura da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliações de 1000x e 3000x.	153
Figura 48 – Imagens de MEV e de mapeamento de elementos por EDS, da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior.	154
Figura 49 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros por volume intrudido acumulado e por pressão de mercúrio, da amostra Ti13Nb13ZrH2009 obtido por porosimetria de mercúrio.	158
Figura 50 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra Ti13Nb13ZrH2009 obtido por porosimetria de mercúrio.	159
Figura 51 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros por volume intrudido acumulado e por pressão de mercúrio, da amostra Ti13Nb13ZrH4002 obtido por porosimetria de mercúrio.	160
Figura 52 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra Ti13Nb13ZrH4002 obtido por porosimetria de mercúrio.	161
Figura 53 – Imagens obtidas em microtomógrafo das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002.	163
Figura 54 – Difrátogramas das amostras de pós da liga Ti-13Nb-13Zr, hydrogenada nas 1ª e 3ª hydrogenações, e moídas.	215

Figura 55 – Imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 1ª e 3ª hidrogenações realizadas com ampliação de 100x e 500x.....	218
Figura 56 – Gráficos de cálculo de tamanho de partículas obtidos a partir de imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 1ª e 3ª hidrogenações.	219
Figura 57 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 1ª hidrogenação.	221
Figura 58 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação.	227
Figura 59 – Imagens de câmera fotográfica da amostra Ti13Nb13ZrH3007.	241
Figura 60 – Imagens de câmera fotográfica e MEV da amostra Ti13Nb13ZrH3005.....	242
Figura 61 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior e ampliação de 3000x.....	257

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Metais porosos modulares para reconstrução do acetábulo em cirurgias de revisão de artroplastia de quadril.	28
Quadro 2 – Comparação das propriedades mecânicas entre os principais metais usados em aplicações ortopédicas e o osso cortical.	32
Quadro 3 – Impacto biológico dos principais elementos metálicos utilizados como elementos de liga para ajustar as propriedades de materiais de implante metálicos.	34
Quadro 4 – Sistemas de deslizamento das estruturas CCC e HCP.....	37
Quadro 5 – Comparação entre as propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr e a liga Ti-6Al-4V.	41
Quadro 6 – Propriedades mecânicas da liga T-13Nb-13Zr produzida por várias técnicas de processamento.	46
Quadro 7 – Propriedades de metais porosos produzidos pela técnica de <i>space-holder</i>	54
Quadro 8 – Condições de hidrogenação do titânio, nióbio, zircônio e algumas ligas.....	70
Quadro 9 – Condições de desidrogenação do titânio e suas ligas.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no equipamento de microtomografia Versa 510 (X’Radia / Zeiss), das amostras Ti13Nb13ZrH2009, e Ti13Nb13ZrH4002.....	104
Tabela 2 – Parâmetros utilizados no equipamento de porosimetria de mercúrio modelo AutoPore IV da marca Micromeritics, das amostras Ti13Nb13ZrH2009, e Ti13Nb13ZrH4002.	104
Tabela 3 – Dados da etapa de fusão e forjamento rotativo para obtenção do tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr.	105
Tabela 4 – Tabela com resultados de EDS realizado na área da Figura 15.....	108
Tabela 5 – Tabela de dados de processamento das hidrogenações realizadas.	110
Tabela 6 – Resultado da análise de FRX do pó da liga Ti-13Nb-13Zr obtido por meio da moagem dos cavacos hidrogenado na 2ª e 4ªhidrogenação.	129
Tabela 7 – Medidas de massa, altura e diâmetro das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002 após a sinterização, para cálculos geométricos.	156
Tabela 8 – Resultados de caracterização da porosidade da amostra Ti13Nb13ZrH2009.	156
Tabela 9 – Resultados de caracterização da porosidade da amostra Ti13Nb13ZrH4002.	160
Tabela 10 – Quantidades de pó metálico hidrogenado, agente espaçante e ligante misturados em um misturador do tipo cilindro rotativo.....	164
Tabela 11 – Resultados de microdureza Vickers (HV) média medida com 100gf/15s das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002.	165
Tabela 12 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 9 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra bruta de fusão da liga Ti-13Nb-13Zr.....	205
Tabela 13 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 13 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de cavaco da 3ªhidrogenação não oxidados da liga Ti-13Nb-13Zr.	209
Tabela 14 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 5, 7, e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de cavaco da 3ªhidrogenação oxidados da liga Ti-13Nb-13Zr.....	213
Tabela 15 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 2 a 10, e 12 a 20 realizados, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro	

na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 1ªhidrogenação.....	222
Tabela 16 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 18, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 3ªhidrogenação.	229
Tabela 17 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 3 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 3ªhidrogenação.....	234
Tabela 18 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 6, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 2ªhidrogenação.	235
Tabela 19 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 13, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 4ªhidrogenação.	237
Tabela 20 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 11, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra Ti13Nb13ZrH2009 fraturada.	243
Tabela 21 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 20, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, seção longitudinal apresentada na Figura 39 (a) e (b). ..	247
Tabela 22 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 22, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, seção apresentada na Figura 45 (c).	252
Tabela 23 – Tabela com os resultados de análise química da pureza do gás hidrogênio fornecido pela Air Liquide, utilizado no processo de hidrogenação dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr.	259

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AORI	<i>Anderson Orthopedic Research Institute</i> . No presente trabalho essa sigla foi utilizada para referir-se ao método de classificação de defeitos ósseos que ocorrem em cirurgias de revisão de artroplastia de joelho, desenvolvido por este instituto.
ASTM	<i>Sigla em inglês American Society for Testing and Materials</i> , cuja tradução é Sociedade Americana de Testes e Materiais.
BSD	Sigla em inglês para <i>backscattered detector</i> , cuja tradução nossa é detector de elétrons retroespalhados.
CAD	Sigla em inglês para <i>Computer-Aided Design</i> , cuja a tradução nossa é projeto assistido por computador.
CCC	Sigla para a célula unitária cúbica de corpo centrado.
CR	Sigla em inglês para <i>caliber-rolling</i> , cuja tradução nossa é laminação calibravel.
CVD	Sigla em inglês para <i>Chemical Vapor Deposition</i> , técnica de fabricação cuja a tradução nossa é deposição química de vapor.
DEMAR	Sigla para Departamento de Engenharia de Materiais.
DICOM	Sigla em inglês para <i>Digital Imaging and Communications in Medicine</i> , extensão de arquivo utilizada na medicina cuja tradução nossa é comunicação de imagens digitais em medicina.
DMLS	Sigla em inglês para <i>Direct Metal Laser</i> , técnica de impressão 3D cuja tradução nossa é fusão por feixe de elétrons.
DRX	Sigla para difratometria de raio X.
EBM	Sigla em inglês para <i>Electron Beam Melting</i> , técnica de impressão 3D cuja tradução nossa é fusão por feixe de elétrons.
EDC	Sigla em inglês para <i>Electrical Discharge Compaction</i> , técnica de sinterização cuja tradução nossa é compactação com descarga elétrica.
EDS	Sigla para Energy Dispersive Spectroscopy, cuja tradução nossa é espectroscopia por energia dispersiva de raio X.
EEL	Sigla para Escola de Engenharia de Lorena.
FAST	Sigla em inglês para <i>Field Assisted Consolidation Technique</i> , técnica de sinterização cuja a tradução nossa é técnica de consolidação assistida por campo.
FRX	Sigla para fluorescência de raio X.
GA	Sigla em inglês para a técnica de produção de pó <i>gas atomization</i> , cuja a tradução nossa é atomização a gás.
HCP	Sigla para a célula unitária hexagonal compacta.
HDH	Sigla em inglês para a técnica de produção de pó <i>hydride-dehydride</i> , cuja a tradução nossa é hidrogenação-desidrogenação.

LCT	Sigla para Laboratório de Caracterizações Tecnológicas.
MA	Sigla em inglês para a técnica de produção de pó <i>mechanical alloying</i> , cuja a tradução nossa é formação de liga por moagem.
MEV	Sigla para Microscópio Eletrônico de Varredura.
MET	Sigla para Microscópio Eletrônico de transmissão.
MPCR	Sigla em inglês para <i>multi-pass caliber-rolling</i> , cuja tradução nossa é laminação calibravel em vários passes.
PA	Sigla em inglês para a técnica de produção de pó <i>plasma atomization</i> , cuja a tradução nossa é atomização à plasma.
PAS	Sigla em inglês para <i>Plasma Activated Sintering</i> , técnica de sinterização cuja a tradução nossa é sinterização ativada por plasma.
PEG	Sigla para <i>polyethylene glycol</i> , cuja tradução nossa é polietilenoglicol.
PMMA	Sigla para polimetilmetacrilato.
POLI	Sigla para Escola Politécnica.
PREP	Sigla em inglês para a técnica de produção de pó <i>plasma rotating electrode process</i> , cuja a tradução nossa é atomização plasma de eletrodo rotativo.
PVA	Sigla para <i>polyvinyl alcohol</i> , cuja tradução nossa é álcool polivinílico.
PVD	Sigla em inglês para <i>Physical Vapor Deposition</i> , técnica de fabricação cuja a tradução nossa é deposição física de vapor.
SBF	Sigla em inglês para <i>Simulated Body Fluid</i> , cuja a tradução nossa é fluido corporal sintético.
SLM	Sigla em inglês para <i>Selective Laser Melting</i> , técnica de impressão 3D cuja tradução nossa é fusão seletiva a laser.
SPS	Sigla em inglês para <i>Spark Plasma Sintering</i> , técnica de sinterização cuja tradução nossa é sinterização a plasma por descarga elétrica.
STA	Sigla para solubilização seguido de têmpera em água.
STL	Sigla em inglês para <i>STereoLithography</i> , extensão de arquivo para ser aplicada em impressão 3D cuja tradução nossa é estereolitografia.
TA	Sigla para têmpera em água
TGA	Sigla em inglês para <i>thermo-gravimetric analysis</i> , que na nossa tradução é análise termogravimétrica.
USP	Sigla para Universidade de São Paulo.

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Símbolo para constante de fator de escala no item 2.2.
D_{50}	Diâmetro abaixo do qual estavam 50% das partículas analisadas.
D_{90}	Diâmetro abaixo do qual se encontram 90 % das partículas analisadas.
D_A	Símbolo para o diâmetro de uma esfera com área projetada equivalente à área das partículas na imagem em 2D.
$d_{c_{10}H_8}$	Símbolo para densidade teórica do naftaleno na equação (5).
d_P	Símbolo para diâmetro dos poros na equação (6).
$d_{Ti-13Nb-13Zr}$	Símbolo para densidade teórica da liga Ti-13Nb-13Zr na equação (4).
E	Símbolo para a propriedade mecânica módulo de elasticidade no item 2.2.
E_S	Símbolo para a propriedade mecânica módulo de elasticidade do material sem porosidade no item 2.2.
$F_{c_{10}H_8}$	Símbolo para fração volumétrica do naftaleno na peça na equação (5).
Fe ht	Símbolo para a estrutura com célula unitária cúbica de face centrada, estável a alta temperatura.
$F_{Ti-13Nb-13Zr}$	Símbolo para fração volumétrica da liga Ti-13Nb-13Zr na equação (4).
HV	Símbolo utilizado para designar a medida de microdureza Vickers.
$m_{c_{10}H_8}$	Símbolo para massa de naftaleno na equação (5).
m_g	Símbolo para massa da peça à verde na equação (3).
m_m	Símbolo para massa do pó metálico na equação (2).
Mo $K\alpha$	Símbolo utilizado para designar a radiação molibdênio $K\alpha$.
m_{sh}	Símbolo para massa do agente espaçante na equação (2).
$m_{Ti-13Nb-13Zr}$	Símbolo para massa pesada dos pós da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados na equação (4) e (5).
Nb-47Ti	Designação da liga de nióbio contendo 47% em massa de titânio.
NbH _{0,85}	Símbolo do composto contendo 1 átomo de nióbio e 0,85 átomos de hidrogênio.
P	Símbolo para porosidade na equação (1).
P	Símbolo para pressão aplicada na equação (6).
PVAI	Símbolo para álcool polivinílico.
Ti cp	Abreviatura que designa o titânio comercialmente puro.
Ti-13Nb-13Zr	Designação da liga de titânio contendo 13% em massa de nióbio e 13% em peso de zircônio.

Ti13Nb13ZrH2009	Símbolo utilizado para designar a nona amostra de arcaçoço confeccionada com o pó produzido na segunda hidrogenação, misturado com naftaleno e solução de PVAI, prensadas e sinterizadas em 4 patamares de temperatura: 1° patamar a 115°C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, 2° patamar a 390°C, mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, 3° patamar a 900°C, mantendo-se por 5h, e 4° patamar a 1000°C, mantendo por 2h.
Ti13Nb13ZrH3005	Símbolo utilizado para designar a quinta amostra de arcaçoço confeccionada com o pó produzido na terceira hidrogenação, misturado com naftaleno e solução de PVAI, prensadas e sinterizadas em 4 patamares de temperatura: 1° patamar à 115°C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, 2° patamar a 390°C, mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, 3° patamar a 900°C, mantendo-se por 7h, e 4° patamar a 1000°C, mantendo por 1h.
Ti13Nb13ZrH3007	Símbolo utilizado para designar a sétima amostra de arcaçoço confeccionada com o pó produzido na terceira hidrogenação, misturado com naftaleno e solução de PVAI, prensadas e sinterizadas em 3 patamares de temperatura: 1° patamar a 390°C, mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, 2° patamar a 900°C, mantendo-se por 7h, e 3° patamar a 1000°C, mantendo por 1h.
Ti13Nb13ZrH4001	Símbolo utilizado para designar a primeira amostra de arcaçoço confeccionada com o pó produzido na quarta hidrogenação, misturado com naftaleno e solução de PVAI, prensadas e sinterizadas em 4 patamares de temperatura: 1° patamar à 115°C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, 2° patamar a 390°C, mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, 3° patamar a 900°C, mantendo-se por 4h, e 4° patamar a 1000°C, mantendo por 3h30min.
Ti13Nb13ZrH4002	Símbolo utilizado para designar a segunda amostra de arcaçoço confeccionada com o pó produzido na quarta hidrogenação, misturado com naftaleno e solução de PVAI, prensadas e sinterizadas em 4 patamares de temperatura: 1° patamar a 115°C, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, 2° patamar a 390°C, mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, 3° patamar a 900°C, mantendo-se por 4h, e 4° patamar a 1000°C, mantendo por 3h30min.
Ti-35Nb	Designação da liga de titânio contendo 35% em massa de nióbio.
Ti-35Nb-7Zr	Designação da liga de titânio contendo 35% em massa de nióbio e 7% em peso de zircônio.
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	Designação da liga de titânio contendo 35% em massa de nióbio, 7% em peso de zircônio e 5% em massa de tântalo.
Ti-53Nb	Designação da liga de titânio contendo 53% em massa de vanádio.
Ti-6Al-4V	Designação da liga de titânio contendo 6% em massa de alumínio e 4% em peso de vanádio.

TiH m	Símbolo do composto hidreto de titânio estável a elevadas temperaturas.
TiH _{0,85} m	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio e 0,85 átomos de hidrogênio estável a altas temperaturas.
TiH _{0,85} rt	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio e 0,85 átomos de hidrogênio estável a temperatura ambiente
TiH _{1,5} ht	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,5 átomos de hidrogênio com estrutura estável a altas temperaturas.
TiH _{1,8} ht	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,8 átomos de hidrogênio com estrutura estável a elevadas temperaturas.
TiH _{1,8} rt	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,8 átomos de hidrogênio com estrutura estável a temperatura ambiente.
TiH _{1,91} ht	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,91 átomos de hidrogênio com estrutura estável a altas temperaturas.
TiH _{1,96} ht	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,96 átomos de hidrogênio com estrutura estável a altas temperaturas.
TiH _{1,97} ht	Símbolo do composto contendo 1 átomo de titânio, e 1,97 átomos de hidrogênio com estrutura estável a elevadas temperaturas.
Ti-Mo	Designação da liga de titânio contendo 50% em massa de molibdênio.
Ti-V	Designação da liga de titânio contendo 50% em massa de vanádio.
V_g	Símbolo para volume da peça à verde na equação (3).
V_p	Símbolo para fração volumétrica de porosidade no sinterizado.
V_{pa}	Símbolo para fração volumétrica de poros abertos no sinterizado.
V_{pf}	Símbolo para fração volumétrica de poros fechados no sinterizado.
V_{poro}	Símbolo para volume de poros na equação (1).
V_s	Símbolo para fração volumétrica da fase sólida no sinterizado.
V_{sc}	Símbolo para volume total do arcabouço na equação (1).
V_{scp}	Símbolo para volume total da pré-forma do arcabouço na equação (1).
V_{sh}	Símbolo para volume ocupado pelas partículas do agente espaçante na equação (1).
V_T	Símbolo para volume total da peça nas equações (4) e (5).
Zr-34,4Ti-1,6Nb	Designação da liga de zircônio contendo 34,4% em massa de titânio e 1,6 % em massa de nióbio.
Zr-34,5Ti-5,5Nb	Designação da liga de zircônio contendo 34,5% em massa de titânio e 5,5 % em massa de nióbio.
ZrH _{1,63}	Símbolo do composto contendo 1 átomo de zircônio, e 1,63 átomos de hidrogênio.
ZrH ₂	Símbolo para o composto dihidreto de zircônio.
α	Letra grega designada para identificar a fase do titânio de estrutura cristalina de célula unitária hexagonal compacta.

α'	Letra grega seguida de aspas simples designada para identificar a fase martensítica do titânio de estrutura cristalina de célula unitária hexagonal compacta.
α''	Letra grega seguida de aspas duplas designada para identificar a fase martensítica do titânio de estrutura cristalina de célula unitária ortorrômbica.
β	Letra grega designada para identificar a fase do titânio de estrutura cristalina de célula unitária cúbica de corpo centrado.
γ	Letra grega gama utilizada para designar a tensão superficial na equação (6).
δ	Letra grega designada para identificar o composto químico dihidreto de titânio (TiH ₂).
ρ	Letra grega designando densidade do material no item 2.2 e densidade do sinterizado no item 4.4.
ρ_g	Símbolo para densidade à verde na equação (3).
ρ_m	Símbolo para densidade do pó metálico na equação (2).
ρ_s	Letra grega designando densidade do material sem porosidade no item 2.2.
ρ_{sh}	Símbolo para densidade do agente espaçante na equação (2).
X	Letra grega designada para identificar a fase metaestável do titânio de estrutura cristalina de célula unitária tetragonal, formada devido a uma certa quantidade de hidrogênio e nióbio inserido no titânio.
ω	Letra grega designada para identificar a fase metaestável do titânio de estrutura cristalina de célula unitária hexagonal compacta, formada atermicamente ou isotermicamente.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	25
2	Objetivo.....	29
3	Revisão da Literatura.....	31
3.1	Ligas metálicas aplicadas na recuperação do osso.....	31
3.1.1	Ti e suas ligas.....	33
3.1.2	Liga Ti-13Nb-13Zr.....	40
3.2	Técnicas de produção de metal poroso.....	55
3.3	Etapas de processamento da técnica de agente espaçante.....	59
3.3.1	Obtenção de pó metálico.....	59
3.3.1.1	Hidrogenação-desidrogenação.....	63
3.3.2	Seleção do agente espaçante.....	75
3.3.3	Mistura do pó metálico com agente espaçante.....	77
3.3.4	Compactação.....	80
3.3.5	Remoção do Agente espaçante.....	84
3.3.6	Sinterização.....	86
3.4	Metalurgia do pó de hidretos.....	89
4	Materiais e Métodos.....	93
4.1	Obtenção do pó hidrogenado a partir de cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr.....	93
4.2	Obtenção de arcabouços da liga Ti-13Nb-13Zr.....	98
5	Resultados e discussão dos resultados.....	105
5.1	Resultados do tarugo fundido e após tratamento térmico.....	105
5.2	Resultados das análises dos cavacos.....	109
5.3	Resultados das análises dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados.....	117
5.4	Resultados das análises dos arcabouços (<i>scaffolds</i>).....	132
6	Conclusão.....	167
	Referências.....	169
	Apêndice A – Descrição do cálculo de tamanho de partícula.....	203
	Apêndice B – Resultados da análise de EDS da amostra bruta de Fusão.....	205
	Apêndice C – Resultados da análise de EDS da amostra de cavacos da 3ª hidrogenação oxidados e não oxidados.....	209
	Apêndice D – Resultados das 1ª e 3ª hidrogenações.....	215

Apêndice E – Resultados da análise de EDS da amostra de pó hidrogenados e moídos na 2ª e 4ª hidrogenações	235
Apêndice F – Resultados das amostras Ti13Nb13ZrH3007 e Ti13Nb13ZrH3005	241
Apêndice G – Resultados da análise de EDS dos arcabouços	243
Apêndice H – Análise química do gás hidrogênio fornecido pela <i>Air Liquide</i>	259

1 Introdução

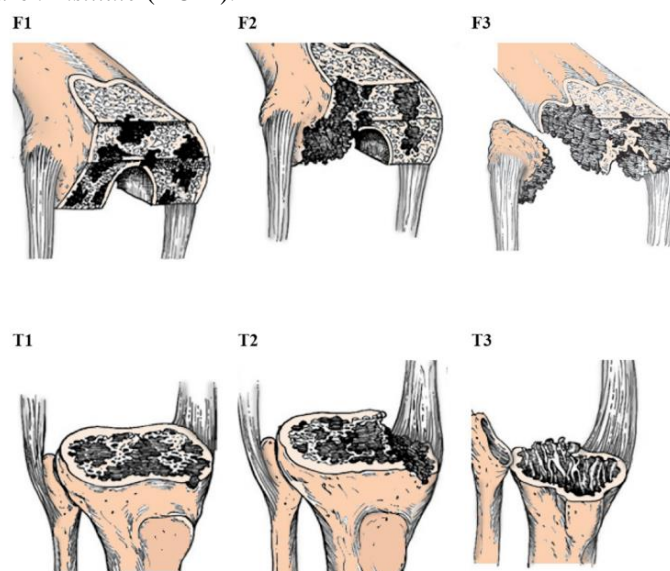
A perda de uma quantidade de osso gera um espaço vazio clinicamente conhecido como defeito ósseo, como ocorre por exemplo após remoção do implante em cirurgias de revisão de artroplastia de joelho. Existem várias estratégias para preenchimento destes defeitos, sendo o emprego de enxertos ósseos a padrão. Todavia eles apresentam limite de tamanho de defeito que podem preencher, e nestes casos a engenharia de tecidos tem desenvolvido arcabouços (*scaffolds*; materiais com estrutura de poros em três dimensões que dão suporte mecânico para o crescimento de tecidos) combinados com células ósseas e fatores de crescimento para preencher estes defeitos. Em regiões anatômicas que devem sustentar cargas mecânicas o desenvolvimento de arcabouços para preenchimento de defeitos ósseos gerado nelas é um dos maiores desafios da engenharia de tecidos, uma vez que o material do qual ele é feito e a estrutura de poros inserida devem manter uma relação adequada entre resistência mecânica e interações biológicas (ALONZO *et al.*, 2021; DZIADUSZEWSKA; ZIELIŃSKI, 2021; JAHR *et al.*, 2021; MAREW; BIRHANU, 2021; QIAN *et al.*, 2021; SHAFAGHI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021).

Defeitos críticos em regiões anatômicas que devem sustentar cargas mecânicas têm sido preenchidos com arcabouços metálicos, como por exemplo os de classificação AORI tipo 2 e 3 apresentados na Figura 1 por F2 e T2, e F3 e T3, respectivamente. Eles apresentam a vantagem de preencher defeitos significativos até 20 mm, facilitando a mobilização e suporte de carga mecânico imediatamente após serem implantados. O tântalo poroso vem sendo empregado para o preenchimento destes defeitos devido a sua boa biocompatibilidade, resistência a corrosão e a possibilidade de se ajustar a porosidade inserida. A inserção de porosidade no metal indiretamente ajusta as propriedades mecânicas, uma vez que o aumento da mesma reduz o módulo de elasticidade, e conseqüentemente o efeito de blindagem mecânica. Além do mais o ajuste da porosidade pode promover a adesão, o crescimento e a diferenciação celular presente na matriz óssea adjacente, portanto induzindo o crescimento ósseo no interior dos poros e acelerando a osseointegração e ancoramento mecânico do arcabouço (AGGARWAL; BABURAJ, 2021; CHANDRA, 2020; CHIARLONE *et al.*, 2020; LEI; HU; HU, 2019; MIGAUD *et al.*, 2019; PEREIRA *et al.*, 2020; QIAN *et al.*, 2021; SENRA; VIEIRA MARQUES, 2020; SHAFAGHI *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2021).

O tântalo poroso que vem sendo utilizado apresenta tamanho de poro entre 400 e 600 μ m, e entre 75 e 80% de porosidade, bem como módulo de elasticidade entre 2,5 e 3,9

GPa, resistência à tração de 63 MPa, e resistência à compressão de 60 a 78 MPa (SHAFAGHI *et al.*, 2019). Divano e co-autores (2018) fizeram uma revisão bibliográfica para avaliar a efetividade do uso de cone de metal poroso em cirurgias de revisão de artroplastia de joelho, avaliando 812 casos de implantação, e encontraram que a taxa média de sobrevivência foi de 94,55%, sendo que a média do tempo de acompanhamento foi de $3,65 \pm 1,97$ anos. Segundo os autores o principal motivo das falhas que ocorreram foi devido à infecção, e as desvantagens são a necessidade de remoção de osso para acomodar o metal poroso e a necessidade de ajustar as dimensões do cone. Contudo, as vantagens levantadas como técnica cirúrgica fácil, alta modularidade e suporte mecânico instantâneo sem risco de reabsorção tardia e colapso, tornam a utilização de cones metálicos uma opção factível bem como confiável em cirurgias de revisão de joelho. Entretanto, além do próprio tântalo ser caro, as técnicas de fabricação do tântalo poroso ainda limitam a sua customização e aplicação, pois ainda são caras e pouco eficientes (BAI *et al.*, 2019; CHIARLONE *et al.*, 2020; QIAN *et al.*, 2021; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021a; SHAFAGHI *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2021).

Figura 1 – Classificação de tipos de defeitos em cirurgias de revisão de artroplastia total de joelho segundo *Anderson Orthopedic Research Institute (AORI)*.



Fonte: Adaptado de Shafaghi *et al.* (2019). F1, F2 e F3 são tipos de defeitos femorais, e T1, T2 e T3 são tipos de defeitos tibiais. F1 e T1 apresentam região metafisária dos ossos intacta. F2 e T2 apresentam região metafisária dos ossos danificada. F3 e T3 apresentam deficiência da região metafisária dos ossos.

Rodriguez-Contreras *et al.* (2021a) afirmam que entre as técnicas de produção de tântalo, a metalurgia do pó acoplada com agente espaçante é a opção mais fácil e econômica,

a qual é capaz de produzir metais com estrutura de poros abertos, alta porosidade (60-70%) e módulo de elasticidade próximo do osso trabecular. Sukumar *et al.* (2019) apontam em seu estudo que foi possível obter o tântalo poroso com até 71% de porosidade, módulo de elasticidade entre 1 e 7 GPa, tensão de escoamento entre 4 e 11 MPa e resistência à compressão entre 22 e 30MPa, como também a imersão do material em fluido corporal sintético (*Simulated Body Fluid*, SBF) mostrou formação de hidroxiapatita na superfície, indicando a biocompatibilidade e bioatividade do arcabouço. Apesar da técnica ainda estar nos estágios experimentais e não se encontrar estudos clínicos de arcabouços confeccionados com esta técnica, estes resultados encorajam o desenvolvimento da mesma para obtenção de arcabouços mais acessíveis.

Apesar do Trabecular MetalTM confeccionado em tântalo ser a primeira solução de metal poroso para preenchimento de defeito ósseo, entrando no mercado em 1997, outras soluções visando redução de custo também começaram a aparecer a partir de 2007 utilizando-se o titânio (MIGAUD *et al.*, 2019). O Quadro 1 apresenta uma comparação entre as diferentes soluções comerciais em metais porosos para serem aplicados no preenchimento de defeitos ósseos, encontradas na literatura.

Observando o Quadro 1 verificamos que as soluções confeccionadas em titânio apresentam propriedades similares às obtidas com tântalo, inclusive apresentando taxas de sobrevivência próximas, apesar do curto tempo de observação, pois estas soluções em titânio são mais recentes. As soluções apresentadas no Quadro 1 são modulares. Migaud *et al.* (2019) em sua revisão bibliográfica observa que existem também metais porosos customizáveis para serem aplicados no preenchimento de defeitos ósseos, apresentando um bom ajuste à necessidade do paciente. Porém todos eram produzidos por impressão 3D, que ainda é uma técnica cara e de difícil acesso. Os autores ainda fizeram uma estimativa do custo na França da técnica clássica de reconstrução usada, da técnica usando tântalo poroso e da técnica usando metais porosos customizáveis. Eles verificaram que usar a técnica com tântalo poroso apresenta um custo extra de 534 euros, como também utilizar próteses customizáveis apresenta um custo extra de 1566 a 5866 euros. Migaud *et al.* (2019) afirmaram não encontrar uma análise econômica precisa, mas esta estimativa que os autores fizeram mostram a necessidade de se desenvolver técnicas de obtenção de arcabouços e materiais, que os tornem mais acessíveis.

Lei, Hu, Hu (2019) afirmam que novas técnicas precisam ser desenvolvidas com boa relação custo-benefício, para melhorar as capacidades funcionais e as taxas de sobrevivência

dos implantes, além de melhorar a qualidade de vida dos usuários. Os custos de cirurgias de revisão de artroplastias ainda são altos (LEI; HU; HU, 2019; WEBER *et al.*, 2018).

Quadro 1 – Metais porosos modulares para reconstrução do acetábulo em cirurgias de revisão de artroplastias de quadril.

	Trabecular Metal™	Regenerex™	Tritanium™	Gription™	Trabecular Titanium™	Conceloc™
Data de entrada no mercado	1997	2008	2007-2010	2010-2012	2007	2012-2014
Processo de produção	Vaporização de deposição do tântalo sob carbono. ^{b,d}	O titânio é fundido por plasma e depositado sobre uma estrutura de um material que se decompõe para dar origem aos poros. ^{b,d}	Deposição a vapor a baixa temperatura de Ti sobre uma estrutura de poliuretano. ^{b,d}	Sinterização de partículas de Ti sobre a superfície de implante de Ti. ^f	Deposição de Ti fundido por feixe de elétrons. ^d	Impressão 3D da liga Ti-6Al-4V. ^d
Porosidade	75 a 85% ^{a,e}	55-67% ^{a,e}	60-70% ^{a,b,d,f}	63-72% ^{d,e}	61-75% ^{c,d}	80% ^d
Tamanho de poro médio (µm)	550 ^{a,e}	100-600 ^{a,e}	616 ^{a,b,d,f}	300 ^{d,e}	640 ^{c,d}	200-900 ^d
Coefficiente de fricção	0,88 ^{b,d,e}	>1 ^d	0,65-1,01 ^{b,d,f}	1,2 ^{d,e}	1,2 ^d	0,95 ^d
Módulo de elasticidade (GPa)	1,5-3,9 ^{b,e}	1,6-1,9 ^{b,e}	0,1-1,15 ^{b,d,e,*}	113 ^{d,*}		4,1 ^d
Taxa média de sobrevivência ^{d,**}	91% em 5 anos, 86% em 7 anos, 96% em 11 anos		98,7% em 5 anos	97% em 5 anos	88,9% em 4 anos, e 98,8% em 4 anos	

Fonte: ^aKelly *et al.*, (2019), ^bLevine (2008), ^cLewis (2013), ^dMigaud *et al.* (2019), ^ePulido; Rachala; Cabanela (2011), e ^fRodriguez-Contreras *et al.* (2021b). *O metal é um recobrimento e assume o módulo de elasticidade do substrato. **Baseado nos estudos encontrados pelo autor.

2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um arcabouço confeccionado na liga Ti-13Nb-13Zr, verificando a viabilidade de produzi-lo utilizando a metalurgia do pó de hidretos acoplado com a técnica de agente espaçante. A liga Ti-13Nb-13Zr já é comercializada e tem aprovação dos diversos órgãos internacionais para confecção de implantes metálicos. Também o conhecimento da literatura nesta liga pode ajudar a compreender os efeitos dos processos de fabricação em suas propriedades.

O primeiro objetivo específico é o desenvolvimento da produção do pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr como produto intermediário da técnica de hidrogenação e desidrogenação. O segundo objetivo específico seria realizar a etapa de desidrogenação do pó hidrogenado em conjunto com a etapa de sinterização do arcabouço, visando desenvolver a metalurgia do pó da liga hidrogenado. O terceiro objetivo específico seria acoplar um agente espaçante ao pó hidrogenado e desenvolver a técnica de metalurgia do pó de agente espaçante para a liga hidrogenada, visando verificar a viabilidade de se obter arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr.

3 Revisão da Literatura

3.1 Ligas metálicas aplicadas na recuperação do osso

Os materiais metálicos mais utilizados para aplicações na recuperação do osso são o aço inoxidável 316L, as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr), e titânio e suas ligas (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021a; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; HALLAB; JACOBS, 2020; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; WILSON, 2018; ZHANG; CHEN, 2019). Devido ao baixo custo, disponibilidade e fácil fabricação, as ligas de aço inoxidáveis ainda são amplamente utilizadas na confecção de implantes a serem aplicados de alguns meses à alguns anos, como agulhas intramedulares, fixadores externos, placas e parafusos (CHEN; THOUAS, 2015). Os principais fatores que levam à falha de implantes confeccionados com aço inoxidável 316L são a fadiga (em superfícies apresentando baixo acabamento e imperfeições da usinagem) e a corrosão (CHEN; THOUAS, 2015).

Em substituição ao aço inoxidável, as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) apresentam melhor resistência à corrosão, sendo a liga vitalium a primeira empregada (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020, 2021a; CHEN; THOUAS, 2015; WILSON, 2018; ZHANG; CHEN, 2019). Porém estas ligas apresentam problema de *stress-shielding* e toxicidade, quando seus elementos de liga são liberados no corpo por corrosão ou desgaste (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020, 2021a; CHEN; THOUAS, 2015; WILSON, 2018; ZHANG; CHEN, 2019). Apesar destes problemas, elas ainda têm sido escolhidas para confecção de implantes para substituição total de articulações, devido as suas boas propriedades mecânicas e vida em serviço superior a 20 anos (CHEN; THOUAS, 2015).

O titânio apresenta menor módulo de elasticidade (100-110 GPa), quando comparado com as ligas de aço inox 316L (170-200 GPa) e cobalto-cromo (200-240 GPa), mas ainda é superior ao do osso cortical (3 a 30 GPa), que é o tipo de osso mais resistente, como pode ser observado no Quadro 2. Assim quando esforço mecânico é aplicado, o material da prótese resiste aos esforços sozinho, e não transmite os mesmos ao osso adjacente. Porém o osso precisa ficar sob um determinado esforço, pois caso contrário as células ósseas interpretam que a matriz óssea não precisa ter a resistência que tem, e reabsorvem o osso para remodelá-lo. Esse efeito é denominado em inglês de *stress shielding*, e ele pode acabar gerando falha de integração entre o osso e o implante, fazendo com que esse fique solto e o tratamento seja perdido (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021b; COWIN, 2001;

QUAN et al., 2015a; YU et al., 2015). Para contornar esse problema, a estratégia que vem sendo utilizada é a formação de liga para redução do módulo de elasticidade do titânio.

Quadro 2 – Comparação das propriedades mecânicas entre os principais metais usados em aplicações ortopédicas e o osso cortical.

	Módulo de elasticidade (GPa)	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Deformação máxima (%)	Tenacidade à fratura (MPa \sqrt{m})	Resistência à fadiga (MPa)*	Dureza Vickers (MPa)	Densidade (g/cm ³)
Osso trabecular	0,02-0,5		0,9-20	2,20-8,50	0,1-0,8		40-60	0,30 ± 0,1
Osso Cortical	3-30	50-150	90-160	1-3,09	2-12	50-65	60-75	1,85±0,06
Aço INOX 316L	170-200	300-400	540-1000	30-40	110-200	240-300	1275-1765	7,70-8,00
Co-Cr-Mo	200-240	480-550	700-1300	8-12	20-50	496-896	2942-3923	8,2-9,2
Ti comercialmente puro (grau 2)	100-110	280-300	350-485	20-30	58-66	200-250	1177-1961	4,5
Ti-6Al-4V Recozida	115	860	985	12	53	500	3138	4,43
Ti-13Nb-13Zr Após têmpera e envelhecimento	79	900	1030	15	65	500	2942	4,99
Ti-Nb-Ta-Zr	50-70	600-900	900-1100	10-19	55-115	259-450	5207-6551	
Ligas de Mg	35-45	130-250	180-300	5-20	15-207	60-170		1,78-2,00

Biesiekierski *et al.* (2020), Chen e Thouas (2015), Dziaduszewska e Zieliński (2021), Froes (2015), Hallab e Jacobs (2020), Hussein; Suryanarayana; e Al-Aqeeli (2015), Kaur *et al.* (2019), Munir *et al.* (2021), Nayak *et al.* (2016), Senra e Vieira Marques (2020), Wilson (2018), Zhang e Chen (2019), e Tanzi; Farè; e Candiani (2019). * ~10⁶-10⁷ ciclos.

Apesar de as ligas de Ti apresentarem menor módulo de elasticidade, observando o Quadro 2 verificamos que elas apresentam limite de resistência à tração similar ao do aço inox 316L e da liga de Co-Cr-Mo. Elas ainda apresentam deformação máxima equivalente ao do aço inox 316L, e resistência à fadiga e dureza próximos a da liga Co-Cr-Mo, dependendo do processo de fabricação (NAYAK *et al.*, 2016). Além do mais, as ligas de aço inox 316L e Co-Cr apresentam em sua composição Cr e Co, que segundo o Quadro 3 apresentam sérias preocupações de risco à saúde humana. Assim as ligas de Ti são as mais indicadas para aplicações ortopédicas, desde que não contenham em sua composição elementos de liga apresentados no Quadro 3 com preocupações de risco à saúde humana.

3.1.1 Ti e suas ligas

O titânio apresenta duas formas alotrópicas: a estrutura hexagonal compacta (HCP) denominada fase α , mais estável a temperaturas até aproximadamente 885 °C; e a estrutura cúbica de corpo centrada (CCC) denominada fase β , estável a temperaturas acima de aproximadamente 885 °C, como pode ser observado na Figura 2 (BIESIEKERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Esta temperatura de aproximadamente 885 °C, é a temperatura em que a fase α se transforma alotropicamente na fase β , para minimizar a energia livre de Gibbs e ficar mais estável. Ela é denominada temperatura de transformação alotrópica.

Quando o titânio se apresenta na fase α , ele possui um módulo de elasticidade maior do que quando ele se apresenta na fase β (BIESIEKERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Isso acontece, pois como pode ser observado nas Figura 3 e Figura 4, e Quadro 4 a estrutura cristalina CCC apresenta pelo menos 12 sistemas de deslizamento (combinação entre planos e direções de maior densidade atômica, por meio dos quais as discordâncias se movimentam sob aplicação de esforço, dando origem a deformação plástica), enquanto a estrutura HCP apresenta no máximo 6 sistemas de deslizamento. Desta forma uma força maior é necessária para movimentar as discordâncias na estrutura HCP em comparação com a estrutura CCC, portanto, é mais difícil de deformá-la plasticamente, o que a torna menos dúctil, e aumenta o módulo de elasticidade.

Quadro 3 – Impacto biológico dos principais elementos metálicos utilizados como elementos de liga para ajustar as propriedades de materiais de implante metálicos.

Posição na Tabela periódica	Elemento	Biocompatível	Carcinogénico	Genotóxicos	Mutagénico	Citotóxico	Alérgico	Propenso à corrosão	Outro
3d	Ti	Sim	Não	Não	Não	Média	Não	Não	Não
	V	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Em disputa	Não	Não
	Cr	Não	Em disputa	Sim	Sim	Alta	Sim	Não	Não
	Mn	Não	Não	Sim	Não	Alta	Não	Sim	Não
	Fe	Não	Não	Sim	Em disputa	Média	Não	Sim	Não
	Co	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
	Ni	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
4d	Cu	Não	Não	Sim	Sim	Alta	Sim	Sim	Sim
	Zr	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não
	Nb	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não
	Mo	Não	Em disputa	Sim	Sim	Baixa	Sim	Sim	Sim
	Tc	Radioativo							
5d	Ru	Sim	Não	Não	Não	Média	Não	Não	Sim
	Rh	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Desconhecido	Não	Não
	Pd	Não	Sim	Não	Em disputa	Média	Sim	Não	Não
	Ag	Não	Não	Não	Não	Alta	Sim	Não	Sim
	Hf	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Média	Não	Não	Desconhecido
	Ta	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Não

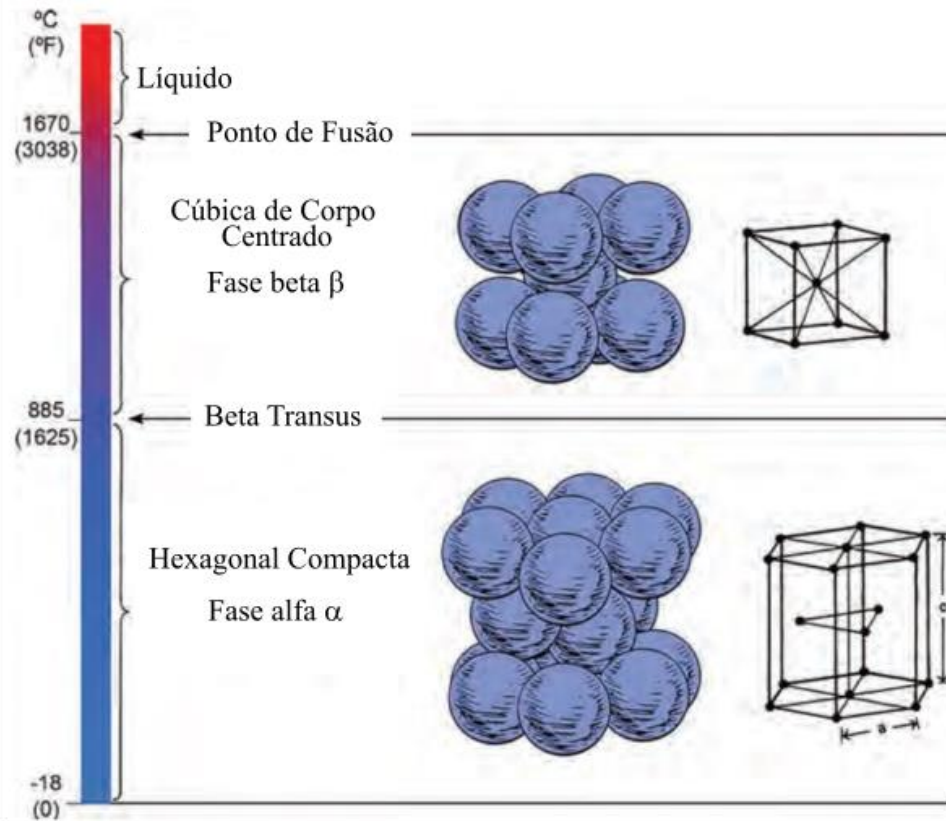
Continua

Conclusão

Posição na Tabela periódica	Elemento	Biocompatível	Carcinogénico	Genotóxicos	Mutagénico	Citotóxico	Alérgico	Propenso à corrosão	Outro
5d	W	Não	Sim	Sim	Não	Média	Não	Sim	Não
	Re	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Desconhecido	Não	Não	Desconhecido
Other	Os	Não	Desconhecido	Sim	Sim	Alta	Não	Sim	Não
	Ir	Não	Não	Não	Sim	Alta	Não	Não	Sim
	Pt	Não	Sim	Sim	Sim	Alta	Sim	Não	Não
	Au	Sim	Não	Não	Não	Alta	Não	Não	Não
	Al	Não	Não	Sim	Não	Baixa	Não	Não	Sim
Other	Zn	Não	Não	Não	Não	Alta	Não	Não	Sim
	Sn	Sim	Não	Não	Não	Baixa	Não	Não	Sim

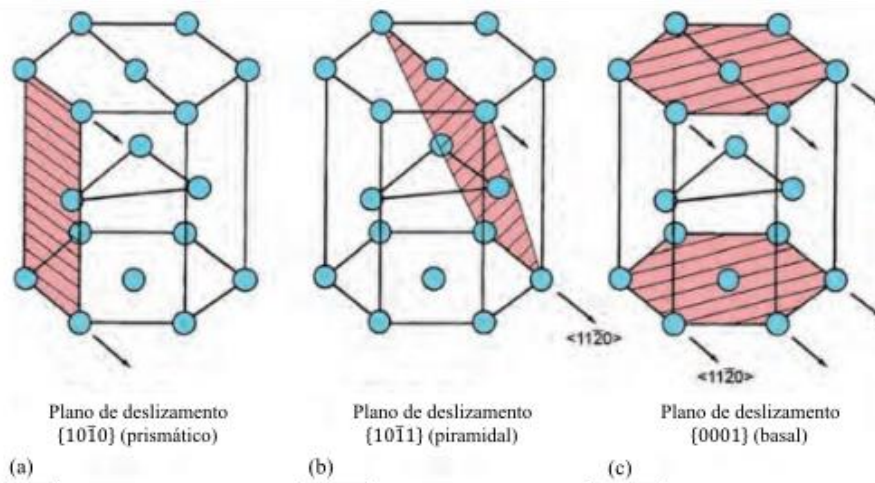
Fonte: Adaptado de Munir *et al.* (2021). A cor vermelha indica séria preocupação; a cor amarela indica preocupação moderada; e a cor verde indica preocupação mínima ou nenhuma preocupação.

Figura 2 – Estruturas alotrópicas estáveis do Ti de acordo com a temperatura.



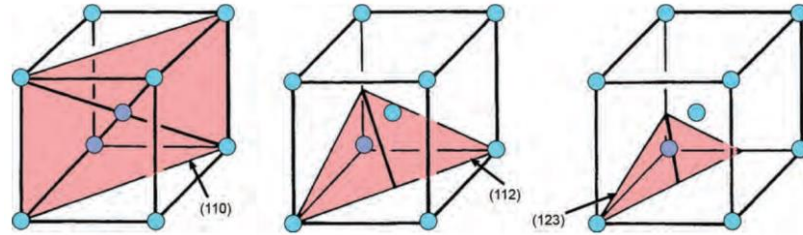
Fonte: Adaptado de Froes (2015a).

Figura 3 – Planos e direções de deslizamento típicos da estrutura HCP.



Fonte: Adaptado de Froes (2015a).

Figura 4 – Planos e direções de deslizamento típicos da estrutura CCC.



Fonte: Adaptado de Froes (2015a).

Quadro 4 – Sistemas de deslizamento das estruturas CCC e HCP.

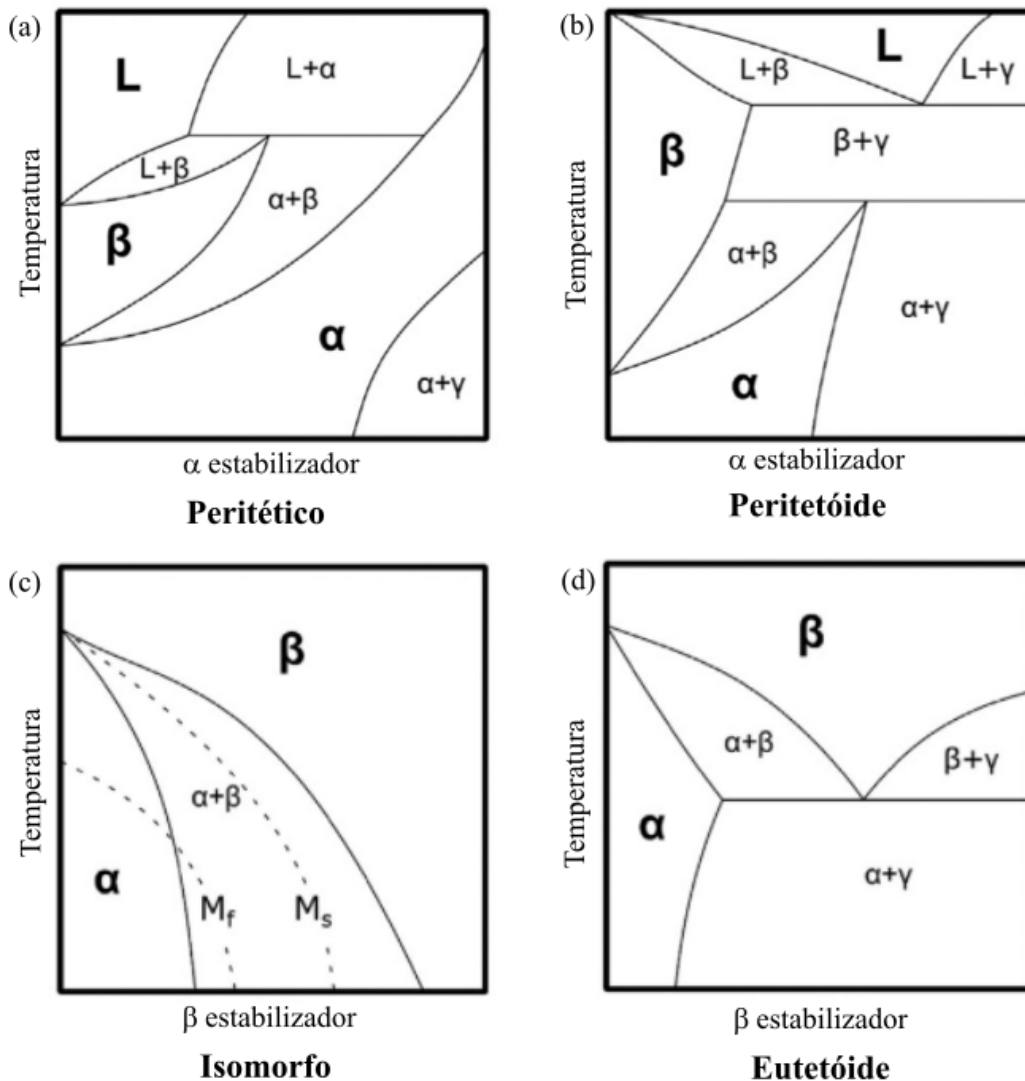
Plano de deslizamento	Direção de deslizamento	Número de sistemas de deslizamento
CCC		
{110}	$\langle 111 \rangle$	12
{211}	$\langle 111 \rangle$	12
{321}	$\langle 111 \rangle$	24
HCP		
{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
{10 $\bar{1}$ 0}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
{10 $\bar{1}$ 1}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	6

Fonte: Adaptado de Callister Jr. e Rethwisch (2014).

A temperatura de transformação alotrópica pode ser alterada adicionando-se elementos de liga. Como pode ser observado na Figura 5 o campo de estabilidade das fases α e β também é alterado com a adição de elementos de liga. Desta forma alguns destes elementos aumentam a temperatura e o campo de estabilidade em que a fase α pode existir. Estes elementos são conhecidos como elementos α -estabilizadores, os quais são: O e N (que formam com o Ti o diagrama de fases do tipo peritético apresentado na Figura 5 (a)); e Al, C, B, Ca e elementos terras raras (que formam com o Ti o diagrama de fases do tipo peritetoide apresentado na Figura 5 (b)). Todavia outros elementos diminuem a temperatura e o campo de estabilidade em que a fase α é estável. Consequentemente estabilizam a fase β a temperatura

menor e aumentam o seu campo de estabilidade. Estes elementos são conhecidos como elementos β -estabilizadores e são eles: Mo, V, Nb e Ta (que formam com o Ti o diagrama de fases do tipo isomorfo apresentado na Figura 5 (c)); e Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Si, e H (que formam com o Ti o diagrama de fases do tipo eutetóide apresentado na Figura 5 (d)). Por fim alguns elementos formam solução homogênea com o Ti em qualquer temperatura e concentração, e assim são considerados elementos neutros, como é o caso do Zr, Hf e Sn (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019).

Figura 5 – Tipos de diagramas de fase que podem ser formados entre o Ti e seus elementos de liga.



Fonte: Adaptado de Biesiekierski *et al.* (2021b). O Ti forma o diagrama de fases: (a) peritético com O e N; (b) peritetóide com Al, C, B, Ca e elementos terras raras; (c) isomorfo com Mo, V, Nb e Ta; e (d) eutetóide com os elementos Fe, Cr, Ni, Mn, Co, Cu, Si, e H.

Baseado na influência do elemento de liga sobre a proporção entre as fases α e β na temperatura ambiente, as ligas podem ser classificadas em ligas do tipo α , $\alpha + \beta$ e β (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2014; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). As ligas do tipo α apresentam baixa resistência mecânica nos ambientes corpóreos quando comparados com as ligas do tipo $\alpha + \beta$ e β , desse modo sua aplicação em dispositivos médicos é limitada (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2019; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Para aplicações em que não se necessita resistir cargas, mas é desejável que se tenha biocompatibilidade e resistência à corrosão, pode-se aplicar as ligas do tipo α (CHEN; THOUAS, 2015).

Em contraste a liga do tipo $\alpha + \beta$ Ti-6Al-4V foi a primeira a ser empregada na área de biomateriais e ainda é a liga de Ti mais comumente aplicada principalmente em: implantes dentários e dispositivos para cirurgia ortodôntica; substituições totais de articulações como quadril, joelho, ombro, coluna vertebral, cotovelo e ombro; e dispositivos médicos de fixação como agulhas intramedulares, fixadores externos, placas e parafusos (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021a; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; MOHAMMED; DIWAN; ALI, 2018; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; URBAŃCZYK *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2019b). Contudo devido a preocupações de risco à saúde do Al e do V (como podemos observar no Quadro 3), além do módulo de elasticidade da liga Ti-6Al-4V (110 GPa) ser muito maior que a do osso, têm se motivado o desenvolvimento de ligas de Ti com elementos de liga que não sejam citotóxicos, e que estabilizem a fase β em temperatura ambiente para redução do módulo de elasticidade (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021a; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; MOHAMMED; DIWAN; ALI, 2018; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; URBAŃCZYK *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2019b).

Para tentar estabilizar a fase β a temperaturas ambientes e reduzir-se o módulo de elasticidade (para ficar mais próximo ao do osso bem como evitar o efeito de *stress shielding*), pode-se adicionar elementos de liga para estabilizar esta fase a temperatura ambiente via tratamento térmico (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA *et al.*, 2009; QUAN *et al.*, 2015a; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Logo estes elementos de liga são denominados beta estabilizadores. Desse modo devido à necessidade de biocompatibilidade dos mesmos quando aplicados como biomateriais, os considerados mais adequados para formar ligas com o titânio são o nióbio (Nb), molibdênio (Mo) e tântalo (Ta), como podemos observar no Quadro 3 (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2020;

CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA et al., 2009; LI et al., 2014; QUAN et al., 2015a; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019; WANG et al., 2009). Apesar de o zircônio (Zr) formar solução sólida com o titânio em qualquer temperatura e composição, na presença destes elementos beta estabilizadores ele ajuda a estabilizar a fase β (BIESIEKERSKI et al., 2020; CHEN; THOUAS, 2015; FROES, 2015a; GEETHA et al., 2009; QUAN et al., 2015a; TANZI; FARÈ; CANDIANI, 2019). Como podemos observar no Quadro 3 o Zr também apresenta pouco ou nenhum risco a saúde. Assim a liga Ti-13Nb-13Zr foi uma das primeiras ligas de Ti que foi desenvolvida como também comercializada, e por este motivo como já foi acumulado muito conhecimento sobre ela decidiu-se escolhê-la para este estudo.

3.1.2 Liga Ti-13Nb-13Zr

Na década de 90 Davidson *et al.* (1994) buscando por um material para substituir as ligas de aço inoxidável, cobalto-cromo e Ti-6Al-4V para confecção de próteses de artroplastia total de quadril que: apresentasse módulo de elasticidade mais próximo ao do osso para evitar a reabsorção deste e dor; não tivesse em sua composição elementos com potencial risco de reações adversas; fosse resistente à abrasão e liberação de detritos resultantes deste processo; mantivesse boa resistência mecânica, ductibilidade e trabalhabilidade; e que apresentasse melhor biocompatibilidade e resistência à corrosão; reporta o desenvolvimento da liga Ti-13Nb-13Zr.

Na patente depositada por Davidson, Kovacs, e Mishra (1994) eles não limitam o método de produção, mas indicam algumas possibilidades e reportam as propriedades encontradas. Porém o método de produção reportado por Davidson *et al.* (1994) desta liga é geralmente o mais utilizado e envolve fusão a arco para produção de um lingote, que é laminado a quente em temperaturas acima da temperatura de transformação alotrópica para obter-se chapas e barras, seguido de têmpera. Nestas condições a liga pode ser deformada a frio até 60 a 80%. A norma ASTM F1713-08 (2013) especifica algumas condições de tratamento térmico, propriedades e composição química para produção de barras e fios da liga Ti-13Nb-13Zr.

No Quadro 5 estão apresentados os resultados de propriedades medidas para a liga em duas condições: conformada a quente acima da temperatura de transformação alotrópica, seguida de têmpera em água e envelhecida a 500°C por 6h; e conformada a quente acima da

temperatura de transformação alotrópica, seguida de têmpera em água e conformação mecânica até 50 a 70% de trabalho à frio. Observando-se o Quadro 2 e o Quadro 5 verificamos que a liga Ti-13Nb-13Zr possui propriedades similares às das ligas Ti-6Al-4V e Co-Cr-Mo, no entanto com módulo de elasticidade menor e mais próximo ao do osso. Logo a liga Ti-13Nb-13Zr é melhor neste aspecto quando comparada com as ligas Ti-6Al-4V e Co-Cr-Mo.

Quadro 5 – Comparação entre as propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr e a liga Ti-6Al-4V.

	Ti-6Al-4V	Ti-13Nb-13Zr	
	Recozida	Após têmpera e envelhecimento	Após têmpera e com 50 a 70% de trabalho à frio
Limite de resistência à tração (MPa)	985	1030	1050-1100
Limite de escoamento (MPa)	860	900	950-1050
Deformação máxima (%)	12	15	10-15
Redução em área (%)	35	45	25-50
Módulo de elasticidade (GPa)	115	79	45-50
Módulo de cisalhamento (GPa)	48	30	
K_{IC} (MPa \sqrt{m})	53	65	
Charpy (Joules)	25	30	
Limite de resistência à fadiga (MPa)			
Sem entalhe (rugosidade superficial 0,12 a 0,2 μ m)	500	500	
$K_t = 1,6$	320	335	
$K_t = 3,0$	170	215	
Taxa de corrosão (M Ω^{-1} cm $^{-1}$)	0,68	0,41v	

Fonte: Adaptado de Davidson *et al.* (1994).

Davidson *et al.* (1994) reportam que em resfriamento ao forno no equilíbrio, a temperatura de transformação alotrópica da fase α para a β nesta liga é 735°C, como também em resfriamento ao ar fora do equilíbrio ela cai para 575°C. Segundo estes autores a temperatura de transformação martensítica inicial e final são 550°C e 485°C, respectivamente.

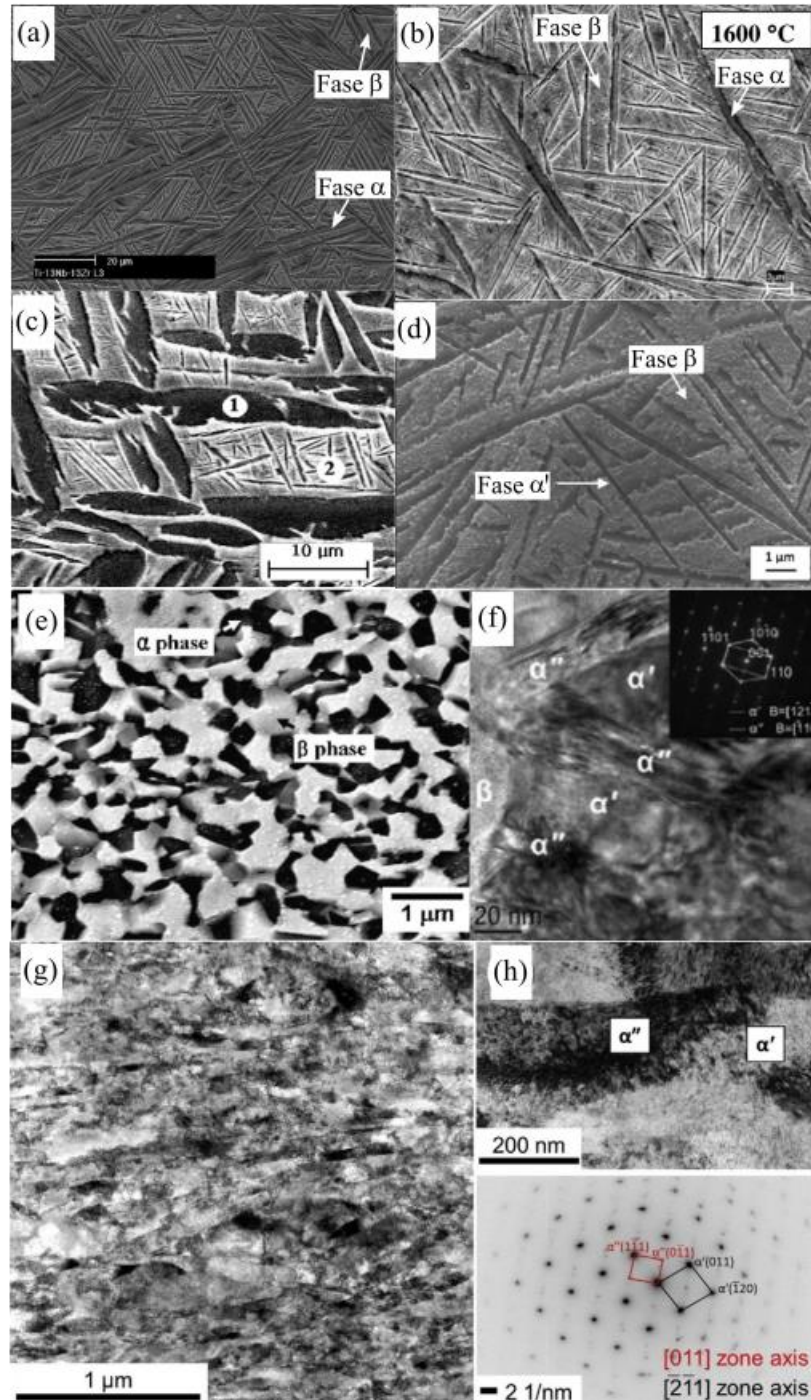
Desse modo a liga Ti-13Nb-13Zr é classificada como $\alpha+\beta$ e é susceptível à tratamentos termomecânicos para desenvolvimento de microestrutura bem como resistência desejáveis, sendo que a têmpera a partir do campo β retém a fase β , além de formar fases martensíticas (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021b; HENRIQUES *et al.*, 2003).

Na Figura 6 estão apresentadas micrografias da liga Ti-13Nb-13Zr obtidas por várias rotas de processamento encontradas na literatura. A Figura 6 (a) mostra a fase α precipitada na matriz de fase β no padrão de Widmanstätten, que geralmente ocorre quando se aquece a liga no campo β e resfria-se no equilíbrio. Ao desviar-se do resfriamento no equilíbrio ocorre a formação de agulhas da fase martensítica α' (hexagonal compacta, HCP), como podemos observar na área indicada pelo número 2 na Figura 6 (c), que é ampliação da Figura 6 (b). Quanto maior o desvio do resfriamento em equilíbrio (por exemplo com aplicação de têmpera em água) maior é a tendência de precipitar a fase martensítica α' na matriz de fase β , e maior é a quantidade da fase β retida, como podemos observar na Figura 6 (d).

Segundo Geetha *et al.* (2001) quanto maior a quantidade de elemento betaestabilizador, maior é a formação da fase martensítica α'' (ortorrômbica) preferencialmente à fase martensítica α' sob resfriamento rápido. Os autores afirmam que para o sistema Ti-Nb a concentração limite em que a fase α' ocorre preferencialmente à fase α'' é de 11%p de Nb. No entanto eles observaram na liga Ti-13Nb-13Zr a formação da fase α' ao realizar-se têmpera a partir do campo β , como pode ser observado na Figura 6 (d). Consequentemente os autores sugeriram que a presença do Zr na liga provavelmente desloca este limite para concentrações entre 13 a 16%p de Nb.

Desse modo Geetha *et al.* (2001) reportam que quando se faz o tratamento térmico no campo $\alpha+\beta$ (abaixo da temperatura de transformação alotrópica) a fase β fica mais rica em Nb, visto que este apresenta maior difusividade na fase β . Portanto ao resfriar-se ao forno, forma-se a fase α primária equiaxial e a fase α secundária na forma de agulha na matriz de fase β , que fica mais rica em Nb. Entretanto ao resfriar-se fora do equilíbrio, ou seja, quando se realiza resfriamento ao ar ou têmpera, diminui-se a quantidade da fase α e a fase β tem quantidade de Nb suficiente para se transformar parcialmente na fase α'' preferencialmente à fase α' , bem como reter a fase β metaestavelmente a temperatura ambiente. Lee *et al.* (2020) também reporta a obtenção da fase α'' após “caliber rolling” a frio na liga solubilizada no campo β seguida de têmpera. A fase α'' pode ser observada nas Figura 6 (f) a (h) realizadas em MET, a saber única técnica encontrada na literatura que reportou-se a observação por microscopia desta fase, a qual geralmente é identificada a presença por DRX.

Figura 6 – Fotomicrografias da liga Ti-13Nb-13Zr com as principais fases que podem ser formadas de acordo com a rota de processamento.



Fonte: Adaptado Henriques *et al.* (2005a); Kumar *et al.* (2021); Lee *et al.* (2020); Lee; Heo; e Lee (2013); Müller *et al.* (2008); e Park *et al.*, (2010). As imagens de (a) a (e) foram realizadas em MEV e de (f) à (h) em MET. Em (a) a (c) a amostra foi obtida por metalurgia do pó, sinterizando-se a 1500°C e resfriando-se ao forno. Os números 1 e 2 em (c) são referentes as fases α e α' , respectivamente; e a micrografia (c) é ampliação de (b). Em (d) a amostra foi solubilizada à 900°C e seguida de têmpera em água. Já em (e) a (h) as amostras sofreram solubilização à 800°C e têmpera em água, porém em (e) foi seguida de deformação à uma taxa de 10^{-3}s^{-1} à 600°C; em (f) foi seguida de laminação a quente a quente à 650°C e de têmpera em água; e em (g) e (h) foi seguida de 72% de trabalho a frio por “caliber rolling”. A micrografia (h) é ampliação de (g).

Geetha *et al.* (2001) ainda comentam que o tratamento térmico de envelhecimento transforma as fases martensíticas em fase α ou $\alpha+\beta$ dependendo das condições de tratamento. A Figura 6 (d) mostra a fase α equiaxial distribuída na matriz de fase β . Esta microestrutura geralmente é obtida quando se introduz defeitos cristalinos por deformação plástica na liga, e realiza-se aquecimento permitindo que o processo de recristalização aconteça fazendo com que a fase α se forme equiaxialmente e cresça.

Geetha *et al.* (2004) faz um estudo da influência dos tratamentos térmicos na resistência à corrosão da liga Ti-13Nb-13Zr. Os autores observam que independentemente do tratamento térmico a liga Ti-13Nb-13Zr forma uma camada passiva, e que os tratamentos térmicos que permitem melhor distribuição dos elementos de liga também permitem uma melhor distribuição de seus óxidos na superfície do material formando uma camada passiva mais estável, e conseqüentemente mais resistente à corrosão. A melhor condição encontrada pelos autores foi tratar térmicamente no campo $\alpha+\beta$, seguida de têmpera e realizar o envelhecimento a 550°C por 4h.

Baptista *et al.* (2004) estudaram o comportamento de fadiga em condições ambiente como também em ambiente salino simulando o ambiente corpóreo, e chegaram a conclusão de que independentemente do ambiente em que se encontrava a liga Ti-13Nb-13Zr, ela apresentou o mesmo comportamento em fadiga e a propagação da trinca não foi afetada pelo ambiente salino. Os resultados obtidos pelos autores mostram que independentemente da condição de realização do ensaio a liga Ti-13Nb-13Zr apresentou resistência à fadiga similar à da liga Ti-6Al-4V, como reportado por Davidson *et al.* (1994).

Após estes primeiros trabalhos apresentando as propriedades da liga Ti-13Nb-13Zr e a viabilidade de utilizá-la na confecção de implantes, os estudos em cima da liga se desenvolveram buscando: compreender a conformação à quente da liga (BOBBILI; MADHU, 2016a; LEE; KAO, 2016; QUAN *et al.*, 2015b, 2017b); melhorar as propriedades mecânicas, resistência à corrosão e biocompatibilidade (BANSAL; SINGH; SIDHU, 2021; BOBBILI; MADHU, 2017; DIMIĆ *et al.*, 2018; GALVANI; HENRIQUES; LEMOS, 2012; GURAO *et al.*, 2013; HE *et al.*, 2017; HOPPE *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2015b, 2015c; ŁUKASZCZYK *et al.*, 2021; MÜLLER *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2010; QUAN *et al.*, 2017a; ROBIN; CARVALHO, 2013; SATHISH *et al.*, 2010; ZHOU *et al.*, 2018a, 2018c, 2019a); desenvolver arcaçouços da liga (BOTTINO *et al.*, 2008, 2009; GOIA *et al.*, 2012; HENRIQUES *et al.*, 2008; PRADO *et al.*, 2018; SERAMAK; SERBIŃSKI; ZIELIŃSKI, 2011); e desenvolver novos processos de fabricação (DIMIĆ *et al.*, 2016; DUVAIZEM *et al.*, 2010; HENRIQUES *et al.*, 2005a, 2010d, 2010c; KONG *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2020, 2021; LAKETIĆ *et al.*, 2021; LEE *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2016; OZALTIN *et al.*, 2017; PÉREZ *et al.*,

2017; SPEIRS et al., 2013; SURESH et al., 2012; ZHOU et al., 2018b). O Quadro 6 sumariza os principais desenvolvimentos em tratamentos térmicos e processos de fabricação da liga Ti-13Nb-13Zr, e as propriedades mecânicas obtidas em cada condição. Entre estes trabalhos está o estudo de Hoppe *et al.* (2021) que revisa as propriedades e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr, inclusive comparando com várias condições de processamento desenvolvidas até então. Os autores reforçam que a liga é biocompatível e apresenta boa resistência corrosão mesmo no ambiente corpóreo. Visando as possibilidades de simulações por elementos finitos, Hoppe *et al.* (2021) aumenta o escopo das propriedades mecânicas fazendo ensaios de compressão e flexão em 3 pontos, sendo que de fato este último é o menos realizado.

Como podemos observar no Quadro 6 e também afirmam Hoppe *et al.* (2021) o módulo de elasticidade da liga depende das estruturas cristalinas presentes nela (a fase β tem menor módulo de elasticidade que a fase α), as quais são desenvolvidas de acordo com o processamento e elementos de liga presentes. Maior quantidade de elementos betaestabilizadores permitem (após tratamento térmico de solubilização no campo β e resfriamento fora do equilíbrio) retenção de maior quantidade de fase β metaestável à temperatura ambiente. O Trabalho a frio devido a grande quantidade de defeitos cristalinos que gera, torna o material mais resistente, menos dúctil e químicamente mais reativo.

Entretanto a presença de elementos refratários tanto na liga Ti-13Nb-13Zr quanto nas ligas de titânio do tipo β , desenvolvidas para redução do módulo de elasticidade, dificulta o processamento delas pois apresentam: maior ponto de fusão e peso atômico (dificultando os processos de fusão); e baixa deformação plástica. Outro problema é que os elementos refratários também elevam o custo destas ligas por serem mais caros. Devido a reatividade do Ti e dos metais refratários, a fusão tem que ser realizada sob alto vácuo, assim como elevadas temperaturas, o que faz com que o gasto energético para se produzir Ti e ligas de Ti por fusão seja 16x maior que o necessário para se produzir aço (MUNIR *et al.*, 2020; RENGANATHAN; TANNERU; MADURAI, 2018).

Quadro 6 – Propriedades mecânicas da liga Ti-13Nb-13Zr produzida por várias técnicas de processamento.

Condição de processamento da liga Ti-13Nb-13Zr	Resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação o máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de escoamento sob compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
Obtido segundo ASTM F1713-08, e recozida a 700°C por 1h ^d	733,9 ± 7,5	555,6 ± 17,3	19,6 ± 1,6	84,1 ± 1,8	1378,9 ± 55,8	757,3 ± 34,9	1708,2 ± 43,9
Endurecida ^d	798 ± 17	599 ± 24	20 ± 3	83±2			
Têmpera em água (TA) ^d	703–786	433–554	21–29	64–77			
Têmpera em água seguido de envelhecimento ^d	994 ± 42	864 ± 43	13 ± 3	81 ± 4			
Têmpera em água seguido de endurecimento por difusão ^d	1034 ± 5	906 ± 10	11 ± 1	83 ± 2			
Têmpera em água seguido de 50 a 75% de trabalho a frio ^d	1000–1055	900–1000	10–15	44–51			
Tratamento térmico de solubilização seguido de têmpera em água (STA) ^a	860	640	15	60			
52% de trabalho à frio ^d	1280	1270	12	52			
STA, Forjamento rotativo (80% redução em área), STA ^a	732	510	30	65			

Continua

Continuação

Condição de processamento da liga Ti-13Nb-13Zr	Resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de escoamento sob compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
Solubilização a 900°C têmpera em água à -30°C ^f	775±44	564±23	32±1,5	59,2±0,5			
Teste a 25°C					1084,14 - 1380,20	860,74 - 1024,80	
STA e envelhecida ^j					344,24 - 580,41	213,85 - 331,66	
Teste a 800°C					253,49 - 477,83	151,61 - 26325	
Teste a 900°C					65 - 187,5		
Teste a 950°C					55 - 162,5		
Teste a 1000°C					45 - 125,5		
Teste a 1050°C					32,5 - 75		
STA, e laminação calibrável em vários passes (<i>multi-pass caliber-rolling</i> , MPCR) a quente ^g	896-1027	840-935	7,8-14				
STA, MPCR a 650°C, e TA ⁱ	~1000	~800	~14	~78			
STA, MPCR a 650°C, e resfriado ao ar ⁱ	~1100	~1000	~7,5	~78			

Continua

Continuação

Condição de processamento da liga Ti-13Nb-13Zr	Resistência à tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformação o máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de escoamento sob compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
STA, e lminação calibrável (CR) ^h	700-1050	963-1042	12-15	47-54			
Redução de diâmetro 30 para 20 mm	1100 ± 8	960 ± 4	9,8 ± 0,9	73,2 ± 1			
Extrusão hidrostática ^l Redução de diâmetro 20 para 16 mm	1200 ± 7	975 ± 10	8,8 ± 0,4	69,6 ± 0,7			
Tratament termomecânico de globulização dianâmica ^m	1119	1010	8,4	78			
Mistura de pós elementares, prensagem isostática, sinterização a 1400°C por 2h ^c				69,7 – 72,3			681-750
Metalurgia do pó Sinterizado a 1350°C utilizando hidretos de Ti, Nb e Zr ^k Sinterizado a 1450°C	1057,24		6,11				
	1094,14		3,11				

Continua

Continuação

Condição de processamento da liga Ti-13Nb-13Zr		Resistência a tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformaç ão máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de escoamento sob compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
Sinterização por spark plasma (SPS) a 700°C						830±30		
Moagem de alta energia ^e						1730±20		
SPS a 800°C						1790±10		
SPS a 900°C						65 - 187,5		
Forjado a quente ^o		850,16	708,44	17,6				
Impressão 3D pela técnica SLM do pó da liga Ti-13Nb-13Zr atomizada a gás ^o		996,19	794,63	5		55 - 162,5		
Na direção de escaneamento								
Na direção de construção		1020,73	832,78	6,5		45 - 125,5		
Impressão 3D pela técnica SLM do pó da liga Ti-13Nb-13Zr atomizada a gás ^p		996,19 ± 13	794,63 ± 15	5 ± 0,3	65,28			
Na direção transversal (plano x-y)								
Na direção longitudinal (plano x-z)		1020,73 ± 15	832,78 ± 20	6,5 ± 0,3	66,23			
Impressão 3D pela técnica SM de pó da liga Ti-13Nb-13Zr atomizada a gás ⁿ						21,12 - 198,81		

Continua

Conclusão

Condição de processamento da liga Ti-13Nb-13Zr	Resistência a tração (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Deformaç ão máxima (%)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à compressão (MPa)	Tensão de escoamento sob compressão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
Solubilização a 750°C e TA	1155 ± 30	874 ± 30	2,3 ± 0,2	77,71			
Impressão 3D pela técnica SLM do pó da liga Ti-13Nb- 13Zr atomizada a gás ^r	916 ± 10	756 ± 10	5,8 ± 0,3	74,07			
Solubilização a 750°C e resfriado ao ar	926 ± 10	822 ± 10	3,2 ± 0,3	84,98			
Solubilização a 650°C e resfriado ao ar	936 ± 10	799 ± 10	7,2 ± 0,3	80,04			
Impressão 3D pela técnica SLM do pó da liga Ti-13Nb- 13Zr atomizada a gás ^q	1053	~800	2,3				
Energia do laser (EL) de 69,44 J/mm ³	1085	~800	3,5				
EL de 75,76 J/mm ³	1106	~800	3,1				
EL de 83,33 J/mm ³	1064	~800	2,8				
EL de 92,59 J/mm ³							

Fonte: ^aBaptista *et al.* (2004), ^bBobbili, Madhu (2016), ^cHenriques *et al.* (2010a), ^dHoppe *et al.* (2021), ^eKong *et al.* (2020), ^fKumar *et al.* (2020), Lee *et al.* (^e2015b, ^b2020), Lee, Heo, Lee (2013), ^jLee, Kao (2016), ^kLi *et al.* (2016), ^lOzaltin *et al.* (2017), ^mPark *et al.* (2010), ⁿSpeirs *et al.* (2013), Zhou *et al.* (^o2018a, ^p2018b, ^q2019a, ^r2019b).

Como pode ser observado no Quadro 2 o limite de resistência ao escoamento (o qual deve ser vencido para que ocorra a deformação plástica e portanto importante para os processos de fabricação de conformação mecânica) é maior para as ligas de titânio em comparação com o aço inox 316L e as ligas de Co-Cr-Mo. Logo requerem equipamentos mais robustos o que encarece o processo. Tanto que Bobbili e Madhu (2016) afirmam que apesar do grande potencial da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicações biomédicas, industrialmente sua aplicação é limitada por apresentar deformação plástica inadequada à temperatura ambiente. Contudo a metalurgia do pó pode economizar mais de 50% de energia em comparação aos processos de fusão, uma vez que ela permite obter-se a peça próximo ao formato final realizando-se a prensagem do pó e sinterização. Portanto ela se apresenta como uma alternativa aos processos convencionais para reduzir o custo de produção de peças de Ti e suas ligas (HENRIQUES *et al.*, 2003; MUNIR *et al.*, 2020; RENGANATHAN; TANNERU; MADURAI, 2018).

Desse modo Henriques *et al.* (2003) trazem o primeiro estudo encontrado (nas pesquisas bibliográficas realizadas pelo presente autor) de desenvolvimento da metalurgia do pó para a liga Ti-13Nb-13Zr. Neste estudo os autores abordaram uma questão até então não discutida nos demais artigos referentes a liga Ti-13Nb-13Zr, que é a dificuldade de se processar ligas de Ti pelos métodos de conformação a frio e usinagem. Henriques *et al.* (2003) produziram os pós metálicos de Ti, Nb e Zr por HDH, pré-prensaram uniaxialmente com pressão de 80 MPa e completaram a prensagem em prensa isostática com pressão de 300MPa mantendo por 30s, e sinterizaram sob vácuo (10^{-2} Torr) a 1000°C, 1300°C e 1500°C por 1h. Logo os autores concluem que é possível se obter peças da liga por metalurgia do pó, e por consequência ela se apresenta como uma alternativa para reduzir os custos de produção ao se produzir peças próxima ao formato final.

Seguindo o desenvolvimento da metalurgia do pó para liga Ti-13Nb-13Zr, Henriques *et al.* (2005a) apresentam um estudo sobre a microestrutura desenvolvida em temperaturas de sinterização variando de 900° a 1600°C, bem como ensaio de dilatométrica, e concluem que acima da temperatura de 800°C (próxima da temperatura de transição alotrópica do Ti) começa a ocorrer a sinterização, sendo possível se obter peças a 1000°C quase homogêneas. Contudo mesmo realizando-se sinterização a 1000°C por 5h a peça ainda continha Nb não reagido, sendo que somente acima de 1500°C por uma hora foi suficiente para homogeneizar a distribuição dos elementos de liga sem regiões ricas em Nb. Henriques *et al.* (2006) reportam a densificação da liga Ti-13Nb-13Zr nas etapas de processamento por metalurgia

do pó, como também a possibilidade de se produzir peças com até 99% de densificação utilizando-se prensagem uniaxial à quente, para aplicar pressão durante a sinterização.

Bottino *et al.* (2008) apresentam a possibilidade de se trabalhar com os pós de Ti, Nb e Zr hidretados para produção da liga Ti-13Nb-13Zr com porosidade controlada pelas condições de sinterização. Os autores conseguiram obter peças com 68%, 88% e 93% de densificação, realizando-se a sinterização a 1000°C por 5h, 1300°C por 3h e 1500°C por 2h, respectivamente. Eles afirmam que a condição de 1000°C por 5h foi a capaz de se obter poros entre 50 e 100µm, portanto adequados para crescimento de osso interno. Os estudos de biocompatibilidade conduzidos in vivo pelos autores, mostram que todas as amostras não apresentaram reações adversas e apresentaram interação positiva com o osso adjacente, permitindo crescimento de células ósseas, no entanto apenas na superfície. Logo os estudos mostram que a inserção de porosidade é benéfica para a osseointegração. Bottino *et al.* (2009) produziram amostras nas mesmas condições, e acrescentam que apenas a amostra sinterizada a 1000°C permitiu osse condução e crescimento de osso no interior do material, todavia sem crescimento de osteons. Os autores indicam que é necessário uma otimização nas condições de sinterização e adição de material orgânico para se obter uma estrutura de poros que permita o crescimento ósseo no interior do material.

Seramak, Serbiński e Zieliński, (2011) realizaram um trabalho semelhante ao de Bottino *et al.* (2008), porém utilizando o pó da liga Ti-13Nb-13Zr a partir de atomização a plasma de eletrodo rotativo, obtendo-se então um pó pré-ligado e esférico. Pela técnica de metalurgia do pó sem agente espaçante eles conseguiram um máximo de porosidade de aproximadamente 36%, e relataram que o crescimento do pescoço foi principalmente devido a difusão do Ti e do Zr, conseqüentemente a fase α foi predominante nos pescoços. Embora os autores tenham observado esta segregação de elementos, eles não relatam a presença de Nb não reagindo. Apesar da técnica de produção de pó por atomização à plasma ter permitido a produção da liga Ti-13Nb-13Zr com melhor homogeneidade na distribuição dos elementos de liga, ela ainda é cara comparada à técnica de hidrogenação-desidrogenação.

Henriques *et al.* (2008) apresentam o primeiro trabalho usando agente espaçante para se criar esponjas da liga Ti-13Nb-13Zr, e assim o primeiro arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr utilizando-se a técnica de agente espaçante. Os autores misturaram pós elementares de Ti, Nb e Zr na proporção da liga Ti-13Nb-13Zr com 50% de carbonato de amônia (NH₄HCO₃), prensando uniaxialmente a frio com pressão de 60MPa, removendo-se a amônia a 200°C por 5h em uma etapa a parte antes da sinterização, e sinterizando-se por 1h com temperaturas variando de 1100°C a 1400°C. Segundo os autores em todas condições de sinterização

obteve-se porosidade por volta de 50% em volume, porém abaixo da temperatura de sinterização de 1300°C ainda encontrou-se Nb não reagido. A 1300°C os autores afirmam não haver Nb não reagido, mas este ainda não estava homogeneamente distribuído. A melhor condição reportada pelos autores foi realizar a sinterização a 1400°C, capaz ainda de obter poros interconectos e com dois tipos de poros, um entre 200 e 500µm gerado pelo agente espaçante e adequado para as interações biológicas, e outro com tamanho médio de 10µm gerado provavelmente pela sinterização ter sido interrompida no estágio intermédior sendo resultado do espaço entre as partículas do pó. Consequentemente eles mostram a viabilidade de se obter arcabouços da liga Ti-13Nb-13Zr pela técnica de metalurgia do pó acoplada com agente espaçante. Goia *et al.* (2012) também utilizam a técnica de agente espaçante, entretanto usando albumina e temperatura de sinterização a 1300°C por uma e três horas, chegando a porosidade de 60% em volume, sem presença de Nb não reagido, e no estudo *in-vitro* o material não apresentou citotoxicidade, mostrando o potencial da técnica.

Henriques *et al.* (2010d) e Petroni, Paula, e Henriques (2013b) estudaram a contaminação por elementos intersticiais na produção de pó de TiH, NbH e ZrH e pelas etapas de produção de ligas de Ti-13Nb-13Zr por metalurgia do pó. Eles concluíram que a hidrogenação acaba elevando os níveis de elementos intersticiais, e que o tempo de moagem de 6h é o mais indicado para se obter uma distribuição de tamanho de partícula, que permita maior densificação sem aumentar muito a quantidade de contaminação intersticial. A remoção do hidrogênio durante a sinterização permitiu maior densificação, pois segundo os autores gera grande quantidade de vacâncias, o que contribui para os mecanismos de transporte de massa pelo material. Ainda assim em temperaturas abaixo de 1400°C ainda havia Nb não reagido. Henriques *et al.* (2010a) apresentam uma comparação entre produzir a liga Ti-13Nb-13Zr utilizando os pós iniciais desidrogenados e hidrogenados, e chegam a conclusões similares a Henriques *et al.* (2005a) e Henriques *et al.* (2010d), reportando que as amostras com pó hidrogenado começam a retração em temperaturas próximo a 400°C, bem como sendo possível sinterizar em temperaturas entre 800 e 1000°C com maiores tempo de sinterização. Li *et al.* (2016) apresentaram em seu estudo o efeito da pressão de prensagem e temperatura de sinterização na densificação e resistência à compressão da liga Ti-13Nb-13Zr, utilizando-se pós de Ti, Nb e Zr hidrogenados. Eles concluem que a maior densificação foi alcançada com pressão de prensagem de 360 MPa e sinterização a 1450°C por 4h, obtendo-se 98,6% de densificação e resistência à compressão de 1094,14 MPa. Também conseguiram obter peças utilizando-se pressão de prensagem de 200 MPa sem adição de ligante.

Prado *et al.* (2018) apresentam a obtenção de Ti e várias ligas de Ti por metalurgia do pó convencional acoplado com ureia. O Quadro 7 apresenta as propriedades obtidas pelos autores, os quais afirmam que as ligas Ti-13Nb-13Zr e Ti-35Nb-7Zr apresentaram os melhores resultados nas análises realizadas. As análises de biocompatibilidade realizadas pelo autor mostram que as ligas Ti-13Nb-13Zr, Ti-35Nb, e Ti-35Nb-7Zr-5Ta: promoveram crescimento da cultura celular; melhoraram a mineralização da matriz óssea; induziram o recrutamento de osteoblastos; e deram suporte para o crescimento ósseo, desenvolvendo um contato íntimo entre a superfície porosa do material e o osso de forma rápida. Estes resultados reforçam a possibilidade de se produzir a liga Ti-13Nb-13Zr porosa pela técnica de agente espaçante acoplada à metalurgia do pó, possuindo módulo de elasticidade de 11,76 GPa próximo aos dos ossos trabecular (0,02 – 0,5 GPa) e cortical (3-30 GPa) apresentados no Quadro 2.

Quadro 7 – Propriedades de metais porosos produzidos pela técnica de *space-holder*.

Biomaterial	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tamanho médio de poro (μm)	Porosidade
Ti cp	12,01	113 ($\pm 24,44$)	39,06% ($\pm 1,09\%$)
Ti-6Al-4V	12,87	104,1 ($\pm 16,16$)	40,61% ($\pm 7,81\%$)
Ti-13Nb-13Zr	11,76	105 ($\pm 23,37$)	39,91 % ($\pm 6,35\%$)
Ti-35Nb	7,7	72,87 ($\pm 8,53$)	47,89% (4,53%)
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	9,21	102,7 ($\pm 15,68$)	42,55% (7,8%)

Fonte: Adaptado de Prado *et al.* (2018).

Portanto da revisão dos artigos de: Bottino *et al.* (2008, 2009); Duvaizem *et al.* (2010, 2012, 2015); Goia *et al.* (2012); Henriques *et al.* (2003, 2005a, 2008, 2010a, 2010d); Kong *et al.* (2020); Li *et al.* (2016); Niespodziana, Jurczyk, Jurczyk (2008); Petroni, Paula, Henriques (2013b); Pinto (2016); e Prado *et al.* (2018), verificamos que para a produção de arcabouços via metalurgia do pó, a técnica de produção de pó de hidrogenação-desidrogenação (HDH) é a mais promissora para redução de custos. Obter-se a liga Ti-13Nb-13Zr apenas misturando os pós elementares ou hidretos de Ti, Nb, e Zr requer otimização no processo de sinterização para haver distribuição homogênea dos elementos de

liga. Particularmente misturar-se os pós elementares de Ti, Nb e Zr para obter a liga Ti-13Nb-13Zr requer temperaturas de sinterização acima de 1400°C e tempos de sinterização acima de uma hora. No entanto partir dos pós de hidretos de Ti, Nb e Zr pode permitir obter a liga em temperaturas de sinterização de 1000°C, sendo mais viáveis e com potencial para redução de custos de produção. As técnicas de atomização a gás ou de eletrodo rotativo a partir do lingote da liga, produzem pós esféricos adequados para impressão 3D e com boa distribuição nos elementos de liga, porém são mais caras que a técnica de hidrogenação-desidrogenação. A moagem de alta energia pode ser uma solução tão acessível quanto a hidrogenação-desidrogenação, com potencial para melhorar a homogeneização na distribuição dos elementos de liga, formação da liga a temperatura ambiente, e redução na temperatura de sinterização da liga, contudo ela ainda é experimental e requer otimização para reduzir contaminação introduzida pelo meio de moagem, consequentemente esta é a desvantagem desta técnica.

A técnica de agente espaçante se mostrou efetiva para se obter porosidade controlada, permitindo melhor osseointegração, além de ser uma técnica de menor custo de produção de metal poroso. Entretanto a porosidade inserida é aleatória, todavia ainda assim é uma técnica muito promissora. Assim devido aos potenciais das técnicas de hidrogenação-desidrogenação, de metalurgia do pó de hidretos, e de agente espaçante acoplado a metalurgia do pó convencional, decidiu-se no presente trabalho obter o pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado por HDH a partir de cavacos da liga, e desenvolver a metalurgia do pó da liga hidrogenada acoplado com agente espaçante para se obter o arcabouço da liga. Não se encontrou na literatura estudo similar o que torna este desenvolvimento inovador e com potencial para produzir arcaboços metálicos, com elementos de liga não citotóxicos, e mais acessíveis.

3.2 Técnicas de produção de metal poroso

O módulo de elasticidade de ligas metálicas pode ser reduzido e/ou controlado por meio de técnicas de fabricação capazes de introduzir porosidade no material de forma controlada, de modo que o módulo de elasticidade E em esponjas metálicas de poros abertos cai seguindo a relação $E = E_s C (\rho / \rho_s)^2$, onde ρ é a densidade do material com porosidade, C é uma constante de fator de escala, e E_s e ρ_s são o módulo de elasticidade e densidade do material sem porosidade, respectivamente. Além de reduzir o módulo de elasticidade, caso

se inserira 60% de porosidade formando uma rede de poros interconectos entre si e entre a superfície, e com tamanho de poros entre 100 e 1000 μ m pode-se permitir: o crescimento de células ósseas; a troca de nutrientes; e crescimento de vasos sanguíneos para manutenção das mesmas. Consequentemente o osso crescerá no interior dos poros, permitindo assim uma melhor osseointegração do material (BIESIEKIERSKI *et al.*, 2021b; BIGHAM *et al.*, 2020; MUNIR *et al.*, 2020; ZHANG; CHEN, 2019). É importante ressaltar que na literatura esta estrutura de poros interconectos em 3 dimensões tem duas terminologias. Na área de engenharia de tecidos é chamada de arcabouço, porém as técnicas de produção de metais porosos geralmente são referidas como técnicas de produção de esponjas metálicas. Portanto na busca dos processos para produção que permitam inserção de poros buscou-se pelos dois termos.

Existem várias técnicas de fabricação que permitem a inserção de poros em metais as quais são revisadas com maiores detalhes nos trabalhos de Bigham *et al.* (2020), Dunand (2004), Neikov (2019), Ryan, Pandit, e Apatsidis (2006), Singh *et al.* (2010), Singh e Bhatnagar, (2018), Zhang e Chen (2019) e Zhao *et al.* (2018). Nestes processos o metal pode estar ou fundido, ou na forma de pó, ou na forma de gás, ou na forma de íons, e a porosidade pode ser gerada instantaneamente ou em uma etapa de decomposição de parte de um produto intermediário produzido (NEIKOV, 2019; SINGH; BHATNAGAR, 2018).

Entre os processos que geram porosidade fechada encontram-se: inserção no metal fundido de agente formadores de gás; injeção de gás no metal fundido; inserção de agente formador de gás no lingote; solidificação de sistema eutético sólido gás e mistura de agente formador de gás com pó metálico. Já entre as técnicas que formam porosidade aberta temos: metalurgia do pó convencional com sinterização incompleta de pó metálico; técnica de metalurgia do pó convencional acoplada com agente espaçante; inserção do metal fundido em molde com células abertas; fundição de precursor/cera perdida; método de replicação de esponja; congelamento direcionado (*freeze casting*); conversão de precursor cerâmico poroso em metal; síntese por combustão; sinterização de fios ordenados; deposição eletrolítica; deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*); deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition, PVD*); deposição de vapor direcionada por feixe de elétrons; consolidação de pó assistida por campo elétrico (também conhecida como técnica de consolidação assistida por campo com sigla em inglês FAST, sinterização a plasma por centelha com sigla em inglês SPS, sinterização ativada por plasma com sigla em inglês PAS, e compactação com descarga elétrica com sigla em inglês EDC); e técnicas de

manufatura aditiva ou de impressão 3D (NEIKOV, 2019; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006; SINGH *et al.*, 2010; SINGH; BHATNAGAR, 2018).

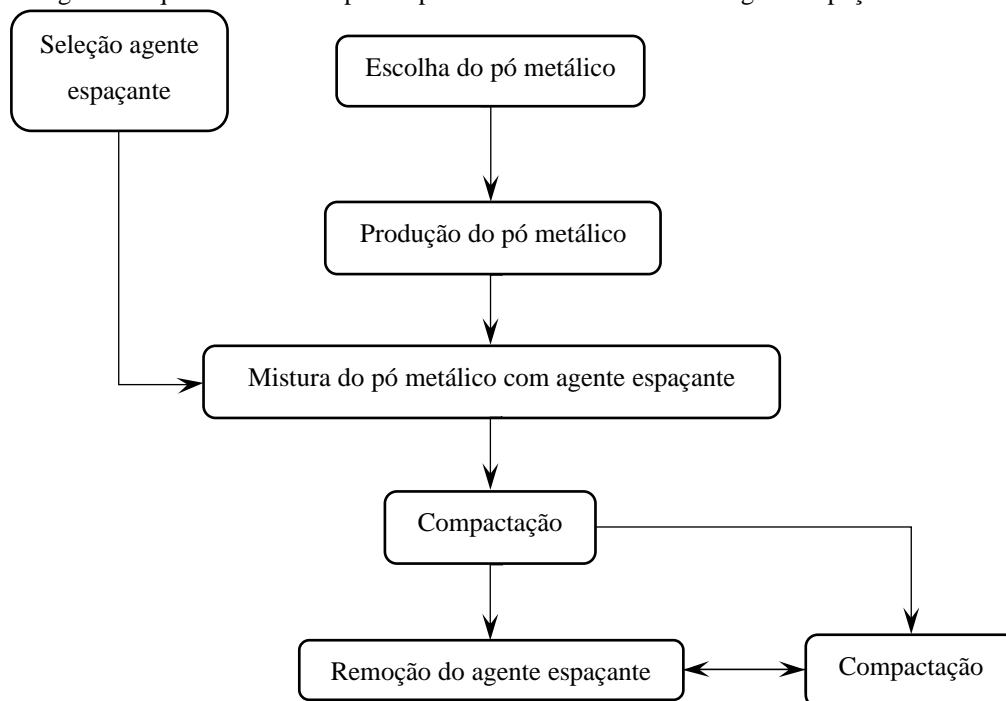
As técnicas de produção que geram porosidade fechada, apesar de serem amplamente aplicadas na indústria não são adequadas para produção de arcabouços, pois eles requerem que a porosidade seja aberta (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006). Além do mais os metais refratários que compõe a maioria das ligas de titânio do tipo β são muito reativos em temperaturas acima de 300°C com oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, os quais são geralmente liberados pelos agentes formadores de gás ou estão presentes nos gases inseridos nos metais fundidos, o que deterioraria estes materiais, e desse modo estas técnicas não são indicadas para fabricação destes metais porosos (SINGH *et al.*, 2010; SINGH; BHATNAGAR, 2018). Por fim como já comentado as técnicas em que se necessita fundir o metal gastam muito mais energia e são mais caras que as técnicas em que se utiliza a metalurgia do pó, que é mais barata. Desta forma as técnicas de produção que inserem porosidade aberta são mais adequadas para produção de arcabouços.

Entre as técnicas de inserção de porosidade aberta a forma mais simples e barata de se obter esponjas de Ti e suas ligas é por meio da metalurgia do pó convencional, na qual forma-se a peça em uma etapa de conformação e depois realiza-se a sinterização. Nesta etapa pelo controle de temperatura e tempo as partículas de pó se ligam nos pontos de contato formado-se o pescoço, o qual pode crescer até dar origem ao contorno de grão no estágio final da sinterização. Todavia caso a sinterização seja interrompida no estágio intermediário, os pescoços param de crescer permitindo que a porosidade inserida esteja interconectada. Esta técnica também pode ser usada para se fazer recobrimentos porosos ou produzir peças com gradiente de porosidade. Porém o máximo de porosidade que pode ser inserida por esta técnica para maioria dos metais é de aproximadamente 50% (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; DUNAND, 2004; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006).

Para superar esta limitação a técnica de metalurgia do pó convencional pode ser acoplada com a técnica de agente espaçante. As etapas de processamento desta técnica serão mais detalhada nos próximos tópicos e estão sumarizadas no fluxograma apresentado na Figura 7. Inicialmente realiza-se a escolha do pó metálico a ser usado de acordo com as propriedades desejadas para uma determinada aplicação. Na sequência produz-se o pó, mistura-se com um agente espaçante (previamente escolhido de forma a inserir a porosidade desejada sem contaminar o material), realiza-se a compactação da mistura dos pós metálico e agente espaçante, e dependendo da forma de decomposição do agente espaçante ou se

realiza a remoção dele antes da sinterização por decomposição térmica, ou se realiza a remoção após a sinterização por lixiviação com solvente adequado (DUNAND, 2004; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006; SINGH; BHATNAGAR, 2018). A técnica de SPS pode ser utilizada como uma forma de compactação e sinterização nas técnicas de metalurgia do pó convencional e acoplada com agente espaçante. Nela posiciona-se o pó ou mistura de pós em uma matriz e punções de grafite, de modo que enquanto se realiza a prensagem uniaxial, simultaneamente aplica-se descargas elétricas de tal forma que gera um plasma no interior da matriz fazendo o material sinterizar. A quantidade de pulsos é que vai determinar o quanto os pescoços formados entre as partículas durante a compactação irão crescer. Esta técnica evita o processo de sinterização convencional geralmente realizado em elevadas temperaturas (1200 a 1400°C), sob alto vácuo (melhor que 10^{-4} Pa) e em longos tempos (RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006). Porém este processo ainda é pouco acessível.

Figura 7 – Diagrama esquemático das etapas de processamento da técnica de agente espaçante.



Fonte: Próprio autor.

Portanto entre todas as técnicas de produção de metal poroso com porosidade aberta e interconecta revisadas, as que apresentaram menor custo de produção foram as baseadas na metalurgia do pó convencional, já que a técnica de metalurgia do pó com agente espaçante

permite obter mais de 50% de porosidade. Para ressaltar o potencial desta técnica de se obter arcabouços a custos mais acessíveis, o tântalo poroso é o metal poroso que vem sendo mais aplicado como arcabouço em regiões que requerem esforço mecânico, e seu uso é limitado pelo seu alto custo e dificuldade de processá-lo. Assim Rodriguez-Contreras *et al.* (2021a) e Rupérez *et al.* (2015) propõem que a técnica de metalurgia do pó acoplada com agente espaçante é uma técnica fácil e barata de produção, sendo capaz de produzir um arcabouço de Ta com propriedades equiparáveis ao Trabecular Metal™ e possivelmente a menor custo. Desta forma devido o potencial de se obter um arcabouço com poros abertos e interconectados, com tamanho de poros entre 100 e 1000µm, e porosidade acima de 50%, bem como de se otimizar a inserção dessa porosidade para ajustar as propriedades mecânicas do material, ajustando-se o tamanho e quantidade de agente espaçante introduzido, decidiu-se utilizar no presente projeto de pesquisa esta técnica de produção de metal poroso, visando a possibilidade de se produzir o arcabouço da liga Ti-13Nb-13Zr no Brasil com a tecnologia disponível em nosso parque industrial.

3.3 Etapas de processamento da técnica de agente espaçante

3.3.1 Obtenção de pó metálico

A metalurgia do pó foi desenvolvida visando redução de custos e desperdício de material, visto que o pó é consolidado por prensagem e sinterização na peça final, logo existem duas abordagens que se destacaram principalmente no desenvolvimento da produção da liga Ti-6Al-4V: utilizar a técnica pré-ligado, ou seja, partir do pó da liga metálica; e utilizar o método de mistura de pós elementares (FANG *et al.*, 2018; FROES *et al.*, 2004; FROES, 2015c). Na técnica pré-ligado, primeiramente funde-se os elementos de liga para formá-la, depois aplica-se uma técnica de atomização para obter-se o pó, realiza-se a prensagem do mesmo para obter a peça a verde, e por fim sinteriza-se o pó pré-ligado. Já no método de mistura de pós elementares, como o próprio nome já diz, primeiramente os pós elementares são misturados, depois prensados e sinterizados (FANG *et al.*, 2018; FROES *et al.*, 2004; FROES, 2015c). Para melhorar a homogeneidade na distribuição dos elementos de liga deste método, os pós elementares podem ser submetidos a um processo de moagem de alta energia

(ou formação de liga mecanicamente, em inglês *Mechanical Alloying*), em que os pós elementares são pesados na composição da liga, adicionados à um jarro com esferas de moagem, posicionados em um tipo de moinho, e por meio da movimentação das esferas, são conformados, soldados e fraturados durante o choque entre as esferas de moagem como também entre elas o jarro, de modo que ao final do processo toda partícula conterá a mesma proporção dos elementos adicionados (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; HSU *et al.*, 2013; SURYANARAYANA, 2001). A formação da liga ocorre com a aplicação de temperatura posteriormente a produção do pó, podendo ser concomitantemente à etapa de sinterização (HSU *et al.*, 2013, 2014).

A forma de produção do pó irá gerar partículas com morfologia e características específicas. Na técnica de produção do pó por atomização as partículas tendem a ser esféricas, enquanto na moagem elas tendem a ficar na forma de lamelas ("*flakes*") (GERMAN, 1994; NEIKOV; GOPIENKO, 2019a; SURYANARAYANA, 2001; YOLTON; FROES, 2015). Isto faz com que estes pós tenham menor quantidade de áreas de contato durante a conformação da peça a verde. Além do mais na moagem os pós ficam mais frágeis apesar de mais resistentes, devido ao acúmulo de deformações severas. A formação do pescoço é então dificultada pois por apresentar muita resistência mecânica, a tendência é que as partículas do pó se fraturem ao invés de se deformarem e se ligarem mecanicamente durante o processo de conformação. Estas partículas também apresentam maior rugosidade superficial, o que faz com que parte da força aplicada seja perdida tentando-se vencê-la, para depois sim deformar os contatos e gerar o pescoço.

Já as partículas esféricas apresentam maiores áreas de contato umas com as outras, e menor rugosidade, então apresentam boa fluência bem como são fáceis de deslizar umas sobre as outras e preencher a matriz, por isso oferece um maior empacotamento. Assim naturalmente partículas esféricas tendem a se densificar mais em comparação com as que tem outros formatos (como o formato de lamela) durante a etapa de conformação e consequentemente de sinterização. Existem também outras morfologias de partículas obtidas por meio de outros processos, cada qual com sua característica (GERMAN, 1994; NEIKOV; GOPIENKO, 2019a). A diferença de empacotamento e formação de pescoços durante a etapa de conformação, irão gerar uma peça com maior quantidade de poros ou não dependendo da morfologia, dureza e resistência das partículas do pó. Além dos mais pós mais resistentes e rugosos exigirão pressões de prensagem maiores se um ligante e/ou lubrificante não for aplicado.

Idealmente os poros no arcabouço obtido pela técnica de agente espaçante devem ser formados por este, portanto quanto maior a densificação entre as partículas do pó metálico melhor, por consequência as partículas esféricas seriam as mais ideais por empacotarem mais que as partículas irregulares. Porém Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) em sua revisão bibliográfica afirmam que a resistência a compressão é mais afetada pela macroporosidade (gerada pela decomposição das partículas de agente espaçante) do que pela microporosidade (gerada pelo empacotamento das partículas do pó metálico entre as partículas do agente espaçante). Então há liberdade da escolha do método de produção do pó metálico.

Uma outra característica importante dos pós a ser observada é a distribuição do tamanho de partículas. A distribuição pode ser monomodal, gaussiana, bimodal ou polidispersa. A distribuição monomodal apresenta apenas um tamanho de partícula, enquanto que a gaussiana apresenta um range de tamanho de partícula próximo a um valor médio, no qual está concentrado mais da metade delas. A distribuição bimodal apresenta dois valores de tamanho de partícula diferentes em torno dos quais se encontram a maior parte das partículas. Já a polidispersa não apresenta um ponto específico entorno do qual se encontram o tamanho das partículas, mas ao longo do pó existe uma grande variedade de tamanhos de partículas com quantidade de partículas próximas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BRAM *et al.*, 2000; GERMAN, 1994).

Uma distribuição bimodal ou polidispersa é interessante uma vez que as partículas menores irão ocupar os interstícios das partículas maiores, fazendo com que haja menos espaços vazios no interior da peça. Já as monodispersas e gaussianas como boa parte das partículas apresentam tamanho similar, então sobram mais espaços vazios nos interstícios entre as partículas, consequentemente não só o empacotamento é menor durante a etapa de preenchimento da matriz como também a densificação é menor durante as etapas de prensagem e sinterização (GERMAN, 1994). Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) relatam em sua revisão que o tamanho de partícula mais utilizado é de 45 μ m, mas afirmam que quanto menor o tamanho de partícula maior a densificação do material, e devido a maior energia de superfície induz mais formação de apatita, todavia quando implantado pode liberar íons que são citotóxicos ou ela mesma apresentar citotoxicidade. Assim tem que se fazer um estudo de qual seria o tamanho de partícula ideal. Além do mais os autores afirmam que as partículas metálicas tem que ser algumas vezes menor que as do agente espaçante, contudo pode correr segregação, desse modo um ligante se faz necessário para evitá-la.

A forma de produção do pó pode também influenciar na etapa da sinterização, dependendo da quantidade de defeitos pré-existentes (gerados durante a produção do pó), e da

quantidade de pescoços que se formarão durante a etapa da conformação. Quanto maior o empacotamento mais áreas de contato entre as partículas haverá. Então os defeitos do material como discordâncias e vacâncias irão caminhar da superfície e interior do material para estes pontos de contato, fazendo-os crescer até que os poros deem lugar aos contornos de grão, caso seja dado tempo e energia suficiente durante a sinterização. Portanto a forma de produção do pó é extremamente importante pois irá influenciar nas demais etapas de processamento da metalurgia do pó, bem como nas propriedades finais por alterar a densificação do material. Outro ponto importante a se observar são as possíveis contaminações ocorridas durante o processo de produção do pó, pois se não forem evitadas ou controladas, estas podem alterar as características finais do material, inclusive podendo torná-lo citotóxico (GERMAN, 1994, 1996; PINTO, 2016).

As principais formas de produção de pó de Ti e suas ligas comercialmente disponíveis são as técnicas de redução química (ou processo termoquímico ou processo metalotérmico), de hidrogenação-desidrogenação (*hydrogenation/dehydrogenation*, HDH), atomização a gás (*gas atomization*, GA), de atomização a plasma de eletrodo rotativo (*plasma rotating electrode process*, PREP), e de atomização a plasma (*plasma atomization*, PA). Dentre estas técnicas a de HDH é a que possui menor custo de produção. As técnicas de eletrólise de compostos de Ti em sal fundido, de atomização centrífuga de metal fundido, de metalurgia de amálgama, e de redução de halogenetos de Ti ($TiCl_2$ e $TiCl_3$), bem como o processo FFC® também são comerciais, entretanto com produção em menor escala. Por fim outras técnicas vem sendo desenvolvidas mas ainda estão em estado experimental como os processos Armstrong®, CSIRO, MER, e formação de liga por moagem (*mechanical alloying*, MA) (ARACI; MANGABHAI; AKHTAR, 2015; BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; FROES, 2015b; MELLOR *et al.*, 2015; NEIKOV; GOPIENKO, 2019a; VAN VUUREN, 2015; WITHERS, 2015; YOLTON; FROES, 2015).

Como a técnica de HDH está entre as técnicas comercialmente mais utilizadas, como também é a que apresenta menor custo de produção de pó de Ti e suas ligas, logo decidiu-se utilizá-la no presente trabalho para obtenção de pó da liga Ti-13Nb-13Zr. Apesar deste processo produzir pó no formato angular e assim apresentar menor empacotamento quando comparado às partículas esféricas, a possibilidade de poder trabalhar com o pó hidrogenado faz com que na etapa de compactação o pó fracture e se rearranje para ocupar os interstícios das partículas maiores que não fraturaram, de modo que se pode atingir maior densificação do produto final quando comparado com a sinterização de partículas esféricas. Trabalhar

com o pó hidrogenado também traz uma série de outras vantagens como será mais detalhado na seção 3.4.

3.3.1.1 Hidrogenação-desidrogenação

O processo de hidrogenação e desidrogenação (HDH) para produção de pó de titânio de baixo custo vem sendo aplicado desde 1957. Pode ser utilizado também para produção de pós de zircônio, vanádio e tântalo. É possível aplicar também para produção de pó de ligas, como a liga Ti-6Al-4V. Ele é utilizado pela facilidade que o titânio, zircônio, vanádio, tântalo, e ligas destes metais tem de formar um hidreto estável a temperatura ambiente e frágil, que pode ser facilmente britado, moído, e peneirado produzindo assim pós com granulometria específica (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; GÖKELMA *et al.*, 2018; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011; NEIKOV; GOPIENKO, 2019b; OH *et al.*, 2014).

Para produção de pó de Ti é necessário que o material a ser hidrogenado tenha espessura abaixo de 5 cm de espessura, bem como tenha uma superfície livre de oxidação e nitretação, uma vez que camadas destes recobrimentos agem como barreiras para a infiltração do hidrogênio. Desse modo é necessário realizar-se uma limpeza da superfície antes de realizar-se o processo de hidrogenação, como lavagem com produtos para remoção de sujeira superficial e decapagem (BARBIS *et al.*, 2015; BARREIRO *et al.*, 2010; GABRIEL *et al.*, 2012). Para materiais com espessura superior a 5 cm, é necessário realizar-se mais de um processo de hidrogenação (BARBIS *et al.*, 2015).

Algumas das fontes mais utilizadas para fabricação de pó de Ti por HDH são: esponjas obtidas pelo processo Hunter ou Kroll com granulos menores que 2,54 cm; lingotes obtidos por fusão em forno de feixe de elétrons ou de arco voltaico (também permite a produção de pó por HDH de ligas de Ti); produtos acabados como placas, chapas e outros; e cavacos oriundos do processo de usinagem (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; GÖKELMA *et al.*, 2018; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011; OH *et al.*, 2014). O pó produzido apresenta morfologia angular, e a razão de aspecto pode ser correlacionada com a microestrutura do material utilizado como fonte para produção do pó. Um cuidado que deve ser tomado é com os sais remanentes dos processos de produção de Ti, uma vez que podem se depositar no sistema de vácuo, prejudicando-o. Desta forma é necessário realizar-se manutenção da zona quente de fornos com parede fria, bem como da bomba de

vácuo com troca regular do óleo. Para redução destes sais e de elementos de baixo ponto de fusão pode ser realizado ou uma lavagem com água, ou decomposição térmica, ou fusão do material de partida (BARBIS *et al.*, 2015; GABRIEL *et al.*, 2012; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011).

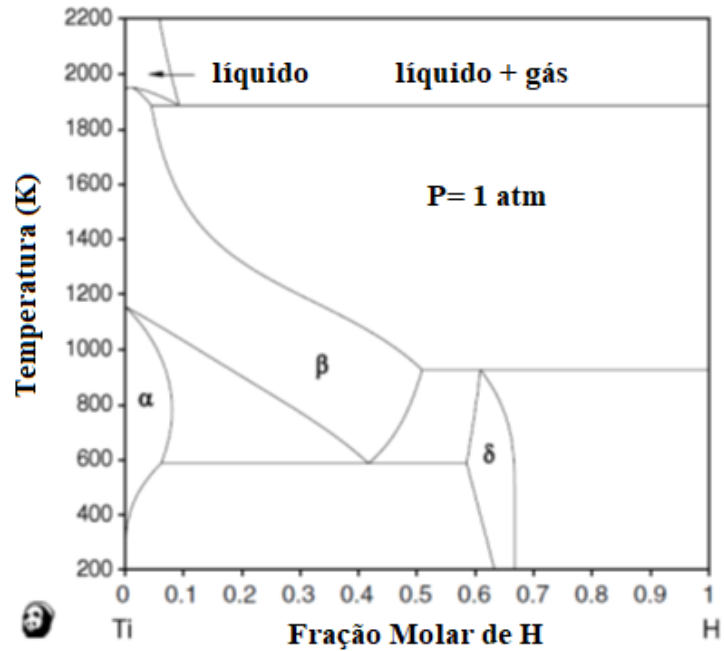
A ideia por trás do processo de HDH está no fato de o hidrogênio poder ser utilizado como um elemento de liga temporário, de forma que a formação do hidreto em um primeiro passo, que é uma fase frágil, pode ser revertida em um segundo passo com a remoção do hidrogênio (BARBIS *et al.*, 2015; FROES; SENKOV; QAZI, 2004; GÖKELMA *et al.*, 2018; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011; OH *et al.*, 2014; ZHOU; LIU, 2013). Esta ideia também pode ser aplicada para infiltrar hidrogênio no Ti de forma controlada, uma vez que este gera alterações nas fases estáveis e metaestáveis, bem como modificações em suas cinéticas de transformações, portanto pode melhorar os processos de fabricação do Ti como conformação, usinagem, produção de pó, compactação, sinterização, etc. A ideia de utilizar o hidrogênio como elemento de liga temporário está bem detalhada por Froes, Senkov, e Qazi (2004). Desta forma a utilização correta do hidrogênio como elemento de liga temporário pode ser uma ferramenta poderosa para melhoria do processamento e propriedades mecânicas do Ti e suas ligas (FROES; SENKOV; QAZI, 2004; ZHOU; LIU, 2013).

A base do processo de HDH é conhecer o diagrama de fases do sistema metal hidrogênio para verificar as fases e temperaturas em que a dissolução do hidrogênio é facilitada, bem como se ocorre formação de hidreto, que não somente é frágil como também permite realizar a moagem para formação do pó. Wang *et al.* (2010) faz uma revisão bibliográfica do diagrama de fases do sistema Ti-H para várias pressões. Observando-se os diagramas de fases calculados nas pressões de 1 atm e 10 atm apresentados nas Figura 8 e Figura 9, respectivamente, verificamos que abaixo de 1000°C praticamente haveria a presença apenas das fases Ti α , Ti β , Ti δ e hidrogênio gasoso. Na pressão de 10 atmosferas a 1000°C, com aumento da quantidade de hidrogênio inserido, pode ocorrer a presença de fase líquida.

A fase Ti δ é frágil e apesar de ser um composto estequiométrico, apresenta um campo de concentração próxima a estequiometria TiH₂, com composições que também são consideradas fase Ti δ . A quantidade mínima de hidrogênio para formação da fase Ti δ segundo Barbis *et al.* (2015), é de aproximadamente 2,16 %p ou 51,2 %a, mas o autor afirma que é mais comum utilizar 5 %p. Porém pelos gráficos apresentados Figura 8 e Figura 9, supõe-se que a quantidade mínima de H é ligeiramente maior perto de 60 %a, mas a diferença

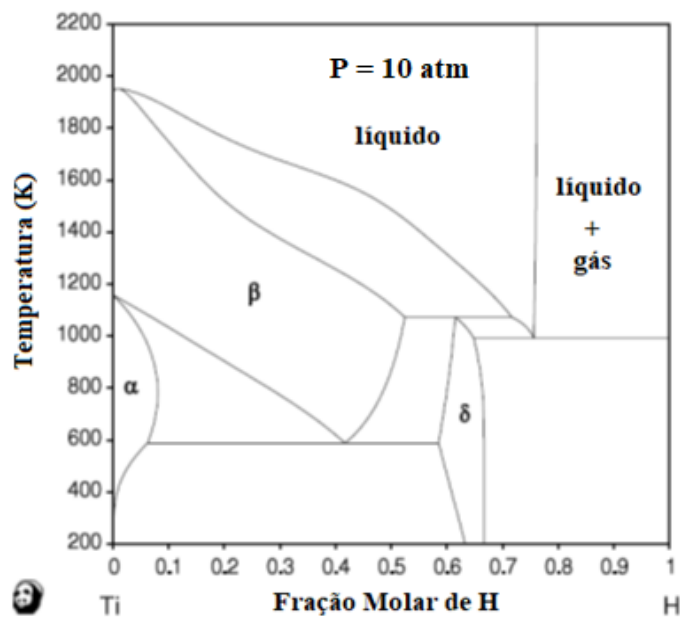
se explica devido ao fato de que estas figuras foram calculadas a partir de dados mais recentes.

Figura 8 – Diagrama de fases calculado do sistema Ti-H na pressão de 1 atm.



Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2010).

Figura 9 – Diagrama de fases calculado do sistema Ti-H na pressão de 10 atm.



Fonte: adaptado de Wang *et al.* (2010).

A formação da fase Ti δ é portanto necessária para que se possa fragilizar a peça de Ti e então realizar-se a britagem, a moagem e peneiramento para obtenção do pó, o qual pode ser desidrogenado ou não. Caso o pó seja desidrogenado é necessário realizar-se novamente moagem e peneiramento (sob atmosfera protegida para não ocorrer contaminação) para redução do tamanho de partícula, pois durante esta etapa as partículas sofrem sinterização e aglomeram formando partículas maiores (BARBIS *et al.*, 2015; BARREIRO *et al.*, 2010; MAYA *et al.*, 2012).

Para melhorar as propriedades do Ti pode-se adicionar elementos de liga, os quais vão alterar a estabilidade das fases bem como podem gerar outras fases, desse modo as fases podem ser manipuladas por meio do processamento para gerar microestruturas e propriedades específicas. Assim também pode ser desejável obter-se pós de liga de Ti por meio do processo de HDH. Como a adição de elementos de liga geram alterações na estabilidade das fases que podem se formar, isso pode dificultar ou facilitar o processo de HDH para obtenção de pós, dependendo se a fase Ti δ (TiH_{2-x}, com $x > 1$) é estabilizada a temperatura ambiente (FROES; SENKOV; QAZI, 2004).

Froes, Senkov e Qazi (2004) explicam a influência da concentração de H na formação de fases da liga Ti-6Al-4V, tanto no equilíbrio quanto fora do equilíbrio, bem como a relação dos elementos alfa e beta estabilizadores nestas transformações. A adição de vanádio ao titânio estabiliza a fase β , criando no diagrama de fases um amplo campo bifásico $\alpha + \beta$ no sistema Ti-V. Como o H também é um elemento beta estabilizador, quando adicionado junto com o vanádio ele reduz ainda mais a temperatura de transição da fase α para a fase β no sistema Ti-V-H. Com o aumento da adição de hidrogênio no sistema Ti-V-H ocorre redução da taxa de resfriamento crítica para formação martensítica, favorecendo a formação da fase martensítica ortorrômbica α'' . Outro efeito da adição de hidrogênio no sistema Ti-V-H é a supressão da fase ω em ligas com alto teor de vanádio. Em contrapartida, a adição de vanádio no sistema Ti-V-H suprime a formação da fase δ , portanto dificulta a obtenção de pó pelo processo HDH, de modo que acima de aproximadamente 6 %p de V não consegue-se obter a fase δ (FROES; SENKOV; QAZI, 2004).

A utilização do Nb e Zr como elementos de liga no Ti é promissora para obtenção de arcabouços de ligas de Ti. Mas para a produção de pós de ligas de Ti por HDH com estes elementos é necessário conhecer o diagrama de fases e de transformação – tempo - temperatura do sistema Ti-Nb-Zr-H, todavia não se encontrou na literatura os mesmos. DENG *et al.* (2013) apresentam um estudo mais detalhado sobre a influência da adição de Zr ao Ti na absorção de H, e segundo os autores a adição de Zr expande os parâmetros de

rede, o que permite que mais hidrogênio seja absorvido até o limite de 2,53 %p para a liga Ti-40Zr.

POPOV *et al.* (1997) estudaram a influência da adição de H no sistema Ti-Nb, e segundo os autores com adição de 5,4 %a de Nb e de 5 %a de H causa a mudança da simetria da fase martensítica de hexagonal para ortorrômbica, ou seja, favorece a formação da fase Ti α'' em vez da Ti α' , a qual segundo Zhang, Liu e Jin (2001) e Zander, Olson, e Eliezer (2003) se forma sob resfriamento rápido no diagrama Ti-Nb abaixo de 15 %a ou 13 %p de Nb. Ainda segundo POPOV *et al.* (1997) adições de H maiores que 10 %a permite a formação da fase Ti β metaestável. Por fim POPOV *et al.* (1997) ainda afirmam que adições de H acima de 15 %a surgem linhas no difratograma que não podem ser relacionadas às fases de Ti conhecidas, logo são referentes a uma fase que contém hidrogênio a qual convencionou-se chamar de fase X.

Segundo POPOV *et al.* (1997) a fase X possui: estrutura tetragonal de corpo centrado; número do grupo espacial 139; simetria I4/mmm; número Wyckoff 2a; e parâmetros de rede $a=0,33$ nm e $c=0,37$ nm. Ela se forma de uma reação eutetóide, conseqüentemente é necessária uma quantidade certa de H para uma determinada quantidade de Nb para se formar. Assim aumentando-se a quantidade de Nb na liga reduz-se a quantidade de H necessária para a formação da fase X, bem como estabiliza-se o hidreto TiH ao invés do TiH₂ (presente em quantidade significativa em ligas contendo até 9,6 %a de Nb). Quanto a fase ω verifica-se dos artigos de POPOV *et al.* (1997) e de Zhang, Liu e Jin (2001) que a adição de H não altera a sua formação, a qual ocorre em resfriamento um pouco mais lento fora do equilíbrio ou envelhecimento para adições de Nb entre 15 e 35,8 %a. Como a liga Ti-13Nb-13Zr (% em peso) apresenta 8 %a de Nb teoricamente ainda se forma uma grande quantidade de TiH₂, o que permitiria a realização do processo HDH para produção do pó da liga.

A formação do TiH₂ é espontânea e exotérmica iniciando-se em temperaturas acima de 650-725°C, de modo que causa uma fragilização profunda no material (BARBIS *et al.*, 2015; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011; NEIKOV; GOPIENKO, 2019b). Segundo Gökelman *et al.* (2018) e Mitkov e Božić (1996) o hidreto de Ti se forma acima da pressão e temperatura críticas, e se decompõe abaixo delas. Quando esta fase se forma, ela assume a estrutura tetragonal de face centrada distorcida com relação a fase hexagonal compacta devido a adição de H, conseqüentemente faz com que ocorra uma expansão volumétrica de 3 a 5% no material, que no caso do Ti puro faz com que ele solte lascas das superfícies hidrogenadas de forma similar a descascar cebolas. Esse efeito ajuda reduzir a espessura de peças com espessura superior a 4 cm (BARBIS *et al.*, 2015).

Para realização da hidrogenação geralmente é utilizado um forno que seja capaz de atingir temperaturas até 1000°C, bem como suportar alto vácuo e elevadas pressões, de forma que nestas condições sob atmosfera de hidrogênio ele não colapse, o que pode gerar acidentes graves. Estes fornos geralmente são de batelada (ou seja, que produzem lotes de quantidade específica de material) e podem possuir linha de vácuo resfriada à água ou algum outro sistema para resfriamento do gás hidrogênio para proteger o sistema de vácuo de degradação (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018). Se o gás hidrogênio não for de alta pureza, talvez seja necessário utilizar algum aparato para purificá-lo antes de ser inserido para realização do processo de hidrogenação, desse modo caso não seja bem feita a purificação, ela se torna uma das desvantagens do processo (NEIKOV; GOPIENKO, 2019b).

Barbis *et al.* (2015) informam que pode se formar uma atmosfera explosiva de misturas de hidrogênio e ar, com concentrações de hidrogênio entre 5% e 95%, desta forma é necessário tomar-se muito cuidado para não haver vazamentos nas linhas e nem no forno, para evitar-se acidentes, danos pessoais e aos equipamentos. Mesmo que a quantidade de ar esteja fora do range de perigo de explosão, sua presença irá oxidar os materiais a serem hidrogenados comprometendo a qualidade do produto, por isso é mais um motivo para se ter um sistema bem isolado. Para realizar-se uma boa checagem primeiramente é necessário reduzir ao máximo a umidade e possíveis voláteis no sistema, uma vez que até sua completa remoção um alto vácuo não pode ser atingido, e podem inclusive serem confundidos com vazamentos. Pelo mesmo motivo geralmente é necessário realizar-se uma etapa de secagem do material a ser hidrogenado. Na sequência verifica-se as possíveis fontes de vazamento, como por exemplo conexões, flanges, registros, entradas de termopar, O-rings, mangueiras, soldas, e até mesmo possíveis furos no sistema como um todo. Pode-se ir ou com um detector de vácuo, ou uma unidade de detecção de gás hélio verificando-se seção à seção do sistema a partir da bomba de vácuo possíveis fontes de vazamento, bem como já ir realizando-se as correções (BARBIS *et al.*, 2015).

Depois de se observar que o sistema está seguro, bem como realizar-se a limpeza e secagem prévia do material a ser hidrogenado, carrega-se o mesmo no forno, aquecendo-o até a temperatura de hidrogenação, e mantém-se nesta temperatura por um tempo para se homogeneizar a temperatura do forno (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; GABRIEL *et al.*, 2012; GÖKELMA *et al.*, 2018; OH *et al.*, 2014). Nesta etapa, após realizar-se as purgas necessária para limpeza da atmosfera, pode-se manter o forno com atmosfera de Ar

para facilitar os processos de transporte de calor pelo forno, desse modo facilitando a homogeneização da temperatura. Ao atingir-se a temperatura de hidrogenação, que para o Ti comercialmente puro (Ti cp) é de 700°C, insere-se o hidrogênio no sistema (que está sob vácuo) na forma de fluxo ou pressão (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018).

Pelo Quadro 8 verificamos que há uma grande variação na literatura da temperatura e pressão utilizados na etapa de hidrogenação tanto para o Ti quanto para outros materiais. Segundo Barbis *et al.* (2015) hidretos de Ti formados à temperaturas menores são menos frágeis, o que influencia na etapa de moagem e formação do pó. Estes autores ainda informam que esponjas de Ti cp absorvem entre 4 e 5 %p de H (BARBIS *et al.*, 2015). KUDIAROV *et al.* (2017) estudaram não somente a absorção bem como a dessorção do hidrogênio no titânio e a relação com a formação de fases. Segundo os resultados encontrados pelos autores elevar a temperatura de hidrogenação de 400 para 550°C aumentou em 1,3x a absorção de H, enquanto que o aumento de pressão de 0,5 para 2 atm elevou a absorção de H em 1,27x.

Shen e Wu (2016) reportam em seu estudo pressões em que ocorrem a transformação da fase β para δ com aumento de pressão a uma dada temperatura, de modo que por exemplo a 550°C e concentrações de H acima de 1,48 %p a fase β se transforma em δ com pressões acima de 8347 Pa. Assim quanto maior a temperatura maior é esta pressão. Logo, destes estudos e de acordo com a explicação de Fang *et al.* (2018) a hidrogenação e a quantidade de hidrogênio mantida em equilíbrio no material é dependente não somente da temperatura como também da pressão sendo uma função de ambas, portanto este é o motivo pelo qual encontramos uma grande variação na literatura da temperatura e pressão de hidrogenação conforme exemplifica o Quadro 8. Fang *et al.* (2018) afirmam que assumindo-se uma pressão constante: a pressão de equilíbrio do H no sistema Ti-H aumenta com a temperatura; e a força motriz para formação do hidreto aumenta com a redução da temperatura, de modo que aquecer-se o Ti a 700°C a quantidade de H vai atingir uma concentração numa pressão de equilíbrio de H, a qual aumenta com o resfriamento, pois a pressão de equilíbrio de H cai com a temperatura.

Quadro 8 – Condições de hidrogenação do titânio, nióbio, zircônio e algumas ligas.

Material	Temperatura de hidrogenação (°C)	Tempo de Hidrogenação	Pressão de hidrogênio (x10⁵Pa)	Pressão de hidrogênio (kgf/cm²)	Fonte
Ti cp	400	~20 min	0,5	0,5	(KUDIAROV <i>et al.</i> , 2017)
Ti cp	450	-	-	-	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019)
Ti cp	500	3h	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; GALVANI; HENRIQUES; LEMOS, 2012; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2010a, 2003, 2005b, 2005a, 2010d, 2010c, 2010b, 2010f; PETRONI <i>et al.</i> , 2016; PETRONI; PAULA; HENRIQUES, 2013a)
Ti cp	550	~40 min	1,9	2	(KUDIAROV <i>et al.</i> , 2017)
Ti cp	600	-	1	1,02	(BARREIRO <i>et al.</i> , 2010)
Ti cp	600	2 h	5 a 7	5,1 a 7,14	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Ti cp	~750	-	-	-	(MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011)
Ti cp	700	-	10000	10197,16	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2010)
Ti cp	700	-	10	10,2	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2012, 2015)
Nb	600	-	10000	10197,16	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2010)
Nb	600	-	10	10,2	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2012, 2015)
Nb	800	3h	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; GALVANI; HENRIQUES; LEMOS, 2012; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2010a, 2003, 2005b, 2005a, 2010d, 2010c, 2010b, 2010f; PETRONI; PAULA; HENRIQUES, 2013b)
Nb	800	1h	1,5	1,53	(GABRIEL <i>et al.</i> , 2012)
Zr	500	-	10000	10197,16	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2010)
Zr	500	-	10	10,2	(DUVAIZEM <i>et al.</i> , 2012, 2015)

Continua

Conclusão

Material	Temperatura de hidrogenação (°C)	Tempo de Hidrogenação	Pressão de hidrogênio (x10 ⁵ Pa)	Pressão de hidrogênio (kgf/cm ²)	Fonte
Zr	500	3h	-	-	(HENRIQUES <i>et al.</i> , 2010a, 2010c; PETRONI; PAULA; HENRIQUES, 2013b)
Zr	800	3h	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; GALVANI; HENRIQUES; LEMOS, 2012; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2005b, 2010d, 2010b, 2010f)
Ti-Mo	600	2 h	5 a 7	5,1 a 7,14	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Ti-V	600	2 h	5 a 7	5,1 a 7,14	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Ti-6Al-4V	650	-	-	-	(KERR, 1985)
Ti-6Al-4V	500-1000	3-26h	1,5	1,53	(MITKOV; BOŽIĆ, 1996)
Ti-6Al-4V	700	~20 min	2,5	2,55	(GÖKELMA <i>et al.</i> , 2018)
Ti-6Al-4V	900 + 1000	4h + 6h	1,5	1,53	(BOZIC <i>et al.</i> , 2011)
Ti-xZr (x=25,30,35)	300	300s	14,8	15,09	(DENG <i>et al.</i> , 2013)
Ti-xNb (x=10,17,24, 30, 35,38,45,50)	800	-	0,8	0,82	(POPOV <i>et al.</i> , 1997)
Ti-13Nb-13Zr	800-1000	40 min	1,8	1,84	(FALCÃO <i>et al.</i> , 2020)
Nb-47Ti	800-1000	40 min	1,8	1,84	(FALCÃO <i>et al.</i> , 2020)
Nb-47Ti	650	3h	1,6	1,63	(GUZMÁN <i>et al.</i> , 2021 ^a)
Ti-53Nb	650	3h	1,6	1,63	(GUZMÁN <i>et al.</i> , 2021b)
Zr-34,4Ti-1,6Nb	600	-	1	1,02	(MAYA <i>et al.</i> , 2012)
Zr-34,5Ti-5,5Nb	600	-	1	1,02	(MAYA <i>et al.</i> , 2012)
Zircaloy-4	560,15	3h	0,3	0,31	(DUPIM <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: Próprio Autor.

O hidreto de titânio é classificado como um sólido inflamável, mas na forma de pó dificilmente entra em ignição em recipientes fechados. Já a poeira de hidreto (que tem maior

propensão de formar-se durante a moagem de Ti com concentração de H superior a 4 %p) quando não evitada em ambientes muito confinados como em meios de moagem, gera facilmente um flash branco e brilhante sem emitir som, liberando forças durante a combustão rápida que podem ser devastadoras, levando à explosões secundárias do pó de hidreto também presente no recipiente (BARBIS *et al.*, 2015).

Concentrações de H abaixo de 3,5%p permite melhor controle na etapa de redução de tamanho do hidreto. Contudo com concentrações muito baixas de H o material apresenta uma tenacidade residual, que vai exigir maiores forças durante a britagem e moagem, além de maior desgaste das superfícies dos britadores e meios de moagem por apresentar maior abrasividade, o que pode resultar em maior contaminação do pó produzido. Desta forma para se obter os melhores resultados no processo de britagem e moagem o processo de hidrogenação precisa ser otimizado. Os circuitos de moagem e classificação devem ser desenvolvidos evitando-se potenciais fontes de ignição do pó hidrogenado como: faíscas geradas pelo contato metal-metal ou descarga de carga estática na superfície de metais; e calor excessivo gerado durante a moagem, ou nas superfícies metálicas ou por motores (BARBIS *et al.*, 2015).

O processo de hidrogenação pode durar até 10 dias dependendo: da composição, da quantidade de material a ser hidrogenado, da quantidade de material que pode ser carregado no forno, e da quantidade de hidrogênio que se deseja inserir no material. Finalizado o processo de hidrogenação o forno é resfriado, e a atmosfera de hidrogênio é substituída pela de argônio ou vácuo. Ao atingir-se a temperatura ambiente, a atmosfera de argônio ou vácuo deve ser substituída de maneira lenta, para que ocorra lenta formação de camada passiva sobre a superfície do Ti. Uma vez que a passivação é um processo exotérmico deve ser realizado de maneira controlada, caso contrário pode-se perder todo material (BARBIS *et al.*, 2015; BARREIRO *et al.*, 2010; FANG *et al.*, 2018; MAYA *et al.*, 2012; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011).

Após a hidrogenação o material é britado em britadores de mandíbula ou de rolos, reduzindo-se o tamanho do material para menor que 5 cm. Normalmente insere-se argônio nos circuitos de britagem, e remove-se os finos gerados para evitar-se acidentes. Na sequência o material é moído em moinhos que aplicam forças de atrito, como moinhos de bolas no regime de cascata, até obter-se o pó com uma granulometria desejada (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018). Porém é muito difícil controlar a distribuição do tamanho de partículas de pós gerados a partir do Ti e suas ligas hidrogenadas. Assim geralmente ocorre uma dis-

tribuição maior que a desejada, com geração de uma grande porcentagem de partículas menores. Estas por apresentarem uma área superficial maior acabam reagindo mais com oxigênio e nitrogênio aumentando a contaminação do pó, além de terem a tendência de formarem aglomerados e sinterizarem durante o processo de desidrogenação. Após a moagem o material passa por análise de tamanho de partícula e análise química, ambas realizadas em atmosfera inerte, para avaliar se o pó está adequado (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011).

A desidrogenação ocorre realizando-se um recozimento sob vácuo. O pó considerado adequado é posicionado no forno, de forma que tenha uma grande superfície exposta, como por exemplo em bandejas resistentes a temperatura, ou em mobília desenvolvida especificamente para o forno. Então aquece-se o forno de maneira controlada para que a liberação de gás não gere muita pressão no forno danificando-o. Uma liberação muito rápida também pode gerar fluxo de gás, então a mobília do forno deve ser desenvolvida para evitar-se que o pó seja levado da câmara do forno para o sistema de vácuo, danificando-o e perdendo-se o pó. Para o titânio comercialmente puro a desidrogenação inicia-se a 350°C, e a remoção completa ocorre a 700°C. O processo termina quando o vácuo volta à condição inicial antes do início do processo, o que indica que o sistema de vácuo conseguiu atingir a sua máxima capacidade novamente (BARBIS *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2018; FROES; SENKOV; QAZI, 2004; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011).

Kudiiarov *et al.* (2017) observaram ainda que a 540°C ocorre dessorção de H e que a 609°C ocorre transformação da fase α para fase β , acompanhada de mais dessorção de H, onde podemos inferir que se elevarmos a temperatura até o campo β sob vácuo seria suficiente para remoção da maior quantidade possível de H inserido. Como o hidrogênio é um elemento β estabilizador, ele reduz a temperatura de transformação da fase α para fase β do Ti, como pode ser observado na Figura 8. Ma *et al.* (2015) estudou a taxa de aquecimento na dessorção de hidrogênio e Mandrino; Paulin e Škapin (2012) estudaram a desidrogenação do TiH₂, e apesar de seus resultados apresentarem diferenças nas temperaturas em que ocorrem a desidrogenação e transformação da fase α para fase β , eles são coerentes com os apresentadas por Kudiiarov *et al.* (2017), reforçando a hipótese de que um tratamento térmico de recozimento no campo β sob vácuo seja suficiente para remoção do H. Esta aproximação pode ser utilizada para desidrogenação de ligas de Ti, uma vez que existem poucos estudos investigando esta etapa do processo como pode ser observado no Quadro 9, o qual apresenta algumas condições de desidrogenação para o Ti e algumas de suas ligas encontradas na literatura.

Quadro 9 – Condições de desidrogenação do titânio e suas ligas.

Material	Temperatura de desidrogenação (°C)	Tempo de desidrogenação	Vácuo (Pa)	Vácuo (mbar)	Fonte
Ti cp	~350	-	-	-	(MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011)
Ti cp	500	-	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2003, 2005b, 2005a, 2010f)
Ti cp	540 e 609	-	-	-	(KUDIAROV <i>et al.</i> , 2017)
Ti cp	600	-	-	-	(BARREIRO <i>et al.</i> , 2010)
Ti cp	625	-	-	-	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019)
Ti cp	700	2h	$6,7 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-5}$	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Ti-Mo	700	2h	$6,7 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-5}$	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Ti-V	700	2h	$6,7 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-5}$	(OH <i>et al.</i> , 2014)
Nb	490	80 min	-	-	(GABRIEL <i>et al.</i> , 2012)
Nb	800	-	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2003, 2005b, 2005a, 2010f)
Zr	800	-	-	-	(BOTTINO <i>et al.</i> , 2009; HENRIQUES <i>et al.</i> , 2005b, 2010f)
Ti-6Al-4V	450-830	2-14h	0,00133	$1,33 \times 10^{-4}$	(MITKOV; BOŽIĆ, 1996)
Ti-6Al-4V	650-760	3,5-8h	0,01	$6,67 \times 10^{-5}$	(KERR, 1985)
Ti-6Al-4V	700	~15 min	-	1	(GÖKELMA <i>et al.</i> , 2018)
Ti-6Al-4V	820	12h	$13,3 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-7}$	(BOZIC <i>et al.</i> , 2011)
Ti-13Nb-13Zr	700	5h	-	10^{-4}	(FALCÃO <i>et al.</i> , 2020)
Nb-47Ti	650	3h	-	10^{-5}	(GUZMÁN <i>et al.</i> , 2021 ^a)
Nb-47Ti	700	5h	-	10^{-4}	(FALCÃO <i>et al.</i> , 2020)
Ti-53Nb	650	3h	-	10^{-5}	(GUZMÁN <i>et al.</i> , 2021 ^b)
Zr-34,4Ti-1,6Nb	600	-	-	-	(MAYA <i>et al.</i> , 2012)
Zr-34,5Ti-5,5Nb	600	-	-	-	(MAYA <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: Próprio Autor.

Ao fim da desidrogenação o pó deve ser manipulado em atmosfera inerte. Indica-se uma segunda moagem para recuperar a granulometria do pó hidrogenado, apenas caso haja formação de aglomerados, formados pela sinterização do pó durante a desidrogenação, dado que o material desidrogenado é mais resistente e gera mais desgaste nos meios de moagem,

o que pode gerar contaminação do pó (BARBIS *et al.*, 2015; BARREIRO *et al.*, 2010; MAYA *et al.*, 2012). Se o meio de moagem utilizado nesta segunda moagem for magnético como o aço, o mesmo pode ser separado do pó de titânio (que é paramagnético) por imãs ou mesmo removido por solução diluída de ácido clorídrico (BARBIS *et al.*, 2015). Na sequência o pó de Ti é geralmente classificado em peneiras de *oversize/undersize* 120/270 com vibração ultrassônica para evitar que o pó entupa as peneiras, devido à sua morfologia angular, de modo a se produzir um pó com tamanho de partícula com *oversize/undersize* de 100/325 mesh (BARBIS *et al.*, 2015; MAYA *et al.*, 2012; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011).

No presente trabalho de pesquisa decidimos produzir pó da liga Ti-13Nb-13Zr por hidrogenação seguido de moagem e trabalhar com o pó hidrogenado, para avaliar a viabilidade de reduzir-se a pressão necessária na etapa de compactação, e assim evitar a fratura do agente espaçante. Segundo Fang *et al.* (2018) o TiH_2 é mais impermeável ao oxigênio em ar, quando comparado com o $Ti\alpha$ metálico. Portanto ao trabalhar com a liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada pode ser vantajoso para realizar-se a etapa de prensagem ao ar. Além do mais, o hidrogênio removido durante a desidrogenação pode reagir com o oxigênio, logo reduzindo a contaminação do pó e até mesmo reduzindo a oxidação da superfície.

3.3.2 Seleção do agente espaçante

Alguns trabalhos mostram que controlando-se o tamanho e a quantidade de agente espaçante (*space-holder*) adicionado à mistura com pó metálico, consegue-se controlar a porosidade e propriedades mecânicas do metal poroso produzido, para que sejam adequadas para serem utilizados como arcabouço para recuperação de defeitos ósseos (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; KHODAEI *et al.*, 2018; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; WANG *et al.*, 2009; WEN *et al.*, 2001). Bobbert e Zadpoor (2017) apresentam uma revisão bibliográfica abordando a influência do tamanho de poro, da morfologia do poro, da topografia e composição química da superfície, e da rigidez na capacidade do osso crescer no interior desta estrutura de poros do arcabouço. Apesar de os autores afirmarem que com as informações disponíveis não foi possível encontrar os parâmetros para o design de uma estrutura de poros ideal, é possível inferir que tamanho de poro maior que 100 μm é necessário, uma vez que afeta o fornecimento de células para o interior dos poros e a viabilidade celular, visto

que poros menores que 100 μm não permitem que o oxigênio chegue até elas, as quais acabam morrendo.

Os autores ainda mostram que tamanho de poro maior que 400 μm é desejável para que ocorra a formação de vasos sanguíneos no interior dos poros. A última observação quanto ao tamanho de poros que se pode inferir é que um tamanho de poro entre 300 e 500 μm permite a formação de uma estrutura lamelar, que melhora o processo de regeneração. Assim um tamanho de poro por volta do range entre 400 e 500 μm parece ser razoavelmente bom, pois pode permitir que todos os eventos ocorram sem muito prejuízo bem como uma regeneração adequada. Quanto a composição química da superfície não somente a adição de quitosana ou hidroxiapatita aparentemente influencia positivamente os eventos descritos como também uma rugosidade maior (BOBBERT; ZADPOOR, 2017). Assim é interessante selecionar-se o tamanho de partícula do agente espaçante de tal forma que após a etapa de sinterização sejam obtidos poros próximos do range entre 400 e 500 μm .

Para decidir-se qual agente espaçante escolher, deve-se levar em consideração:

- a) biocompatibilidade e não citotoxicidade (principalmente se forem deixados resíduos após remoção, ou se estes interagirem com o pó metálico tornando-o citotóxico);
- b) estabilidade química;
- c) capacidade de remoção;
- d) baixo custo;
- e) disponibilidade do formato e tamanho de partícula desejado;
- f) e propriedades mecânicas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

O material agente espaçante não pode reagir com o pó metálico nem com um agente ligante adicionado à mistura de pós (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A reação do agente espaçante com o pó metálico pode deteriorar as propriedades finais do arcabouço, podendo inclusive inviabilizar a aplicação do mesmo (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; KIM *et al.*, 2013; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A reação do ligante com o agente espaçante pode deteriorar o último, distorcendo sua morfologia e tamanho de partículas, bem como os poros resultantes. É interessante que o agente espaçante seja capaz de ser removido rapidamente da estrutura para evitar contaminações do arcabouço pelos resíduos de sua decomposição. É importante também que o agente espaçante apresente baixo custo bem como esteja disponível com formato e tamanho de partícula similar ao formato e tamanho de macroporos que se deseja inserir no material.

Por fim é interessante que a partícula agente espaçante apresente resistência mecânica suficiente para suportar os esforços mecânicos aplicados a elas durante a etapa de conformação, pois caso contrário elas podem se deformar e até se fraturarem, o que fará com que o controle sobre a porosidade seja perdido (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

Quanto a morfologia das partículas do agente espaçante Arifvianto e Zhou (2014) concluem que para níveis de porosidade altos a morfologia esférica é mais indicada, porém Bobbert e Zadpoor (2017) em sua revisão demonstram que formas convexas favoreceriam o crescimento lamelar das células, o que favoreceria a recuperação, mas não conseguiu afirmar qual forma seria a forma ideal dizendo apenas que o maior impacto seria na resistência mecânica do material. Quanto a distribuição granulométrica Arifvianto e Zhou (2014) afirmam que uma distribuição mais estreita, controlada por peneiramento pode melhorar as propriedades mecânicas do material. Assim não somente a quantidade, a morfologia e a distribuição granulométrica do pó, mas também a forma como ocorre a mistura são fundamentais para se controlar a porosidade e os poros gerados. Portanto na próxima seção serão abordados os principais aspectos da mistura dos pós.

3.3.3 Mistura do pó metálico com agente espaçante

A porosidade e a interconectividade entre os poros são resultantes tanto da morfologia da partícula e da distribuição do tamanho de partícula do agente espaçante, quanto da sua fração volumétrica, a qual pode ser ajustada. A equação (1) nos mostra a relação entre a porosidade e a fração volumétrica de agente espaçante adicionada na mistura (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014).

$$P = \frac{V_{poro}}{V_{sc}} \approx \frac{V_{sh}}{V_{scp}} \quad (1)$$

$$P = \frac{(m_{sh}/\rho_{sh})}{(m_{sh}/\rho_{sh} + m_m/\rho_m)} \quad (2)$$

onde V_{poro} , V_{sc} , V_{sh} , e V_{scp} são o volume de poros, o volume total do arcabouço, o volume ocupado pelas partículas do agente espaçante e o volume total da pré-forma do arcabouço, respectivamente. Por meio da equação (2) pode-se definir a porosidade que se deseja inserir no arcabouço, sabendo-se a massa (m_m) e a densidade (ρ_m) do pó metálico como também a

massa (m_{sh}) e a densidade (ρ_{sh}) do agente espaçante. Entretanto a porosidade final do arcabouço acaba sofrendo um desvio com relação a calculada para ser inserida. Arifvianto e Zhou (2014) comentam que isso pode ocorrer devido à microporos, que podem ser gerados não somente pelos interstícios entre os pós metálicos como também pela baixa eficiência da mistura.

Uma vez que a macroporosidade do arcabouço é gerada pelo agente espaçante, logo a sua fração volumétrica e distribuição na mistura do pó irá determinar as propriedades finais do arcabouço. Na etapa de prensagem conforme vai aumentando-se a pressão ocorre um reordenamento das partículas e a formação de áreas de contato entre as partículas. Como na técnica de agente espaçante temos uma mistura de pós, desse modo irão ocorrer áreas de contato entre: as partículas do pó metálico; as partículas do pó metálico e do agente espaçante; e entre as partículas do agente espaçante. Assim poros abertos e interconectados são gerados pela degradação de partículas do agente espaçante que formaram áreas de contato entre si durante a etapa de prensagem, que ocorre antes da sinterização (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Em contrapartida os poros fechados são gerados pela decomposição de partículas do agente espaçante, que não formaram áreas de contato entre si durante a etapa de prensagem (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). É importante lembrar que a porosidade aberta pode ser gerada caso suspenda-se a etapa de sinterização no estágio intermediário, da mesma forma que os poros fechados podem ser resultantes de gases presos e coalescimento de poros pequenos com poros grandes no estágio final da sinterização (DUNAND, 2004; GERMAN, 1994, 1996; RYAN; PANDIT; APATSIDIS, 2006; SINGH; BHATNAGAR, 2018). Porém neste capítulo será considerado que idealmente a estrutura de poros seja formada apenas pelas partículas do agente espaçante. Logo, segundo Sharma *et al.* (2013) na fração volumétrica de agente espaçante de 55% ocorre a transição de poros fechados e isolados para poros abertos e interconectados. Portanto pode-se considerar que a partir dessa fração volumétrica de agente espaçante é que seria interessante para confeccionar-se arcabouço, considerando-se também que quanto maior a porosidade ocorre deterioramento das propriedades mecânicas do material, de modo que um equilíbrio deve ser encontrado para que as propriedades mecânicas fiquem próximas a do osso, bem como ainda permita que ocorra crescimento de osso no interior dos poros do arcabouço.

Uma distribuição homogênea das partículas de agente espaçante na mistura de pós é desejada para que após as etapas de processamento obtenha-se também uma porosidade homogeneamente distribuída. Isto é importante pois caso haja concentração de poros em determinadas regiões do arcabouço, conseqüentemente elas apresentarão propriedades mecânicas

mais deterioradas, como também serão provavelmente pontos onde ocorrerão a falha durante a aplicação. Uma distribuição não homogênea das partículas de agente espaçante na mistura de pós pode ocorrer devido à segregação das mesmas durante a mistura, que é causada pela diferença de tamanho e/ou pela diferença de peso entre as partículas do pó metálico e do agente espaçante na mistura (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; JAIN; OTTINO; LUEPTOW, 2005; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TANG; PURI, 2004). Assim se houver diferença de peso entre as partículas a tendência será que as mais pesadas afundem e que as mais leves flutuem (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; JAIN; OTTINO; LUEPTOW, 2005; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TANG; PURI, 2004). Em contrapartida se houver diferença de tamanho a tendência será que as partículas menores caíam pelos interstícios das maiores (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; JAIN; OTTINO; LUEPTOW, 2005; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TANG; PURI, 2004).

Como normalmente as partículas do agente espaçante são maiores e mais leves que as partículas do pó metálico, caso a mistura não seja bem realizada, por consequência a probabilidade de se ocorrer segregação é alta. Para contornar este problema pode-se adicionar a mistura de pós um ligante, desse modo será formado um aglomerado composto por partículas do agente espaçante recobertas com partículas do pó metálico (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A escolha do ligante deve seguir uma série de requisitos similar a escolha do agente espaçante como: ser fácil de ser removido; evitar contaminação do arcaçouço após as etapas de processamento, o que pode inviabilizar sua aplicação; deixar o mínimo ou nenhum resquício após ser removido; apresentar baixo custo; e ser fácil de ser processado. Adicionalmente ele deve promover uma boa ligação entre as partículas do agente espaçante e as partículas do pó metálico (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Segundo Arifvianto e Zhou (2014), e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) os ligantes mais utilizados são:

- a) álcool polivinílico (PVA);
- b) polietilenoglicol (PEG);
- c) polimetilmetacrilato (PMMA);
- d) parafina;
- e) e etanol.

Ainda segundo Arifvianto e Zhou (2014), e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) a quantidade e concentração do ligante são importantes como também devem ser selecionados

adequadamente para otimizar o processo de mistura, e assim obter-se uma mistura homogênea entre as partículas do pó metálico e agente espaçante. O autor ainda comenta que apesar disso a influência do ligante no processo e nas propriedades da peça a verde é pouco discutida na literatura. Vale ressaltar que a adição do ligante também melhora a resistência a verde do arcaçouço, e por isso também permite que uma pressão menor durante a etapa de conformação seja utilizada, logo evitando-se possíveis fraturas das partículas do agente espaçante durante esta etapa como também perda do controle da porosidade (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). Além do ligante outros fatores que podem afetar a homogeneidade da mistura são o tipo de misturador e o tempo de mistura (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Dentre os tipos de misturadores existe o de cilindro rotativo, o tipo V, o tubular, dentre outros. Já o tempo de mistura segundo a revisão apresentada por Arifvianto e Zhou (2014) os mais encontrados foram 30 minutos e 1h, mas pode variar de 1 minuto a 8h. Já Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) deixa implícito que extrudar por duas vezes o material a ser misturado por um misturador rubber, com um par de lâminas rotativas de rolo a 150°C, por 1 hora permite obter uma mistura homogênea.

Portanto considerando-se a importância da mistura no presente projeto de pesquisa decidiu-se adicionar na etapa de mistura álcool polivinílico como ligante, para tentar obter-se melhor homogeneização na distribuição das partículas do agente espaçante pela mistura de pós. Quanto ao misturador será utilizado o do tipo de cilindro rotativo, a saber o único disponível no Departamento de materiais, da Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo, para misturar a quantidade de pó que será utilizada. Conforme Pinto (2016) conseguiu obter controle de porosidade utilizando-se um tempo de mistura de 30 min, consistente com o que foi encontrado na revisão realizada por Arifvianto e Zhou (2014), decidiu-se também estabelecer este tempo de mistura no presente trabalho.

3.3.4 Compactação

A etapa da compactação consiste em conformar a mistura de pós em uma determinada forma, de maneira que ela apresente resistência mecânica suficiente para manuseio da mesma até a etapa de sinterização (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Assim antes da compactação as partículas de

pó ou aglomerados de partículas (que pode ser obtido por adição de ligante na etapa de mistura) não possuem força de ligação, logo apenas as de atração eletrostática nos pontos de contato entre elas, bem como seu empacotamento faz com que haja muitos vazios nos interstícios entre as partículas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BRAM *et al.*, 2000). No início da compactação ao aplicar-se as forças iniciais as partículas ou aglomerados de partículas se reordenam, para preenchimento dos vazios, o que aumenta o número de pontos de contato entre as partículas, e conseqüentemente o número de coordenação entre elas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). É importante então ressaltar que neste primeiro momento as forças aplicadas são gastas para reordenar as partículas, como também vencer as forças de atrito entre as partículas para que o reordenamento ocorra (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

Com o aumento da pressão aumenta-se o número de pontos de contato entre as partículas e a área de contato entre elas (GERMAN, 1994; LI; ZHU; LIU, 2005). No contato as partículas sofrem primeiramente uma deformação elástica e depois plástica, por meio da qual forma-se o intertravamento das partículas que as mantêm unidas após a remoção da pressão (GERMAN, 1994). Em alguns casos a pressão pode submeter a partícula à uma força superior ao seu limite de resistência a compressão, o que faz com que após sua deformação máxima a partícula se fracture (RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Ao fraturar-se, a partícula reordena-se para preencher os interstícios das partículas maiores, até que não seja mais possível preenchê-los e as partículas deformem-se o máximo possível, então a partir deste ponto maiores pressões não gerarão mais densificação da peça, pois a máxima densificação possível já foi atingida (GERMAN, 1994). Como no contato entre as partículas houve inicialmente uma deformação elástica, desse modo nestes pontos as partículas sofrerão recuperação elástica durante a remoção da pressão como também da peça a verde da matriz (GERMAN, 1994). Portanto a pressão deve ser aliviada aos poucos bem como a remoção da peça a verde, pois caso essa recuperação elástica nos contatos seja muito rápida, não somente pode-se perder a ligação entre algumas partículas, como também formar-se trincas e outros defeitos no interior da peça a verde. A avaliação da compactação pode ser realizada por meio da densidade a verde (ρ_g), dividindo-se a massa da peça a verde (m_g) pelo volume da peça a verde (V_g), como apresentado na equação (3) (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A densificação da peça a verde pode aumentar com o aumento da pressão de compactação, entretanto a

presença de partículas do agente espaçante menos compactáveis que as partículas metálicas podem gerar menor densificação.

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} \quad (3)$$

Arifvianto e Zhou (2014) e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) comentam que os problemas que podem ocorrer associados à compactação de aglomerados são: baixa integridade estrutural da peça a verde; deformação e quebra das partículas do agente espaçante; e distribuição não homogênea da pressão pela massa de pó compactada. A integridade estrutural está relacionada a capacidade das partículas se deformarem durante a compactação e se ligarem na área de contato entre elas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Mas pressões muito altas podem gerar fratura das partículas do agente espaçante (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Bram *et al.* (2000) afirmam em seu trabalho que pós muito dúcteis são mais vantajosos para se atingir a estabilidade estrutural de peças a verde do que pós frágeis, que aparentemente necessitam de um ligante.

A deformação e quebra das partículas do agente espaçante pode ocorrer quando a pressão de compactação gera uma força que excede seu limite de resistência à fratura (KIM *et al.*, 2013; LAPTEV *et al.*, 2004; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). A uma determinada pressão as partículas do agente espaçante acabam atuando como pontes separando as partículas do pó do metal (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Assim com o aumento da pressão de prensagem as partículas do pó do metal tendem a comprimir as partículas do agente espaçante, até que seu limite de deformação elástico e tensão crítica são atingidos, levando a a deformar e por fim fraturar (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Desta forma a morfologia e tamanho da macroporosidade gerada é distorcida, o que pode induzir propriedades anisotrópicas (KIM *et al.*, 2013). Além do mais há a tendência das partículas de agente espaçante fraturarem e ficarem presas na peça a verde do arcabouço, de modo que dificulta sua remoção e ela pode não ser completamente removida (TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012).

A distribuição não homogênea da pressão sobre as partículas da mistura de pós (que gerarão a peça a verde), pode levar: a variações na densidade a verde da peça; à distribuição não homogênea das partículas do agente espaçante como também conseqüentemente dos macroporos no arcabouço após a etapa de sinterização; e à deterioração das propriedades mecânicas da peça a verde (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LI; ZHU; LIU, 2005; TORRES;

PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Uma vez que a porosidade total do arcabouço pode ser calculada pela soma da microporosidade com a macroporosidade, então ao aumentar-se a pressão de compactação reduz-se a microporosidade, e a interconectividade entre os macroporos aumenta, devido à deformação e coalescência das partículas do agente espaçante (ESEN; BOR, 2007; LI; ZHU; LIU, 2005). Por outro lado, caso muita pressão seja realizada nas partículas elas irão deformar-se e fraturar-se, gerando distorções na morfologia e tamanho dos macroporos (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Desse modo uma distribuição não homogênea pode gerar: regiões em que os macroporos estão interconectados e a microporosidade foi reduzida; regiões em que as partículas do agente espaçante fraturaram e ficaram presas; e regiões que a pressão talvez não tenha sido suficiente para coalescimento (TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Assim ocorre uma variação de densificação pelo arcabouço e de maneira geral as propriedades que se desejava serão deterioradas (TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012).

Existem várias formas de compactação, dentre elas a prensagem uniaxial e a prensagem isostática (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; THÜMMLER; OBERACKER, 1993; UPADHYAYA; UPADHYAYA, 2011). As limitações da prensagem uniaxial estão relacionadas ao atrito entre as partículas, e entre as partículas e as paredes da matriz (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LI; ZHU; LIU, 2005; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Isso faz com que a pressão máxima ocorra próximo ao punção que está aplicando a pressão, então essa região é mais densificada que as demais (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A partir desta região ocorre um gradiente de densificação devido à redução gradual da pressão de prensagem ao longo do compacto (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Desse modo aumentando-se a razão de aspecto ou a razão entre altura e diâmetro do compactado, aumenta-se ainda mais essas variações de aplicação de força e conseqüentemente de densificação (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994). Como a resistência a verde está ligada à densidade a verde, logo nas regiões de menor densificação há maior probabilidade de se ocorrer fratura (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014).

Como consequência da variação na densificação gerada ao longo da peça a verde devido às forças de fricção, a macroporosidade também não será homogeneamente distribuída (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012; ZHAO *et al.*, 2009). Portanto uma pressão menor gera gradiente devido as forças de fricção. Todavia au-

mentar-se a pressão até o limite de resistência a compressão das partículas do agente espaçante diminui este efeito, porém em pressões maiores que este limite as partículas de agente espaçante fraturam e perde-se o controle sobre o tamanho e morfologia dos poros (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Consequentemente usar-se a prensagem uniaxial de dupla ação pode-se reduzir estes efeitos (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BAKAN, 2006; ESEN; BOR, 2007, 2011; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

3.3.5 Remoção do Agente espaçante

A remoção das partículas de agente espaçante da massa de pós compactada, ou seja, da peça a verde, gera a estrutura de poros no interior da mesma e por consequência no arcabouço. Logo a remoção do agente espaçante da peça a verde determina a geometria dos macroporos, a integridade estrutural e pureza do arcabouço (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Porém podem ocorrer desvios na porosidade final planejada devido ou à partículas de agente espaçante residuais presas na massa metálica, ou ao colapso de regiões da peça a verde durante a remoção das partículas do agente espaçante, visto que as partículas de pó metálicas ainda não foram sinterizadas e estão ancoradas apenas mecanicamente (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Além do mais a integridade estrutural diminui após a remoção do agente espaçante, o que pode gerar distorção na geometria dos macroporos como também dificuldades no manuseio do arcabouço antes da sinterização (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LAPTEV *et al.*, 2004; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Dependendo da natureza química do agente espaçante existem duas formas de se removê-lo: ou por tratamento térmico; ou por lixiviação com solvente (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014).

A remoção por tratamento térmico é baseada na decomposição térmica ou evaporação do material agente espaçante (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Dessa maneira aquece-se a peça a verde até uma temperatura superior à de decomposição ou evaporação, na qual o material evaporado ou os resíduos da decomposição saem da peça e deixam o forno por meio de um fluxo de gás (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LI *et al.*, 2009). A temperatura de remoção do agente espaçante pode ser determinada por ensaios termogravimétricos (TGA, thermo-gravimetric analysis) (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; DIZLEK *et al.*, 2009; LAPTEV *et al.*, 2004). Na prática o tempo necessário para difusão dos produtos gerados

pelos canais tortuosos da peça a verde (para removê-los da mesma) é maior do que o obtido pelas análises de TGA (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LAPTEV *et al.*, 2004). Assim segundo Arifvianto e Zhou (2014) para garantir remoção completa do agente espaçante da peça a verde é necessário mantê-la na temperatura de remoção por um tempo que pode variar de 1 a 21 horas. Quanto maior a interconexão entre as partículas do agente espaçante gerada durante a compactação, maior será a interconexão entre os macroporos, conseqüentemente mais rápida é a difusão dos produtos gerados durante o tratamento térmico, portanto mais rápida é a remoção do agente espaçante da peça a verde.

A remoção do agente espaçante por tratamento térmico pode gerar problemas de resistência e contaminação da peça a verde (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Logo a peça a verde deve ser manuseada com cuidado durante transporte até que seja sinterizada, para evitar colapso da mesma (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Por isso indica-se realizar a remoção do agente espaçante por tratamento térmico concomitantemente a etapa de sinterização, fazendo-se um patamar para remoção do agente espaçante e outro para sinterização. Quanto à contaminação, os produtos da decomposição podem reagir com a matriz metálica. Bram *et al.* (2000), Dizlek *et al.* (2009) e Arifvianto e Zhou (2014) afirmam que o Ti pode sofrer deterioração de suas propriedades por formação de liga com o carbono (C), oxigênio e nitrogênio (N), que são elementos intersticiais. Desse modo, caso a degradação térmica do agente espaçante gere como resíduo um destes três elementos, então o arcabouço terá suas propriedades modificadas. Portanto é importante conhecer-se quais serão os produtos gerados na decomposição do agente espaçante.

No método de remoção por lixiviação com solvente a peça a verde é mergulhada no solvente, que vai dissolvendo e lixiviando as partículas do agente espaçante aos poucos. Portanto baseia-se no fato de que o agente espaçante será dissolvido pelo solvente. Desse modo os principais mecanismos que governam a remoção por lixiviação são a dissolução e a difusão. Conforme a peça é submergida no solvente, as partículas do agente espaçante começam a se dissolver imediatamente, conseqüentemente formando poros abertos e interconectados, que permitem ao líquido penetrar no interior do arcabouço. A partir deste ponto a remoção é governada pela dissolução do agente espaçante, que ocorre simultaneamente à difusão de solvente novo para o interior dos poros, bem como dos produtos da dissolução para fora dos poros, por meio das interconexões dos macroporos (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014).

Assim como no caso da remoção do agente espaçante por tratamento térmico, a integridade estrutural da peça a verde pode ser deteriorada após a remoção do agente espaçante

(ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Adicionalmente em tempos muito longos de submersão pode oxidar o arcabouço, enquanto tempos muito curtos podem causar uma remoção incompleta do agente espaçante, de modo que pode contaminar o arcabouço (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Portanto é desejável que o agente espaçante seja muito solúvel no solvente para que possa ser removido rapidamente e completamente (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Uma estratégia que pode ser adotada é aumentar o limite de solubilidade do agente espaçante no solvente, por exemplo: aumentando-se a temperatura; aplicando-se agitação no solvente; dentre outras variáveis possíveis de serem ajustadas (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BEKOZ; OKTAY, 2012; GLIGOR *et al.*, 2013; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Outra forma de aumentar a velocidade de remoção é aumentar a quantidade de agente espaçante, desse modo haverá maior ponto de contato entre eles para formar os pescoços durante a compactação, e conseqüentemente maior interconexão entre os macroporos gerados pela remoção do agente espaçante (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; TORRES; PAVÓN; RODRÍGUEZ, 2012). Logo maior interconectividade entre os poros bem como entre eles e a superfície permite que as trocas entre o meio do solvente e o interior dos poros ocorra mais rapidamente, portanto aumentando a velocidade de remoção do agente espaçante.

3.3.6 Sinterização

Durante a etapa de sinterização ocorre a difusão de átomos nos contatos formados na etapa da compactação, e por consequência eles crescem até que a porosidade dê lugar aos contornos de grão dependendo das condições da sinterização. Portanto é nesta etapa que se desenvolve as propriedades e estrutura final de poros no arcabouço. Assim no estágio inicial, ao aplicar-se temperatura até um pouco abaixo da temperatura de sinterização, os átomos da superfície caminham para o ponto de contato entre as partículas fazendo-o crescer e formar as primeiras ligações entre as partículas, logo alterando-se apenas a superfície dos poros. Ao atingir-se a temperatura de sinterização os átomos, vacâncias e discordâncias ganham energia suficiente para que se difundam pelo volume de material, de modo que os átomos vão em direção ao pescoço fazendo-o crescer. Nesta etapa ocorre aproximação entre as partículas e densificação do material, contudo ainda há porosidade aberta e interconectada. Na etapa

final da sinterização os pescoços crescem mais lentamente, mas tendem a formar os contornos de grão no material, e a porosidade residual será composta por poros grandes que coalesceram com poros pequenos (GERMAN, 1994, 1996).

Como consequência da maior ligação entre as partículas metálicas, as propriedades mecânicas do arcaçouço aumentam com relação ao mesmo a verde. Caso a etapa de sinterização seja realizada de forma incompleta não haverá energia suficiente para haver difusão de átomos, vacâncias e discordâncias para fazer o contato entre as partículas crescer, o que leva a formação de microporos. Porém estes são indesejados, pois por não contribuírem para os processos de crescimento de osso no interior do arcaçouço, tornam-se apenas defeitos volumétricos que deterioram as propriedades mecânicas do mesmo (GERMAN, 1994, 1996).

A microporosidade pode ser controlada ajustando-se os parâmetros de processo de sinterização que são: a temperatura de sinterização; o tempo de permanência nesta temperatura; e a pressão aplicada durante esta etapa (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; DIZLEK *et al.*, 2009; ESEN; BOR, 2007; LI; ZHU; LIU, 2005; OH *et al.*, 2003; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) afirmam que a temperatura de sinterização ótima se encontra entre 60% e 80% da temperatura de fusão do material. Ao aumentar-se a temperatura de sinterização mais energia é fornecida de modo que a velocidade de difusão dos átomos, das vacâncias e das discordâncias aumentam, logo fazendo com que os contatos entre as partículas aumentem como também haja maior densificação, e conseqüentemente redução da porosidade bem como esferoidização dos poros (GERMAN, 1994, 1996; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Porém uma temperatura de sinterização muito elevada pode levar à evaporação de certos elementos de liga da matriz metálica, e induzir fusão parcial excessiva (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Assim escolhe-se a menor temperatura possível de modo que se ative a difusão dos átomos, das vacâncias e das discordâncias para gerar ligação entre as partículas, todavia sem que ocorra perda da estrutura de poros inserida pelo agente espaçante (RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). A porosidade do arcaçouço também diminui se for aplicado pressão durante o processo de sinterização, pois ocorre aumento do contato entre as partículas (OH *et al.*, 2003; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

Já os macroporos são originados a partir dos espaços ocupados pelas partículas do agente espaçante removidas, porém a estrutura de poros em si é difícil de se controlar (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014). Isso pode ocorrer pois os eventos da sinterização irão modificar a superfície dos mesmos pelos processos de transporte difusionais, que também irão

fazer com que ocorra transporte de massa do interior das partículas para o pescoço, logo fazendo este crescer e os centros das partículas se aproximarem, por consequência densificando o material. Além do mais pode haver microporosidade na superfície dos macroporos, relacionados aos espaços entre as partículas do pó metálico (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

Com a técnica de agente espaçante a microporosidade pode ser evitada, visto que ao aumentar-se a quantidade de agente espaçante, diminui a espessura da estrutura das paredes no entorno dos macroporos do arcabouço, logo limitando a chance de formação de microporos. Adicionalmente os macroporos irão coalescer com os poros menores durante as etapas finais da sinterização (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; GERMAN, 1994; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

A redução nas dimensões do arcabouço é gerada pela aproximação dos centros das partículas do pó metálico, que é causada pelos processos difusionais (GERMAN, 1994, 1996). Este fenômeno é denominado retração. Controlando-se o tempo e temperatura de sinterização pode-se controlar a retração do arcabouço durante a sinterização, o que é importante pois caso contrário a estrutura de poros pode ser perdida (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; LAPTEV *et al.*, 2004; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

Esen e Bor (2011) utilizaram em seu estudo magnésio como agente espaçante para produção de arcabouço de Ti, e concluem de seus resultados que a fração volumétrica crítica de magnésio estaria entre 55 e 60 %, uma vez que acima desta quantidade gera-se uma porosidade menor devido a retração excessiva gerada pela interconexão entre os poros. Além do mais acima de 60% ocorre muita degradação das propriedades mecânicas dos arcabouços obtidos. Por outro lado, os autores observaram que em frações volumétricas menores de magnésio não houve retração substancial, porém a porosidade inserida foi maior que a quantidade de magnésio inserida devido à presença de microporos resultantes da sinterização parcial das partículas de Ti.

Outro fato importante a ser abordado é a possível contaminação do arcabouço durante a etapa de sinterização. Arcabouços de Ti podem sofrer contaminação devido: à presença de partículas de agente espaçante residuais; à contaminantes presentes no forno; e à exposição ao ar atmosférico (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BHATT; ROZENTAL, 2012; BRAM *et al.*, 2000; DIZLEK *et al.*, 2009; DUNAND, 2004; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b). Dunand (2004) afirmam que o titânio tem extrema afinidade química com o oxigênio e o nitrogênio presentes na atmosfera, de tal forma que acima de 400 °C eles se dissolvem rapidamente no titânio líquido ou sólido.

Bram *et al.* (2000), Dizlek *et al.* (2009), e Rodriguez-Contreras *et al.* (2021b) também comentam a possibilidade de o Ti ter suas propriedades deterioradas por formação de liga com o C, O e N que podem ser gerados a partir de resíduos da decomposição do agente espaçante. Bhatt e Rozental (2012) mostram que a concentração de C, O e N permaneceram quase constantes até a etapa de remoção do agente espaçante, contudo sofrendo aumento após a sinterização, o que pode ter ocorrido provavelmente devido à presença de contaminantes residuais presentes no forno. Portanto para evitar contaminação durante a etapa de sinterização é indicado aplicar-se vácuo de 10^{-2} Pa na atmosfera do forno, como também acoplar-se ao mesmo um sistema para captura dos ligantes e agente espaçante removidos durante a etapa de sinterização (ARIFVIANTO; ZHOU, 2014; BHATTARAI *et al.*, 2008; ROBINSON; PAUL, 2001; RODRIGUEZ-CONTRERAS *et al.*, 2021b).

3.4 Metalurgia do pó de hidretos

A metalurgia do pó de hidretos de titânio iniciou-se com a substituição do pó de Ti por pó de TiH_2 , que era misturado com pó elementar de alumínio para produção de alumineto de titânio (IVASISHIN; MOXSON, 2015). Devido a natureza frágil das partículas do pó de TiH_2 pensava-se que não era possível a formação de pescoço durante a etapa de compactação para formação de peças a verde, pois era necessário que ocorresse deformação no contato entre as partículas durante esta etapa, por isso ele não era utilizado. Porém quando começou-se a utilizar o TiH_2 misturado com alumínio para sinterização reativa de alumineto de titânio, percebeu-se que ele formava peças com resistência a verde suficiente para serem manuseadas, mesmo sem ligante. Após muitos estudos concluiu-se que este pó apresentava compactibilidade a frio necessária para que isto fosse possível (IVASISHIN; MOXSON, 2015).

A possibilidade de utilizar-se o hidrogênio como elemento de liga temporário era impensável também, pois sem remoção adequada do hidrogênio o titânio teria suas propriedades deterioradas (IVASISHIN; MOXSON, 2015). Porém com o desenvolvimento de formas de inserção e remoção controlada do hidrogênio isso deixou de ser um problema. Assim começou-se a utilizar o TiH_2 como matéria prima no lugar do Ti, e descobriu-se logo que ele apresentava comportamento diferente nas etapas de compactação e sinterização, podendo trazer até algumas vantagens, e assim deu-se início a metalurgia do pó de hidreto de titânio de baixo custo (IVASISHIN; MOXSON, 2015).

Para este processamento também é necessário conhecer-se o diagrama de fases do metal-hidrogênio que se deseja trabalhar, pois como comentado na seção 3.3.1.1, eles vão nos dar informação referente às fases presentes de acordo com a composição do material, então poderemos verificar se ocorre a formação da fase TiH_2 ($\text{Ti}-\delta$). Esta fase é frágil, como já comentado na seção 3.3.1.1, e apresenta resistência entre 150 a 250 MPa. Desse modo se a pressão aplicada durante a compactação for maior que este limite as partículas de pó irão fraturar em partículas menores (com formato angular similar às partículas geradas pelo processo de HDH) e preencher o espaço entre as partículas maiores. O formato angular tanto das partículas iniciais quanto das geradas pela quebra durante a compressão favorece a fratura delas. A movimentação das partículas do pó para reordenação e subsequente fratura com o aumento da pressão leva a um intertravamento específico, que mantém a peça formada mesmo após a remoção da pressão (IVASISHIN; MOXSON, 2015).

Dong e co-autores (2021) fizeram um estudo comparativo entre pó de Ti produzido por HDH e pó de TiH_2 que foi produto intermediário do processo de HDH. Eles avaliaram o efeito do tamanho de partícula inicial e da pressão de compactação na densidade, composição química, e propriedades mecânicas final das peças de Ti obtidas. Os autores constataram que a resistência a verde das peças obtidas com TiH_2 era independentemente do tamanho de partícula utilizado como também adequadas para serem manuseadas, mesmo sem a utilização de ligante bem como com pressões de compactação de 300MPa. Eles verificaram também que nas mesmas condições o pó de TiH_2 apresentava maior densidade tanto a verde quanto após sinterização, mas que para ambos os casos com aumento da pressão de compactação gerou maior densificação. Os autores ainda afirmam que a remoção do hidrogênio durante a etapa de sinterização removeu impurezas da superfície do material, como oxigênio e nitrogênio, e a composição das amostras eram equiparáveis ao Ti de grau 1. As melhores condições indicadas pelos autores foi utilizar pó com tamanho de partículas nas faixas de 38-63 μm , 63-88 μm ou 0-125 μm com pressão de prensagem superior a 450 MPa.

Devido a reatividade do Ti com oxigênio, mesmo manuseando-o em atmosfera inerte forma-se uma camada de óxido na superfície, que dificulta os mecanismos de transporte de massa pela superfície tanto por difusão quanto por evaporação e condensação. Estes mecanismos são muito importantes no estágio inicial da sinterização, como também em sinterizações à baixas temperaturas. Durante a remoção do hidrogênio, como pode ser observado esquematicamente na Figura 10, este reage com o oxigênio na camada de óxido, formando água, que fica adsorvida na superfície e depois sofre evaporação, sendo removida pelos poros

interconectados com a superfície. Ao reduzir a oxidação superficial, isso melhora os mecanismos de transporte de massa pela superfície, o que colabora para que peças produzidas com pó de hidreto de Ti sejam mais densas que as produzidas com pó de Ti obtido por HDH. A remoção do hidrogênio também reage com o Cl advindo do processo Hunter da produção de Ti, formando HCl, bem como com o nitrogênio formando NH_4 , e assim reduz as impurezas do material (CHEN *et al.*, 2021; IVASISHIN; MOXSON, 2015; LEE *et al.*, 2015a; PENG; YANG; FRIEDRICH, 2018; WANG *et al.*, 2017).

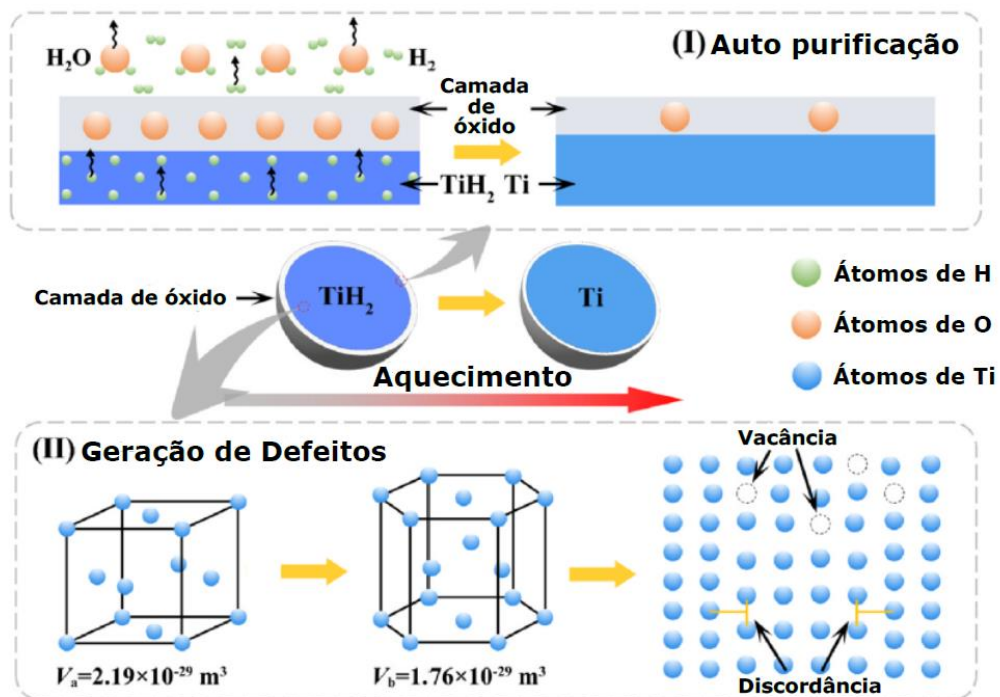
A decomposição do TiH_2 em várias etapas gera uma quantidade de defeitos cristalinos próximo a gerada pelo processo de moagem do Ti, como ilustrado na Figura 10. Ela começa a ocorrer por volta de 300°C e termina por volta de 700°C . A fase TiH_2 (δ) é estável até 450°C , a partir da qual se transforma na fase β . Esta é estável devido a quantidade de hidrogênio presente na mesma até 500°C . Acima de 500°C ocorre redução de hidrogênio na estrutura, logo a fase β se transforma gradativamente em α , a qual passa a ser a única fase estável a partir de 650°C , e caso o aquecimento continue acima de aproximadamente 885°C ela volta a se transformar em β , que é estável apenas a altas temperaturas, e permanece estável em temperaturas menores com adições de elementos de liga que a estabilizem (CHEN *et al.*, 2021; IVASISHIN; MOXSON, 2015). A presença de maior quantidade de defeitos cristalinos como vacâncias e discordâncias, contribui para os mecanismos de transporte de massa pelo material durante a sinterização, o que permite que peças de Ti produzidas com pó de TiH_2 possam atingir densidades maiores que as produzidas por pó de Ti, se as mesmas condições de processamento forem utilizadas, e a decomposição do TiH_2 for uma etapa simultânea da sinterização, por exemplo fazendo um patamar de desidrogenação seguido de um patamar de sinterização (CHEN *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2017). Segundo Chen e co-autores (2021) o pó de TiH_2 apresentou mecanismo de difusão pelo contorno de grão para densificação entre as temperaturas de 950°C e 1050°C , com menor energia de ativação deste processo quando comparado com o pó de Ti, o que permitiria realizar a sinterização a temperatura de 1100°C , e até abaixo dela, com densidade $>98\%$ e propriedades mecânicas comparáveis com o Ti produzido por forjamento.

Peng; Yang; e Friedrich (2018) estudaram o efeito da quantidade de TiH_2 , pressão de prensagem e temperatura de sinterização na porosidade, visando obter material com porosidade. Eles também observaram que a utilização de TiH_2 gerava maior densificação, mesmo utilizando-se pressão de 100 MPa e temperatura de sinterização de 800°C , por 2h. Assim estes resultados reforçam a possibilidade de realizar-se a sinterização em temperaturas menores. A possibilidade de se utilizar pressão de prensagem de até 100 MPa,

pode ser benéfica na produção de arcabouços pela técnica de agente espaçante, pois pode evitar-se a fratura e/ou deformação das partículas de agente espaçante durante a prensagem, o que levaria a perda do controle sobre a porosidade.

Logo por tudo o que foi exposto neste capítulo decidiu-se não desidrogenar o pó da liga Ti-13Nb-13Zr, que é um produto intermediário da produção do pó desta liga por HDH, para desenvolver-se a metalurgia do pó hidrogenado acoplado com a técnica de agente espaçante, o que até o desenvolvimento do presente trabalho não encontrou-se estudos similares na literatura.

Figura 10 – Imagem esquemática dos efeitos da desidrogenação da peça a verde obtida com pó de TiH_2 , antes da sinterização.



Fonte: adaptado de Chen *et al.*(2021).

4 Materiais e Métodos

4.1 Obtenção do pó hidrogenado a partir de cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr

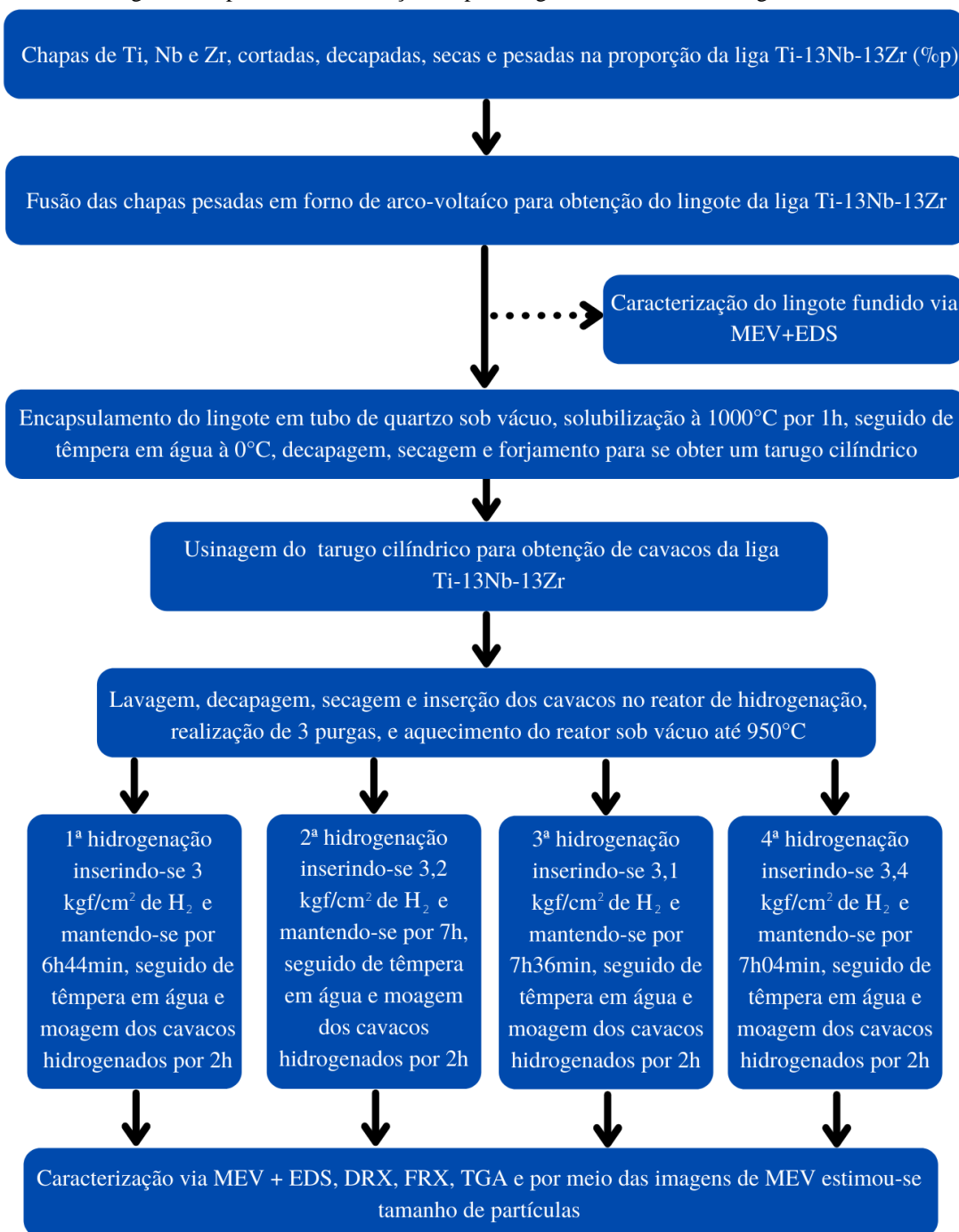
O fluxograma ilustrado na Figura 11 apresenta de forma sumarizada as etapas de processamento para obtenção do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada, como um produto intermediário da técnica de HDH. Observando-se o fluxograma apresentado na Figura 11, para a obtenção do lingote da liga Ti-13Nb-13Zr utilizou-se chapas cortadas de Ti, Nb e Zr com pureza de 99% fornecidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), da Universidade de São Paulo (USP). Elas foram previamente cortadas em pedaços menores, decapadas, secas e pesadas na proporção da liga Ti-13Nb-13Zr (porcentagens em massa).

Na sequência realizou-se a fusão das chapas pesadas em um forno a arco-voltaico sob atmosfera de argônio. Utilizou-se *gether* de Ti e corrente de 400A. Antes da fusão realizou-se três purgas utilizando-se uma bomba mecânica, atingindo-se vácuo melhor que 10^{-2} mbar e mantendo-se por 30 minutos, seguido de inserção de gás argônio até 20 kgf/cm² de pressão. Depois que se fundiu todo material, passou-se o arco de 10 a 15 vezes sobre a amostra fundida. Ao final desligou-se o arco e esperou-se a amostra esfriar. Enquanto o forno esfriava virou-se a amostra de cabeça para baixo. Repetiu-se o processo de fusão até virar a amostra. A cada duas viradas no lingote contou-se como uma fusão. Ao todo foram realizadas 13 fusões.

Cortou-se uma amostra da extremidade do tarugo fundido da liga Ti-13Nb-13Zr numa máquina de cortes precisos modelo Isomet®. Na sequência embutiu-se em resina a frio com resina acrílica VersoCit-2Kit (seguindo-se as instruções do fabricante) que possui cura a frio e foi fornecida pela Struers. Realizou-se a preparação metalográfica com lixas de sílica de 400, 600, 800, 1000 e 1200 grana, e polimento com solução de sílica OPS, para realizar-se análises da amostra bruta de fusão no microscópio de varredura de bancada, da marca Hitachi modelo 3000 (MEV Hitachi 3000), utilizando-se o detector de elétrons retroespalhados (*backscattered detector*, BSD), tensão do feixe de 15kV, e ampliação 9000x para avaliar a microestrutura presente, e o detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), para análise química qualitativa e quantitativa. As análises de EDS foram

realizadas nos modos em pontos, em áreas e mapeamento em área dos elementos titânio, zircônio e nióbio.

Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada.



Fonte: Próprio Autor.

Ainda observando-se o fluxograma da Figura 11, verificamos que após a fusão para obter-se o lingote da liga Ti-13Nb-13Zr e remoção de um pedaço para caracterizações, encapsulou-se o lingote em tubo de quartzo com vácuo melhor que 10^{-2} mbar. Aqueceu-se um

forno do tipo mufla a 1000°C, e então inseriu-se o tarugo encapsulado. Depois de 1h de tratamento, removeu-se o tarugo do forno e mergulhou-o em água gelada à 0°C, e quebrou-se o mais rápido possível o encapsulamento. Posteriormente, realizou-se decapagem com 4 partes de ácido nítrico (HNO₃) e uma parte de ácido fluorídrico (HF) à temperatura ambiente, até visualmente a peça ficar metálica. Realizou-se análise da superfície do tarugo no MEV Hitachi 3000, utilizando-se o detector de BSD, tensão do feixe de 15kV e ampliação 500x para avaliar a microestrutura presente, e o detector de EDS no modo mapeamento em área dos elementos titânio, zircônio e nióbio para análise química qualitativa e quantitativa.

O tarugo apresentava seção transversal irregular, logo este formato dificultava a sua usinagem para obtenção de cavacos, portanto decidiu-se forjá-lo para transformá-lo em um cilindro que é mais fácil de usinar. Desse modo seguindo o fluxograma da Figura 11, após o tratamento térmico e decapagem do lingote realizou-se forjamento rotativo em uma forja rotativa (*rotary swage*) modelo Fenn 6F. Primeiramente utilizou-se a matriz com o maior diâmetro disponível, e na sequência foi-se trocando as matrizes reduzindo-se o diâmetro até deformar o material e alcançar-se um tarugo cilíndrico. Depois de atingir-se o tarugo cilíndrico, este foi usinado em torno mecânico (sem utilização de óleo lubrificante) ajustando-se a rotação bem como o avanço para se obter cavacos com 0,2 mm de espessura.

Para obter-se o pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada, decidiu-se utilizar a técnica de hidrogenação seguida de moagem. Decidiu-se também manter o pó hidrogenado para desenvolver a técnica de agente espaçante para produção de arcabouços com o pó nesta condição, para protegê-lo durante a etapa de mistura com naftaleno e prensagem em atmosfera ambiente, e assim avaliar a possibilidade de se evitar o uso de *glove-box*, um equipamento pouco disponível nos fabricantes de pó. Por este motivo e devido à grande reatividade do titânio, tem sido uma tendência no mundo o desenvolvimento da metalurgia do pó do titânio utilizando o hidrogênio como elemento de liga temporário, para reduzir sua reatividade e custos de produção. A revisão bibliográfica realizada neste trabalho não encontrou estudo semelhante para a liga Ti-13Nb-13Zr, o que torna o trabalho inédito.

Como a quantidade de cavacos era maior que o volume do reator de hidrogenação disponível, optou-se por fazer várias hidrogenações. Esta decisão também foi importante pois até ajustar-se o processo, mesmo fazendo-se em pequenas porções, perdeu-se os cavacos do primeiro lingote, sendo que somente com os cavacos do segundo lingote que se começou a acertar o processo, sem que houvesse oxidação aparente dos cavacos após a etapa de hidrogenação, sendo este o processo relatado neste texto juntamente com suas análises.

Desse modo foram obtidas 4 amostras de cavacos hidrogenados que possibilitaram a confecção de corpos de prova a verde de arcabouços da liga Ti-13Nb-13Zr. Como pode ser observado no fluxograma da Figura 11, posteriormente a usinagem do tarugo e obtenção dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr, em todas hidrogenações realizadas pesou-se uma certa quantidade de cavacos que coubesse no reator. Após a pesagem os cavacos foram lavados com solução de água destilada e de desengraxante HOMOY DX 355 aquecida a 90°C, na qual os cavacos foram mantidos por 30 minutos, e na sequência os cavacos foram lavados com água corrente. Repetiu-se o processo até atingir-se três lavagens. Depois de lavar-se os cavacos com solução de água e desengraxante, decapou-se os cavacos com solução de 4 partes de ácido nítrico (HNO₃) e 1 parte de ácido fluorídrico (HF). Após a decapagem os cavacos foram secos em estufa a 80°C por aproximadamente 1h.

Na sequência inseriu-se os cavacos no reator de aço inoxidável ilustrado na Figura 12, que era fechado com uma tampa em mesmo material com três saídas, uma com medidor de pressão, outra com uma válvula para realização do vácuo, e a terceira para inserção de hidrogênio. Realizou-se 3 purgas com hidrogênio e vácuo melhor que 10⁻²mbar, como também a hidrogenação a 950°C sob pressão de hidrogênio de: 3; 3,2; 3,1; e 3,4 kgf/cm² de hidrogênio nas 1^a, 2^a, 3^a e 4^a hidrogenações, respectivamente. O tempo de hidrogenação foi de: 6h e 44 minutos; 7h; 7h e 36 minutos e 7h e 4 minutos nas 1^a, 2^a, 3^a, e 4^a hidrogenações, respectivamente, visto que após a primeira hidrogenação e caracterização do pó produzido percebeu-se que ainda não se tinha conseguido formar TiH₂. Ao final do tratamento removeu-se o reator do forno e mergulhou-o em água.

Depois de resfriar o reator removeu-se os cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados do reator, os quais estavam quebradiços, e apesar de boa parte dos cavacos apresentarem aspecto metálico, havia alguns com uma região escura, aparentemente referente a oxidação. Então separou-se manualmente os cavacos fazendo-se uma inspeção visual de cada um, de modo que os que estavam completamente com aspecto metálico foram separados dos que apresentavam oxidação. Como representativo das quatro hidrogenações, em um cavaco de cada condição da 3^a hidrogenação realizou-se análises no MEV Hitachi 3000, com diferença de potencial de 15kV, detector de BSD e EDS, e ampliações de 50x, 1000x, 5000x e 10.000x.

Para a moagem dos cavacos hidrogenados não oxidados (sem agente controlador de processo) utilizou-se moinho planetário Fritsh Pulverisette, jarro de Ti, esferas de Nb, atmosfera ambiente, razão massa de esferas pó de 5:1, velocidade de moagem de aproximadamente 216 rpm (correspondente a intensidade 6 do moinho), e tempo de 2h.

Figura 12 – Imagem do reator em que se realizou a hidrogenação dos cavacos.



Fonte: Próprio Autor.

Após a obtenção do pó realizou-se imagens no MEV Hitachi 3000 do DEMAR-EEL-USP, utilizando-se os detectores de BSD (com programação para obter imagem de topografia, para analisar a morfologia, tamanho de partícula, e distribuição do tamanho de partícula) e EDS (para realizar-se análise química qualitativa e quantitativa dos pós obtidos). Utilizou-se tensão de 15kV e realizou-se imagens com ampliação de 100x e 500x. Realizou-se cálculo de tamanho de partícula utilizando-se o *ImageJ* conforme detalhado no Apêndice A – Descrição do cálculo de tamanho de partícula. Segundo German (1994) é muito difícil analisar tamanho de partículas por imagens de microscópio justamente devido a aglomeração de partículas. Todavia, segundo German (1994) e Neikov e Yefimov (2019) é bem aceito analisar o tamanho de partículas utilizando-se técnicas para medir-se a área das partículas, e na sequência calcular o diâmetro de uma esfera com área projetada equivalente à área das partículas na imagem em 2D (D_A). Com apoio do programa *OriginPro 8.5* plotou-se o gráfico de distribuição do tamanho de partícula (D_A) por porcentagem de partículas analisadas. Deste gráfico estimou-se o diâmetro abaixo do qual estavam 50% das partículas analisadas (D_{50}), o qual é considerado o diâmetro médio das partículas, e o diâmetro abaixo do qual se encontram 90 % das partículas analisadas (D_{90}).

Para verificar as estruturas presentes realizou-se análise de difração de raio X (DRX) em todos os pós obtidos. O difratômetro utilizado nas análises de DRX foi o difratômetro Empyrean da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP. Os parâmetros utilizados para esta análise foram: radiação $Mo K\alpha$, ângulo inicial de 8° , ângulo final de 50° , ângulo de passo de $0,01^\circ$, tempo por passo de 80s, tensão de 40 kV, corrente de 30mA, e fenda de um quarto de

grau. A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*, utilizando-se os dados das estruturas das redes cristalográficas obtidos no programa *Pearson's Crystal Data*, e dos artigos de Geetha *et al.* (2001), Gutiérrez Moreno *et al.* (2017), Pathak *et al.* (2014) e Popov *et al.* (1997). Após a identificação dos picos plotou-se os difratogramas e as posições das fases identificadas com apoio do programa *OriginPro 8.5*.

Realizou-se análises por fluorescência de raios X (FRX) nos equipamentos Axios MAX, da marca PANalytical do DEMAR-EEL-USP, e Zetium, da marca Malvern PANalytical do LCT-POLI-USP, dos pós gerados dos cavacos da 2ª e 4ª hidrogenação, os quais foram utilizados para confecção de arcabouços. As análises realizadas foram semiquantitativas sem padrões, com determinação de elementos químicos de flúor a urânio. Para as análises no equipamento Axios MAX no DEMAR-EEL-USP colocou-se as amostras em suporte de líquido, e no Zetium no LCT-POLI-USP prensou-se as amostras. Realizou-se análise térmica gravimétrica (TGA) no pó gerado a partir dos cavacos da 2ª hidrogenação, para avaliar em que temperatura o hidrogênio era removido do pó hidrogenado, bem como para auxiliar na determinação da curva de sinterização. A análise foi realizada no equipamento NETZSCH STA 449F3, no modo TG, utilizando cadinho de alumina pesando 1443,6mg, massa de amostra de 17,467 mg, atmosfera de argônio, taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30°C a 900°C.

4.2 Obtenção de arcabouços da liga Ti-13Nb-13Zr

O fluxograma ilustrado na Figura 13 apresenta de forma sumarizada as etapas de processamento para obtenção do arcabouço (*scaffold*) da liga Ti-13Nb-13Zr. Conforme apresentado na Figura 13 foram obtidas 2 amostras de arcabouço utilizando a técnica de metalurgia do pó de hidreto acoplado com agente espaçante. Após as análises de DRX e MEV concluiu-se que os pós obtidos na 2ª e 4ª hidrogenações apresentaram maior quantidade de TiH_2 , conseqüentemente eles foram escolhidos para confecção dos arcabouços, como pode ser observado no fluxograma na Figura 13. Primeiramente pesou-se 1,5003g e 2,1196g de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado na segunda e quarta hidrogenações, respectivamente.

Para obter-se poros entre 300 e 400 μm , peneirou-se o pó de naftaleno (fornecido pela Merck S/A Brasil, com ponto de ebulição informado de 218°C) utilizando-se as peneiras de 18 mesh (<1mm) e 35 mesh (<500 μm), de modo que empregou-se como agente espaçante

as partículas de naftaleno retidas na peneira de 35 mesh, que possuíam tamanho de partícula entre 500 μm e 1 mm, como indicado no fluxograma da Figura 13. Para inserir no arca-bouço aproximadamente 55% em volume de poros, primeiramente calculou-se o volume que uma peça teria (V_T) utilizando-se a equação (4), considerando-se que a massa pesada dos pós da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados ($m_{Ti-13Nb-13Zr}$) na segunda e quarta hidrogenações, correspondem a fração volumétrica da liga ($F_{Ti-13Nb-13Zr}$) de 45% do volume da peça, bem como a densidade teórica da liga Ti-13Nb-13Zr ($d_{Ti-13Nb-13Zr}$) seria igual a 5,02 g/cm^3 .

$$F_{Ti-13Nb-13Zr} = \left[\frac{\left(\frac{m_{Ti-13Nb-13Zr}}{d_{Ti-13Nb-13Zr}} \right)}{V_T} \right] \times 100 \quad (4)$$

Como esperava-se que a fração volumétrica de poros de 55% em volume fosse inserida pelo naftaleno, então considerou-se que a fração volumétrica do naftaleno na peça ($F_{C_{10}H_8}$) seria igual a 55%. Logo utilizando-se a densidade teórica do naftaleno ($d_{C_{10}H_8}$, informada pelo fornecedor de 1,085 g/cm^3) o volume total da peça (V_T) calculado e a equação (5) calculou-se a massa de naftaleno ($m_{C_{10}H_8}$) a ser misturada com a massa do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada ($m_{Ti-13Nb-13Zr}$) em cada hidrogenação.

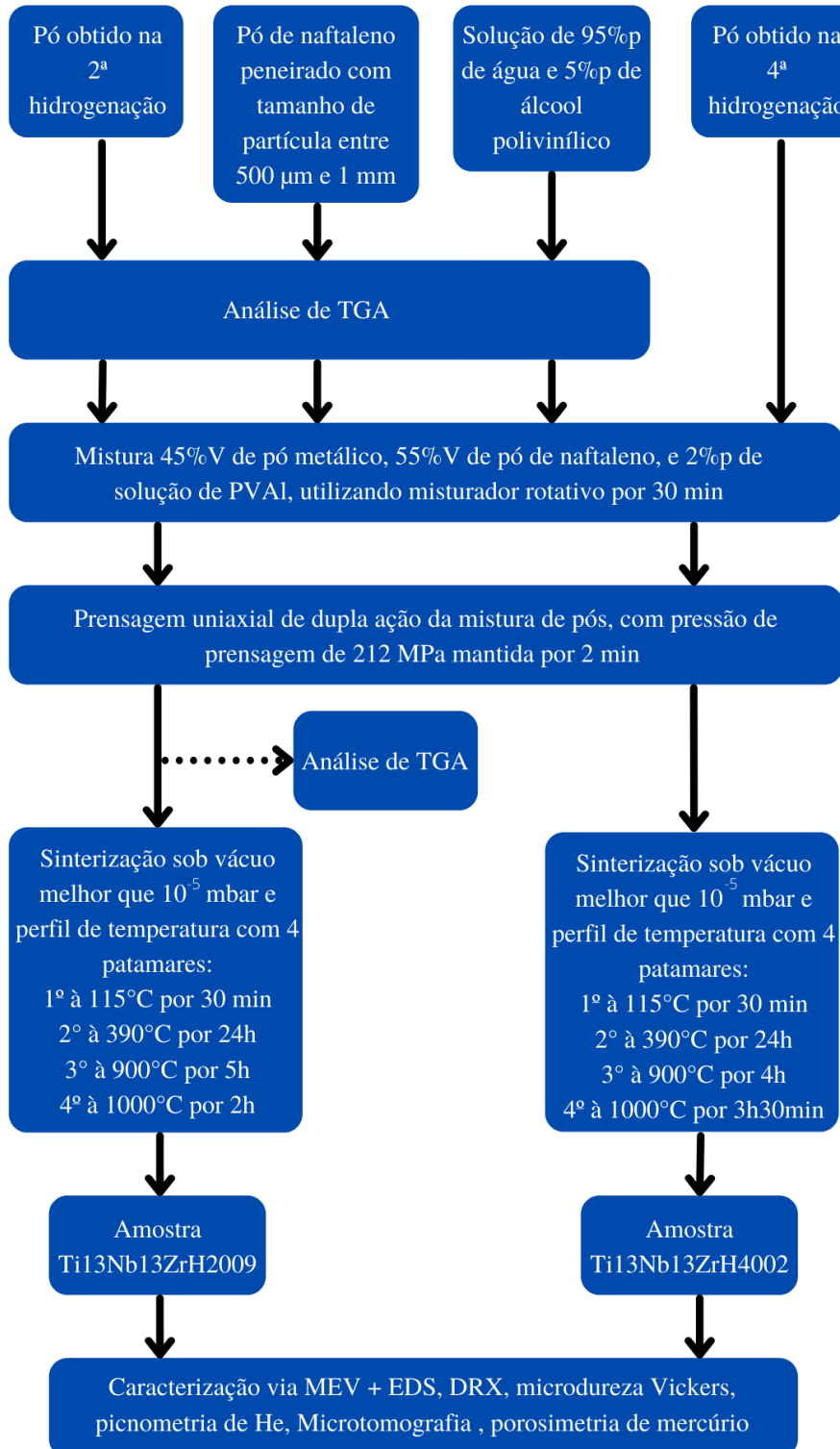
$$F_{C_{10}H_8} = \left[\frac{\left(\frac{m_{C_{10}H_8}}{d_{C_{10}H_8}} \right)}{V_T} \right] \times 100 \quad (5)$$

Assim as massas de pó de naftaleno calculadas a serem misturadas com os pós da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados nas segunda e quarta hidrogenações foram 0,3963g e 0,5599g, respectivamente. Acrescentou-se como ligante à mistura de pós (naftaleno + pó metálico) 2%p de uma solução de 95%p de água e 5%p de álcool polivinílico (PVAI, densidade 1,269 g/cm^3). Para a mistura de pós de naftaleno e da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada na segunda hidrogenação, calculou-se que seriam necessários 38,2958 μL de solução de PVAI. Já para a mistura de pós de naftaleno e da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada na quarta hidrogenação, calculou-se que seriam necessários 54,1037 μL de solução de PVAI.

Então seguindo o fluxograma da Figura 13 em um jarro de moagem de carbetto de tungstênio (WC), utilizado em moagens no moinho do tipo SPEX, acrescentou-se esferas de moagem de Nb na proporção massa de esferas:pó de 5:1, a massa de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada a ser misturada com a respectiva massa de naftaleno, para se

obter 55% em volume de porosidade, e o respectivo volume de solução de PVAI, para se acrescentar 2%p desta solução na mistura de pós como ligante. Em seguida fechou-se o jarro de moagem, posicionou-o entre as barras cilíndricas do misturador rotativo, e realizou-se a mistura por 30 minutos.

Figura 13 – Fluxograma do processo de obtenção dos arcabouços (scaffold) da liga Ti-13Nb-13Zr.



Para obtenção do primeiro arcabouço pesou-se 1,4136g da mistura de pó da liga Ti-13Nb-13Zr (hidrogenada na segunda hidrogenação) com pó de naftaleno e solução de PVAI. Este primeiro arcabouço doravante será denominado Ti13Nb13ZrH2009, pois foi a nona peça prensada com o pó produzido na segunda hidrogenação, e a primeira que se conseguiu sinterizar e obter o arcabouço. Para obtenção do segundo e terceiro arcabouços pesou-se 1,4026g e 1,1494g da mistura de pó da liga Ti-13Nb-13Zr (hidrogenada na quarta hidrogenação) com pó de naftaleno e solução de PVAI, respectivamente. Estes arcabouços obtidos com pó da quarta hidrogenação doravante serão denominados Ti13Nb13ZrH4001 e Ti13Nb13ZrH4002, pois foram a primeira e a segunda peças obtidas com o pó produzido na quarta hidrogenação, respectivamente. As massas da mistura de pó (pó da liga hidrogenada + pó de naftaleno + PVAI) foram escolhidas para se obter uma peça cilíndrica com aproximadamente 20mm de altura e 6 mm de diâmetro, utilizando-se uma matriz e punções com diâmetro de 6mm. As punções e a matriz foram lubrificadas com estearina dissolvida em querosene, de modo que apenas um filme fosse formado sobre a superfície deles.

Observando-se o fluxograma da Figura 13, posteriormente a mistura dos pós realizou-se a etapa de prensagem na máquina universal de ensaios eletromecânica EMIC/Instron, modelo DL3000. Nesta etapa primeiramente após a lubrificação das punções, montou-se a punção inferior na matriz, preencheu-se a mesma com a massa de mistura de pós a ser prensada, fechou-se a matriz com a punção superior, e posicionou-se o sistema na máquina universal de ensaios. Configurou-se a máquina para realizar-se um ensaio de compressão, com velocidade de ensaio de 0,1mm/s, encerrando-se o ensaio quando a carga chegava a 6000N, a qual só era aliviada após 2 minutos. Também se tomou o cuidado de configurar a máquina para que ela não danificasse a matriz e punções. A força de 6000N sob a área da matriz de 6 mm resultou em uma pressão de prensagem de aproximadamente 212 MPa.

Para auxiliar na determinação da curva de sinterização realizou-se análise de TGA no pó de naftaleno, na solução de PVAI, e na mistura pó metálico + naftaleno + PVAI, e analisou-se os resultados em conjunto com as análises de TGA realizada no pó hidrogenado. As análises foram realizadas no equipamento NETZSCH STA 449F3, no modo TG, utilizando cadinho de alumina pesando 1443,6mg, atmosfera de argônio, taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30°C a 900°C. A massa de amostra utilizada para as análises de TGA do naftaleno, da solução de PVAI, e da mistura pó metálico-naftaleno-PVAI foram 16,803 mg, 67,640 mg, e 20,800 mg, respectivamente.

Na continuidade realizou-se a sinterização dos arcabouços como indicado no fluxograma da Figura 13. Primeiramente as peças a verde foram posicionadas em uma barca de Nb, a qual posicionou-se em um tubo de quartzo, que foi inserido em um forno do tipo tubular e conectado a uma bomba de alto vácuo. Realizou-se vácuo melhor que 10^{-5} mbar, bem como o tratamento térmico em quatro patamares de temperatura. O primeiro patamar foi programado com rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 115°C , mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos, para remoção de boa parte do naftaleno sem que a peça colapsasse. O segundo patamar foi programado com rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 390°C , mantendo-se nesta temperatura por 24 horas, para remoção do naftaleno remanescente e do PVAI. O terceiro patamar foi programado com rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 900°C , e para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 mantido por 5 horas, enquanto que para a amostra Ti13Nb13ZrH4002 foi mantido por 4 horas. Este terceiro patamar foi realizado para desidrogenação. O último patamar foi programado com uma rampa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 1000°C , e para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 mantida por 2h, enquanto que para a amostra Ti13Nb13ZrH4002 foi mantida por 3 horas e 30 min. O perfil de aquecimento foi elaborado observando-se os resultados de TGA do naftaleno, do pó hidrogenado na segunda hidrogenação, da solução de PVAI e da mistura de pós mais ligante.

Após a sinterização realizou-se o ensaio de Arquimedes seguindo os procedimentos e cálculos realizados por Pinto (2016). Na sequência, em uma máquina de corte de precisão modelo Isomet® tirou-se da amostra Ti13Nb13ZrH2009 uma amostra de 3mm de espessura. Durante esta etapa a amostra Ti13Nb13ZrH2009 fraturou, e como ela foi a primeira a ser sinterizada, isto levou a decisão de aumentar-se o tempo de sinterização para a amostra Ti13Nb13ZrH4002. Portanto do arcabouço Ti13Nb13ZrH4002 tirou-se uma amostra de 5mm de espessura, contudo no meio do corte ele também sofreu fratura. Analisou-se as superfícies fraturadas das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002 no MEV Hitachi 3000, com tensão de 15kV e ampliações de 30x, 100x, 1000x e 3000x, bem como utilizando-se o modo COMPO como também o detector de EDS da OXFORD acoplado ao equipamento.

As amostras de 3 e 5 mm referentes as amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002, respectivamente, foram embutidas com resina acrílica VersoCit-2Kit da Struers seguindo-se as especificações indicadas pelo fornecedor da resina. Elas foram embutidas de maneira que após a preparação metalográfica fosse revelada a seção transversal das amostras. Para a preparação metalográfica lixou-se sequencialmente as amostras com lixas de 400 grana, 600 grana, 800 grana, 1000 grana, 1200 grana, 4000 grana, seguido de

polimento com solução de sílica (solução OP-S da Struers) em pano de polimento OPCHEN da Struers, acoplado a uma politriz. Primeiramente na lixa de 400 grana, lixou-se a amostra até atingir-se a região central. Na sequência lixou-se em cada lixa apenas o suficiente para remover-se os riscos da lixa anterior, seguindo esta metodologia até o polimento.

Depois de polidas analisou-se as amostras no MEV Hitachi 3000, com tensão de 15kV, utilizando-se o modo COMPO e o detector de EDS da OXFORD acoplado ao equipamento, para se verificar as fases presentes e composição das mesmas, bem como a estrutura de poros inserida nas amostras. Também se realizou difratometria de raios X no difratômetro Empyrean da marca PANalytical, do DEMAR-EEL-USP, utilizando-se radiação Mo-K α , tensão de 40kV, corrente de 30mA, ângulo inicial de 10°, ângulo final de 70°, passo de 0,01°, e tempo por passo de 80 segundos. Nestas amostras também se realizou ensaios de microdureza Vickers, utilizando-se o microdurometro Buehler Micromet 2004, carga de 100gf aplicada por 15s. Realizou-se 21 indentações em locais diferentes e aleatórios, respeitando a distância mínima de três indentações uma da outra e de cinco indentações da borda, evitando-se realizar as indentações em macroporos.

Na outra parte das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002 realizou-se os ensaios de picnometria de hélio, microtomografia e porosimetria de mercúrio no Laboratório de Caracterizações Tecnológicas, do Departamento de Minas e Petróleo, da Escola Politécnica, da Universidade de São Paulo (LCT/PMI/EP/USP). O picnômetro de hélio utilizado foi o da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com porta amostra cilíndrico com dimensões (DxH) aproximadas de 1,8x4 cm (15 cm³), 100 ciclos de purga, e medindo-se a densidade esqueleto. Foram realizadas para cada amostra três determinações com dez medidas, e calculou-se a média. Fez os cálculos de fração de fase sólida e de porosidade utilizando-se os mesmos procedimentos de Pinto (2016). A microtomografia foi realizada no equipamento Versa 510 (X'Radia / Zeiss) e os parâmetros utilizados estão na Tabela 1.

Já a porosimetria de mercúrio foi realizada no equipamento modelo AutoPore IV da marca Micromeritics utilizando-se a norma ISSO 15901-1/2005. Nesta análise, o volume de mercúrio intrudido na amostra é função da pressão hidrostática aplicada e está relacionado ao diâmetro dos poros pela equação de WashBurn:

$$d_p = \frac{-4\gamma\cos\theta}{p} \quad (6)$$

onde θ é o ângulo de contato do mercúrio, γ é a tensão superficial, P é a pressão aplicada. O método utilizado foi o *stepwise* no qual aplicou-se pressões graduais e medindo-se a quantidade de mercúrio intrudida. A Tabela 2 apresenta os parâmetros utilizados na porosimetria de mercúrio.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados no equipamento de microtomografia Versa 510 (X'Radia / Zeiss), das amostras Ti13Nb13ZrH2009, e Ti13Nb13ZrH4002.

	Ti13Nb13ZrH2009	Ti13Nb13ZrH4002
Tempo total de escaneamento	3h30	3h
Objetiva	0,4x	0,4x
Fonte	140kV-10W	140kV-10W
Tamanho do pixel (μm)	6,5	3,7

Fonte: Próprio Autor. As medidas nos arcabouços foram realizadas após a etapa de corte.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados no equipamento de porosimetria de mercúrio modelo AutoPore IV da marca Micromeritics, das amostras Ti13Nb13ZrH2009, e Ti13Nb13ZrH4002.

	Ti13Nb13ZrH2009	Ti13Nb13ZrH4002
Densidade do Hg (g/cm^3)	13,53	13,53
Tensão superficial do Hg (N/m)	0,485	0,485
Ângulo de contato do Hg ($^\circ$)	130	130
Pressão de enchimento (psi)	0,24	0,23
Pressão máxima (psi)	59,960	59,957
Tempo de equilíbrio (s)	10	10

Fonte: Próprio Autor. As medidas nos arcabouços foram realizadas após a etapa de corte.

5 Resultados e discussão dos resultados

5.1 Resultados do tarugo fundido e após tratamento térmico

Na Tabela 3 estão apresentadas as informações das etapas de fusão e forjamento rotativo utilizados para obter o tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr. Observando a Tabela 3 verificamos que as massas obtidas da medição em balança analítica das chapas de Ti, Nb e Zr estavam próximas à proporção da liga Ti-13Nb-13Zr (%p). Comparando a massa total de chapas e a massa do lingote após a fusão observamos que a liga ganhou um pouco de peso devido a alguma contaminação.

Tabela 3 – Dados da etapa de fusão e forjamento rotativo para obtenção do tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Massa (g)	%	Dimensões (mm)
Massa de chapas de Ti para fusão e formação da liga	48,1008	73,9995*	
Massa de chapas de Nb para fusão e formação da liga	8,4507	13,0008*	
Massa de chapas de Zr para fusão e formação da liga	8,4501	12,9997*	
Massa total antes da fusão	65,0016		
Massa total após fusão	65,0162		
Maior dimensão na sessão transversal do tarugo			18,45
1ª redução da maior dimensão na sessão transversal após forjamento		15,99 **	15,5
2ª redução da maior dimensão na sessão transversal após forjamento		5,16 **	14,7
Diâmetro do tarugo obtido após última redução após forjamento		8,5 **	13,45

Fonte: Próprio Autor. * porcentagem em peso. ** porcentagem de redução em área gerado pela matriz usada.

As Figura 14 (a) a (d) apresentam imagens da amostra bruta de fusão, retiradas do tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr após a fusão. A Figura 14 (a) é uma imagem gerada com o

detector de BSD e nela podemos observar a presença de uma fase matriz (tom cinza mais claro), provavelmente referente a fase β do titânio, e de uma fase em forma de agulhas (tom de cinza mais escuro) tentando formar o padrão de Widmanstätten, referente à fase α do titânio. A imagem não está muito bem definida para saber se ocorreu este padrão, e também se houve decomposição da fase β em α' . Nas Figura 14 (b), (c) e (d) observamos que os elementos titânio, nióbio e zircônio estão homoganeamente distribuídos pela amostra, o que nos levou a inferir que eles também estejam homoganeamente distribuídos pelo tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr denominado liga 2.

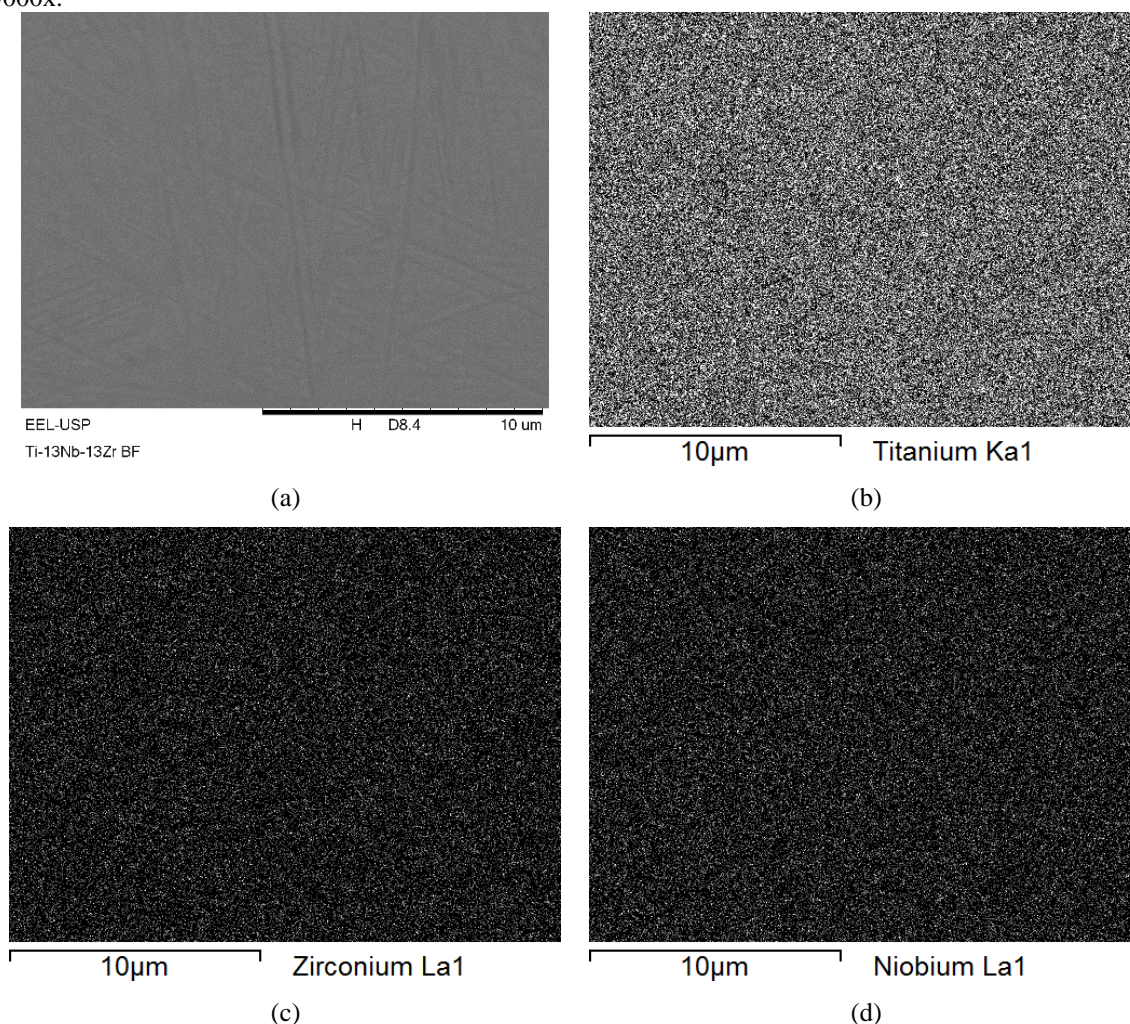
As análises de EDS realizadas na amostra bruta de fusão estão apresentadas na Tabela 12 Apêndice B. Observando-se os resultados verifica-se que a composição química (em %p) da amostra bruta de fusão ficou próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr (segundo a norma ASTM F1713 – 08), indicando que nesta seção da amostra do tarugo obtivemos a composição da liga desejada.

A Figura 15 (a) a (d) são imagens de MEV da superfície do lingote da liga Ti-13Nb-13Zr, denominado liga2, após ser realizado o tratamento térmico a 1000°C por 1h seguido de têmpera em água a 0°C e decapagem. A imagem na Figura 15 (a) foi obtida com o detector de BSD e infelizmente não permitiu observar a microestrutura presente. Nela observamos apenas um contorno de grão. Nas Figura 15 (b), (c) e (d), referentes ao mapeamento de elementos titânio, nióbio e zircônio respectivamente, podemos observar que os elementos estão homoganeamente distribuídos pela seção analisada.

A Tabela 4 apresenta o resultado da análise química de EDS realizada durante o mapeamento, e nela observamos que a estequiometria está próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr. A análise também detectou a presença dos elementos oxigênio e flúor, porém como possuem baixo peso atômico estes elementos sofrem fluorescência, uma vez que os raios X gerados pela interação com os elétrons do feixe com os átomos de maior peso atômico possuem energia suficiente para fazer com que o oxigênio e o flúor gerem mais raios X, por consequência na análise de EDS acaba sendo contado maior quantidade de raio X gerado pelo oxigênio e flúor, e assim a quantificação deles é errônea. Desse modo eles foram retirados do cálculo, e por isso a quantidade dos outros elementos foi normalizada. A presença do oxigênio na superfície é devido a oxidação ocorrida durante a têmpera, e o flúor provavelmente foi referente ao ácido fluorídrico usado na decapagem da liga, para remoção da oxidação superficial, uma vez que após a decapagem o lingote ficou novamente com aparência metálica. Porém como a remoção de ambos não alterou muito a composição da liga, logo a quantidade presente deve ser pequena. A liga ainda apresentou após o tratamento térmico

composição próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr (segundo a norma ASTM F1713 – 08), com um pequeno desvio na quantidade de Nb, que pode ter ocorrido devido ao recalculo com remoção do oxigênio e flúor.

Figura 14 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra bruta de fusão com ampliação de 9000x.

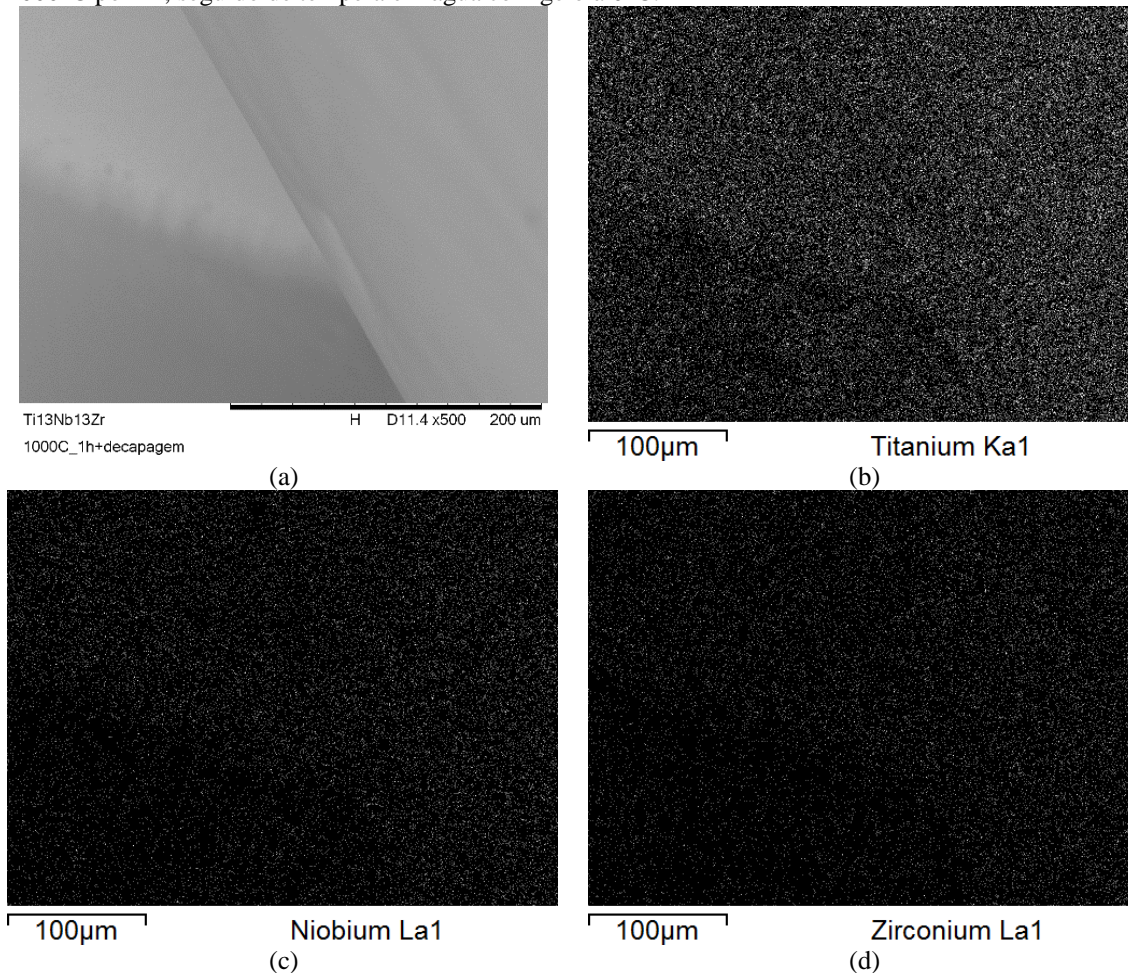


Fonte: Próprio Autor. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento na área analisada dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente.

Na Tabela 3 ainda estão apresentados os dados de redução em área após cada etapa de forjamento rotativo. A primeira matriz que deformou o material foi a de 0,625 polegadas, reduzindo a maior dimensão da seção transversal para 15,5 mm, pois ela ainda não era circular. Realizou-se mais dois passes com as matrizes de 0,575 e 0,531 polegadas com redução da maior dimensão da seção transversal para 14,7mm e 13,45mm, respectivamente. Neste

último passe o tarugo assumiu a forma de um cilindro, que pôde então ser usinado. A redução em área total foi de 29,65%, portanto menor do que a deformação máxima para liga Ti-13Nb-13Zr solubilizada também no campo β , seguida de têmpera em água ($37\pm 1,2\%$) ou em água à (-30°C), conforme apresenta Kumar *et al.* (2020). Desta forma o tratamento térmico foi eficiente para permitir o trabalho a frio da liga e obtenção do tarugo para usinagem.

Figura 15 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da superfície do lingote da liga 2, tratado térmico a 1000°C por 1h, seguido de têmpera em água com gelo à 0°C .



Fonte: Próprio Autor. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento na área analisada dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente.

Tabela 4 – Tabela com resultados de EDS realizado na área da Figura 15.

Elemento	%p
Titânio	71,576
Zircônio	13,625
Nióbio	14,799

Fonte: Próprio Autor. Na análise também se encontrou os elementos flúor e oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência, foram desconsiderados no cálculo quantitativo dos elementos.

A Figura 16 apresenta uma imagem ilustrativa dos cavacos com 0,2 mm de espessura da liga Ti-13Nb-13Zr obtidos após a usinagem do tarugo. A imagem foi obtida com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. Por meio dela podemos observar que foi possível obter os cavacos a partir do tarugo, mantendo-se o torno em baixa rotação. Conforme mostra a Figura 16 após a usinagem os cavacos ficam sujos, mesmo não tendo sido utilizado óleo para lubrificação e resfriamento da liga durante a usinagem, ressaltando a necessidade de limpá-los antes da próxima etapa.

Figura 16 – Imagens de câmera fotográfica dos cavacos com 0,2 mm de espessura obtidos após a usinagem do tarugo cilíndrico.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Resultados das análises dos cavacos

A Figura 17 apresenta uma imagem ilustrativa dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após lavagem e decapagem. A imagem foi obtida com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. Por meio dela podemos observar que os cavacos ficaram com aspecto metálico e afinaram um pouco, quando comparado com os cavacos recém obtidos da usinagem apresentados na Figura 16.

Na Tabela 5 estão apresentados os dados de processamento em cada uma das hidrogenações realizadas. Apenas para ilustrar a perda de massa observada pelo afinamento dos cavacos observado da Figura 16 e para a Figura 17, podemos observar na Tabela 5 que a massa de cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após a usinagem pesadas para se realizar a quarta hidrogenação foi 6,0136 g, e após o processo de decapagem e secagem os mesmos cavacos

apresentavam massa de 3,0191g, mostrando que essa foi a principal etapa em que se perde material, cerca de 50% da massa inicial de cavacos escolhidos para esta hidrogenação.

Figura 17 – Imagens de câmera fotográfica dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após lavagem e decapagem.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 – Tabela de dados de processamento das hidrogenações realizadas.

Condição de processamento	1ª hidrogenação	2ª hidrogenação	3ª hidrogenação	4ª hidrogenação
	16-10-2019	06-11-2019	23-01-2020	12-03-2020
Massa de cavacos pesada	5,6076 g	6,0329 g	5,1788 g	6,0136 g
Pressão de H ₂ inserida no reator (kgf/cm ²)	3	3,2	3,1	3,4
Tempo de hidrogenação	6h44min	7h	7h36	7h04
Massa total de cavacos após decapagem e hidrogenação	3,9626 g	3,6960 g	2,8306 g	2,8816 g
Massa cavacos não oxidados para moagem	2,6303 g	2,8720 g	2,2040 g	2,6380 g
Massa de cavacos oxidados	1,3323 g	0,8240 g	0,6266 g	0,2436 g
Massa de pó obtido após moagem	-	2,9033 g	2,1194 g	2,7468 g

Fonte: Próprio autor.

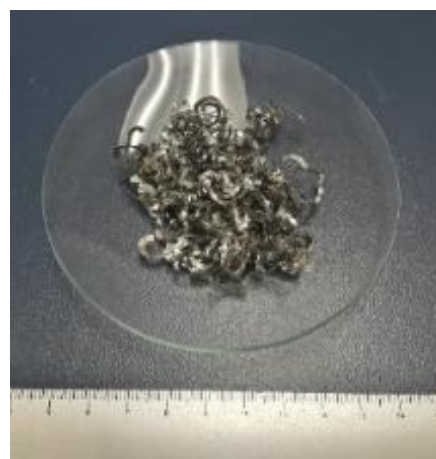
A Figura 18 (a) apresenta uma imagem ilustrativa dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após o processo de hidrogenação, os quais estavam quebradiços. Observando a Figura 18 (a) podemos notar que apesar de boa parte dos cavacos apresentarem aspecto metálico, há alguns com uma região escura, aparentemente referente a oxidação. Então separou-se manualmente os cavacos, fazendo-se uma inspeção visual de cada um, de modo que os cavacos que estavam completamente com aspecto metálico foram separados dos que apresentavam oxidação. A Figura 18 (b) ilustra cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados não oxidados, separados para realização da moagem para obtenção do pó. As imagens apresentadas na

Figura 18 (a) e (b) foram obtidas com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. As massas de cavacos não oxidados e a de oxidados em cada hidrogenação estão apresentadas na Tabela 5. Como exemplo a massa de cavacos após a decapagem foi de 3,0191g para a 4ª hidrogenação, e a massa de cavacos não oxidados após a 4ª hidrogenação foi de 2,6380 g, portanto perdeu-se 12,6% de massa após a hidrogenação. Após a moagem a massa de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado foi de 2,7468 g, logo houve um aumento de 2,49% devido a inserção de impureza após este processo. Lembrando-se que a massa total de cavacos era 6,0136g, conseqüentemente a perda total de material no processo foi de 54,32%, sendo a etapa de decapagem a mais crítica. Uma observação interessante a ser realizada é que os cavacos que estavam mais perto da entrada de gás foram os que ficaram mais oxidados em todos os testes de hidrogenação realizados. Barbis *et al.* (2015), Barreiro *et al.* (2010), Fang *et al.* (2018), Maya *et al.* (2012), Mccracken, Barbis e Deeter (2011) comentam em seus trabalhos que a atmosfera do forno após a hidrogenação tem que ser substituída lentamente, para que a formação da camada passiva ocorra de forma lenta, desse modo evitando-se a oxidação e perda de todo o lote. Então é provável que a quebra de vácuo após a hidrogenação tenha ocorrido em velocidade inadequada. Assim sugere-se que a abertura da válvula ainda acoplada ao sistema de vácuo seja pequena, apenas para que se tenha um pequeno vazamento de gás para o interior da câmara de hidrogenação.

Figura 18 – Imagens de câmera fotográfica em (a) dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr após hidrogenação e em (b) dos cavacos não oxidados separados.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

As Figura 19 e Figura 20 são imagens da amostra de cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado antes da etapa de moagem para formação do pó da liga Ti-13Nb-13Zr, realizadas no MEV Hitachi 3000. Na Figura 19 observamos uma rugosidade referente a etapa de usinagem, todavia verificamos que há a presença de alguns pontos em tom de cinza mais escuro espalhados homoganeamente pela superfície.

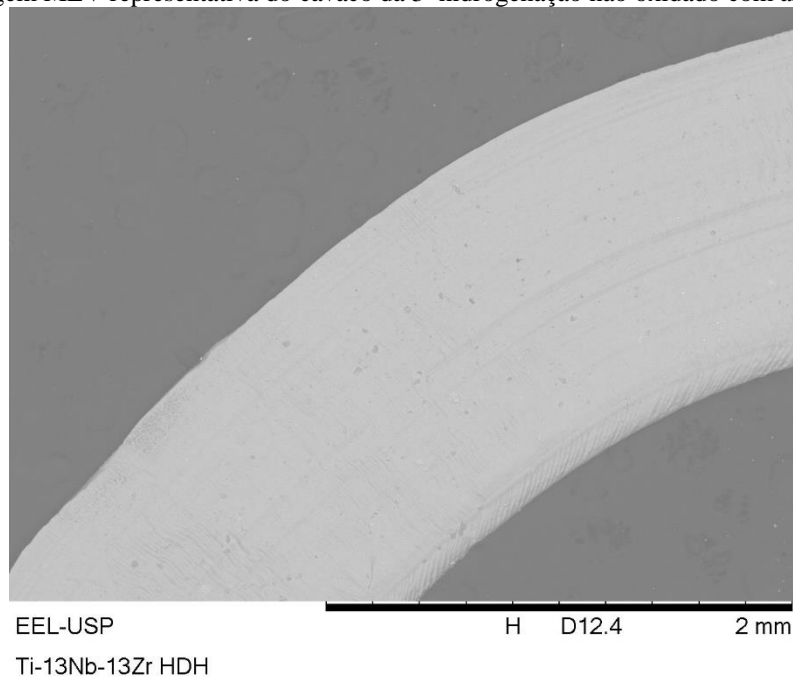
Com a finalidade de investigar os pontos em tons de cinza mais escuro espalhados pela superfície do cavaco hidrogenado observados na Figura 19, realizou-se a imagem da Figura 20 com ampliação de 1000x, a qual permitiu identificar que se tratavam de pequenos aglomerados de partículas sob a superfície do cavaco. Assim decidiu-se investigar a composição química destas partículas utilizando-se o detector de EDS, aumentando a ampliação para 5000x, gerando-se a Figura 21, e a Tabela 13 apresentada no Apêndice C.

Observando-se a Tabela 13 no Apêndice C é possível verificar que o espectro de mapeamento indicou a presença dos elementos Ti, Zr e Nb, e pela Figura 21 (b) e (d) verificamos que os elementos Ti e Nb estão homoganeamente distribuídos pela área analisada na Figura 21 (a). Porém na Figura 21 (c) observamos que o Zr apesar de estar presente por toda a área analisada na Figura 21 (a), ele apresenta-se mais concentrado na parte superior direita da Figura 21 (c), onde há maior quantidade de pontos brancos deixando essa região um pouco mais clara, a qual corresponde a posição aproximada das partículas observadas na Figura 21 (a). Realizou-se análise EDS por ponto nas partículas (indicados na Tabela 13 no Apêndice C como espectros 1 a 3) e em áreas (indicadas na Tabela 13 no Apêndice C, como espectros 12, 13 e mapeamento, respectivamente). Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 13 no Apêndice C, na qual podemos verificar que em média estas partículas apresentam aproximadamente 51%p de Ti e 47%p de Zr. Assim o que pode estar ocorrendo ou é segregação do Zr durante o processo de hidrogenação, ou não homogeneização do Zr na hora da fusão, o que pode ser mais provável, apesar de não se ter observado segregação na amostra bruta de fusão, todavia não foi possível garantir a homogeneidade em toda a extensão do lingote.

Analisando-se a Tabela 13 no Apêndice C os espectros 9 a 11 e 13 no substrato referente ao cavaco hidrogenado, observamos que a média destes pontos indica que o cavaco apresenta a composição média de 71,286 %p de Ti, 13,779 %p de Zr, e 14,935 %p de Nb, ou seja bem próxima à composição da liga Ti-13Nb-13Zr após a fusão e tratamento térmico. Então apesar de haver partículas ricas em Ti e Zr espalhadas pela superfície não houve alteração significativa na composição dos cavacos, e ela está próxima da desejada. Vale ressaltar que não se incluiu o hidrogênio nos cálculos, pois o equipamento não possui capacidade de

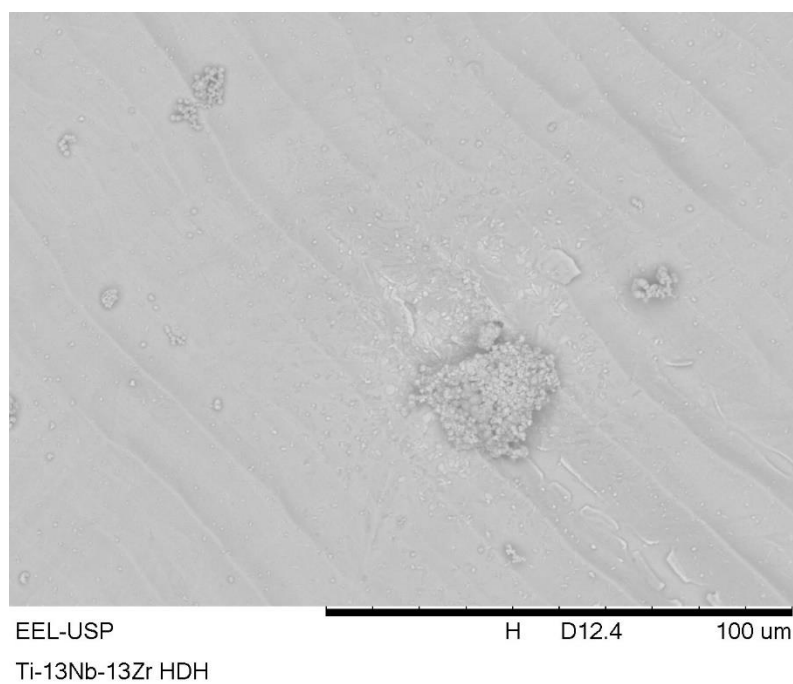
analisá-lo, e mesmo que possuísse, por ser um elemento leve iria sofrer fluorescência e ocorreria erro na sua quantificação.

Figura 19 – Imagem MEV representativa do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 50x.



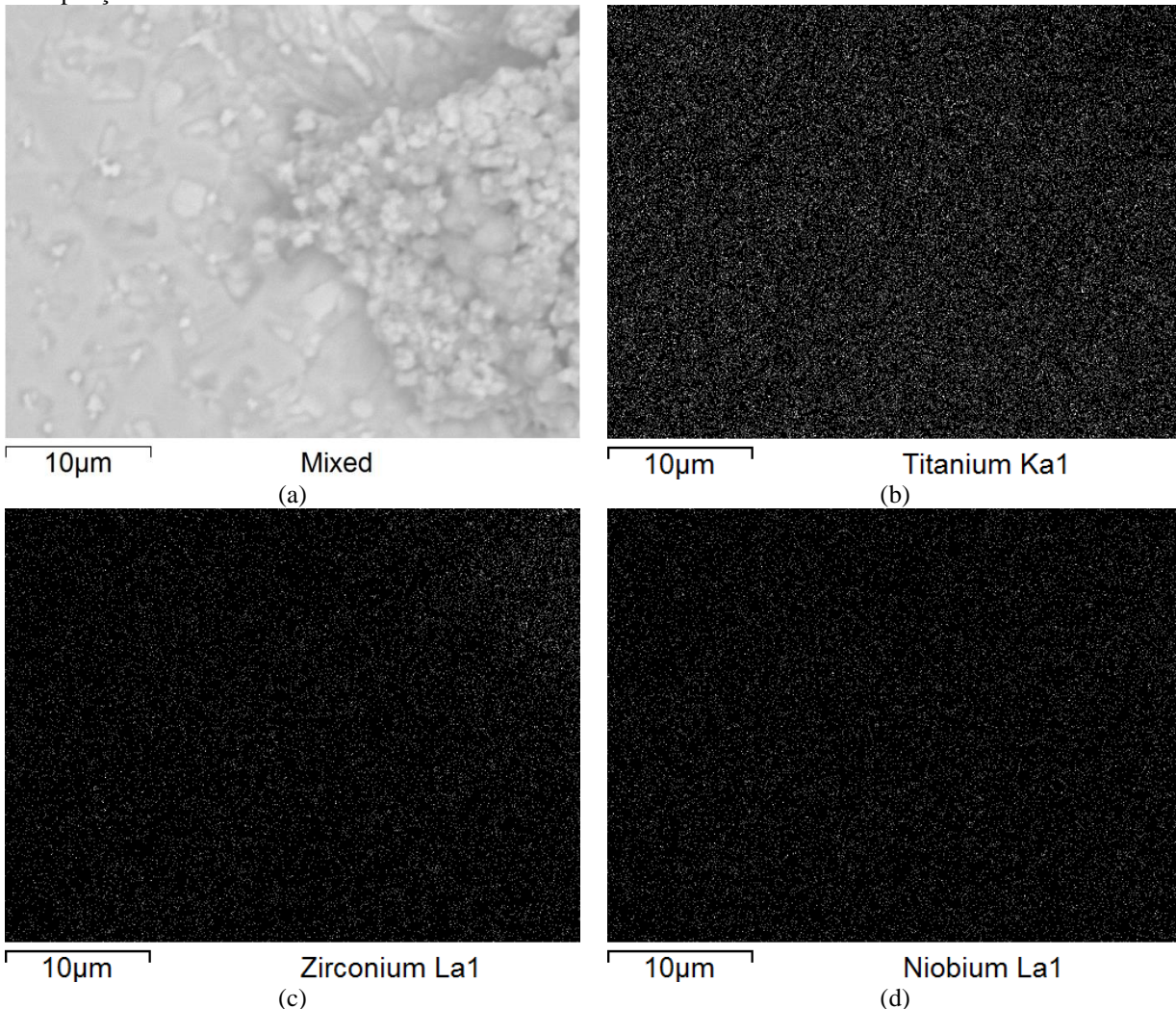
Fonte: Próprio Autor.

Figura 20 – Imagem MEV representativa do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 1000x.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 21 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos do cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado com ampliação de 5000x.



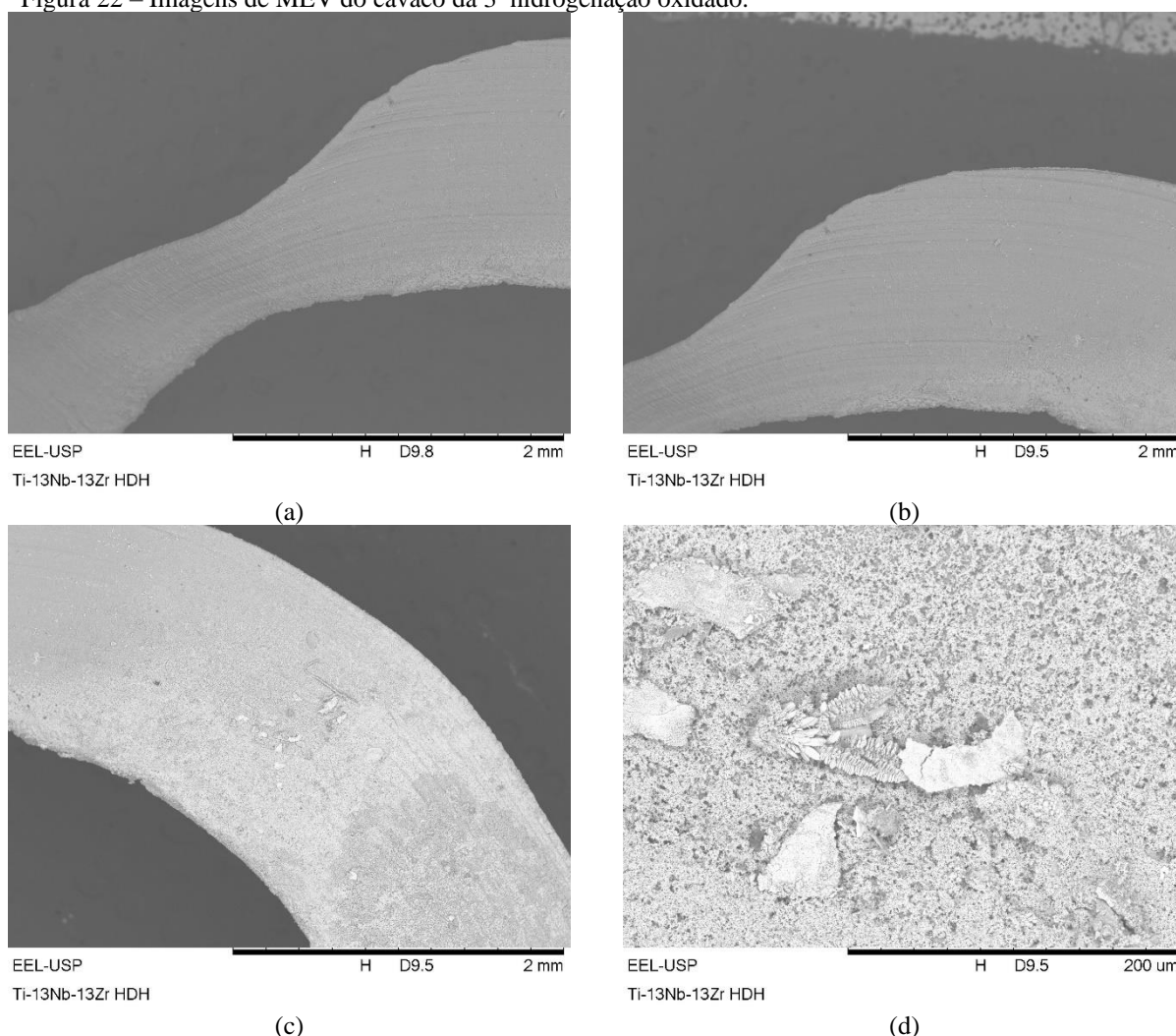
Fonte: Próprio Autor. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento na área analisada dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente.

No espectro 1 realizado no ponto apresentado na Tabela 13 no Apêndice C, verifica-se a presença de Fe e Cr, provavelmente advindos do reator de aço inoxidável austenítico utilizado na hidrogenação, pois sempre ao final das hidrogenações notava-se a formação de um pó preto que era facilmente separado dos cavacos utilizando-se um ímã. Uma melhoria que poderia ser feita, seria colocar algum material que não reage com o Ti e os elementos de liga, para evitar que os cavacos reajam com o reator e fiquem separados do material que se desprende do mesmo, evitando-se a contaminação pelo material do reator.

As Figura 22 (a) a (d) são imagens da amostra de cavaco da 3ª hidrogenação oxidado realizadas no MEV Hitachi 3000. As Figura 22 (a) a (c) foram realizadas com ampliação de

50x, e a Figura 22 (d) com ampliação de 1000x. As Figura 22 (a) a (c) foram realizadas para analisar a superfície do cavaco oxidado, e como pode ser observado na Figura 22 (a) o cavaco tem uma superfície semelhante à da amostra de cavaco não oxidado apresentado na Figura 19. Porém na Figura 22 (b) já se nota o aparecimento de uma quantidade maior de pontos pretos na superfície. Contudo na Figura 22 (c) observa-se que há uma grande quantidade de partículas espalhadas pela superfície, que pela Figura 22 (d) verificamos estar praticamente ocupando toda a superfície.

Figura 22 – Imagens de MEV do cavaco da 3ª hidrogenação oxidado.

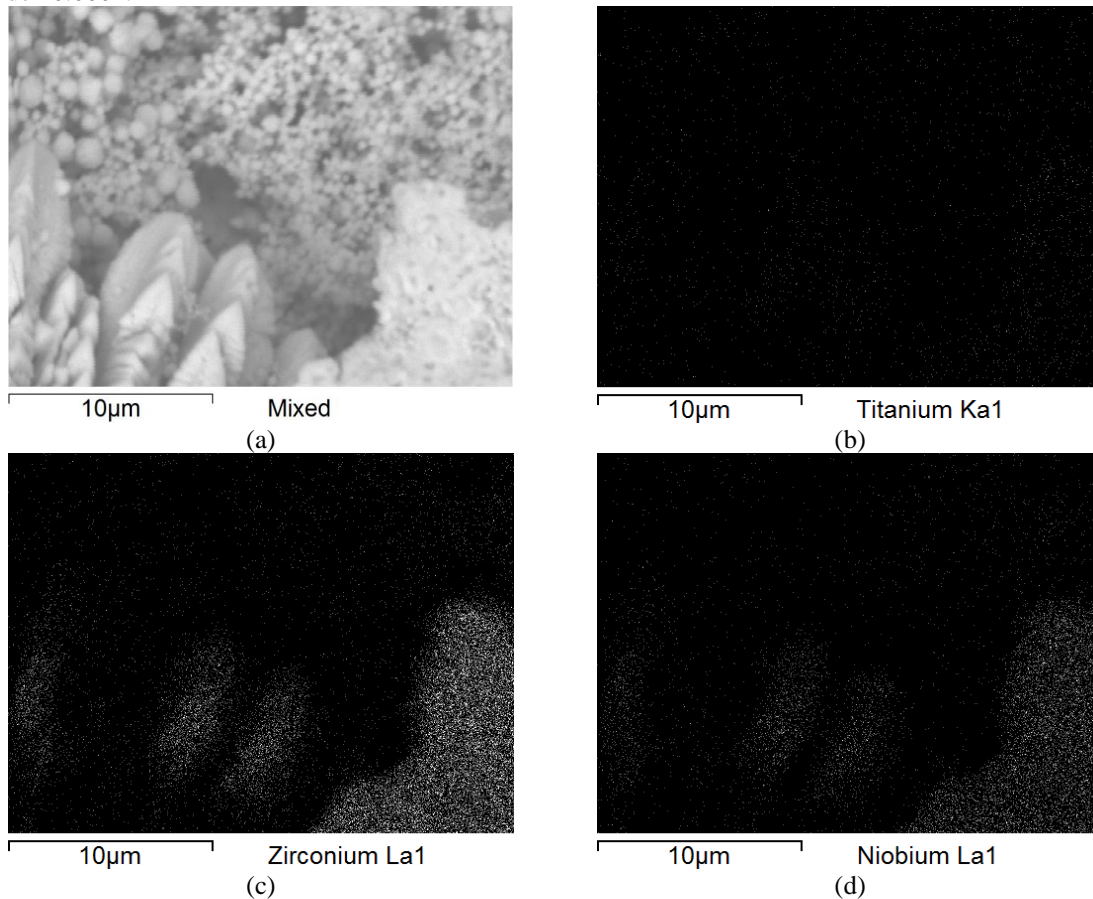


Fonte: Próprio Autor. As Figuras (a), (b) e (c) foram obtidas com ampliação de 50x, e a Figura (d) com ampliação de 500x.

As Figura 23 (a) a (d) são imagens do cavaco da 3ª hidrogenação oxidados obtidas no MEV Hitachi 3000. A imagem na Figura 23 (a) foi obtida com o detector de BSD e foi

realizada para ver em maiores detalhes as estruturas presentes na superfície do cavaco, bem como sua composição. As imagens nas Figura 23 (b), (c) e (d) foram obtidas com o detector de EDS, e são referentes ao mapeamento dos elementos titânio, zircônio e nióbio respectivamente. Na Figura 23 (b) podemos observar que o Ti está presente por toda a área da região, mas em comparação com os demais em menor quantidade.

Figura 23 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos do cavaco da 3ª hidrogenação oxidado com ampliação de 10.000x.



Fonte: Próprio Autor. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento na área analisada dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente.

Já pelas Figura 23 (c) e (d) o Zr e o Nb estão mais concentrados nas áreas correspondentes as estruturas em forma de lança presentes na parte inferior da Figura 23 (a). Na Tabela 14 no Apêndice C está indicado o ponto em que se realizou a análise de EDS do espectro 4, bem em cima da estrutura em forma de lança na Figura 23 (a), e segundo a Tabela 14 do Apêndice C observou-se a presença dos elementos Ti, Zr e O, mas como o O sofre fluorescência, removeu-se o mesmo do cálculo da quantidade de elementos, e assim verificou-se

que havia aproximadamente 90% de Zr. Portanto sugere-se que essa estrutura seja um óxido de Zr. Logo como o gás utilizado apresentava alguns ppm de umidade e oxigênio, conforme informado pelo fornecedor na Tabela 23 do Apêndice H, muito provavelmente durante a hidrogenação isso pode ter sido suficiente para oxidar a superfície do material a 900°C, conseqüentemente há na superfície presença de óxidos de Ti, Nb e Zr. Desse modo um sistema para filtrar o gás poderia reduzir ou até mesmo eliminar a oxidação. Por isso decidiu-se separar os cavacos que estavam aparentemente oxidados dos não oxidados em todas as 4 hidrogenações. Com esta separação esperava-se reduzir a contaminação.

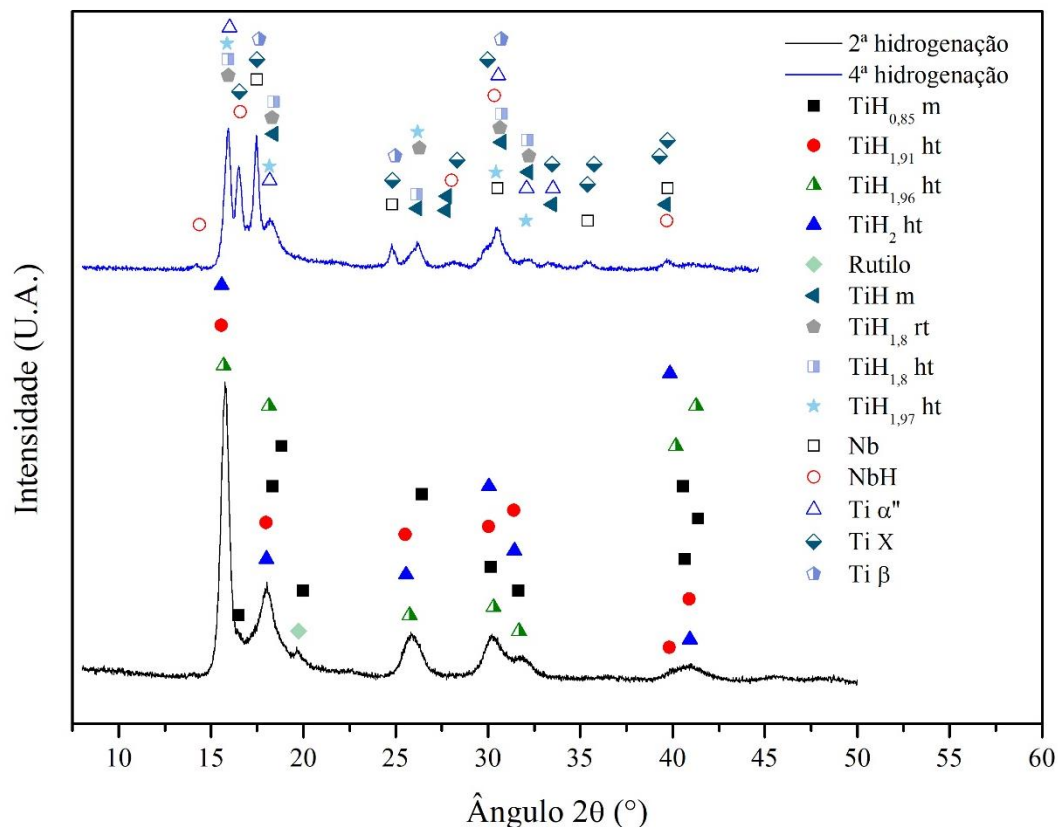
5.3 Resultados das análises dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados

Na Figura 24 estão apresentados os resultados das análises de difração de raios X das amostras de pó, obtidas da moagem de cavacos hidrogenados nas 2ª e 4ª hidrogenações. Os difratogramas experimentais estão representados na Figura 24 pelas curvas sólidas em preto e azul, referentes a amostra de pó obtida da moagem de cavacos da 2ª e 4ª hidrogenações, respectivamente. Os demais símbolos representam as posições dos picos, obtidos com apoio do programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais em cada difratograma. Os dados das fases metaestáveis Ti α' e Ti α'' foram obtidos trabalhos de Geetha *et al.* (2001), Gutiérrez Moreno *et al.* (2017), e Pathak *et al.* (2014), e da fase Ti X do trabalho de Popov *et al.* (1997). A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada com apoio do programa *PowderCell*. Após a identificação dos picos plotou-se os difratogramas com apoio do programa *OriginPro 8.5*, gerando-se a Figura 24.

Como observado no resultado de DRX do pó gerado na primeira hidrogenação (discutido detalhadamente no Apêndice D) observou-se que não se formou muita quantidade de TiH₂. Desse modo para tentar aumentar a quantidade de hidrogênio na liga, na 2ª hidrogenação aumentou-se o tempo de hidrogenação para 7h e a pressão para 3,2 kgf/cm² de hidrogênio, além de manter-se a válvula de gás para inserção de hidrogênio aberta por aproximadamente 2h, mantendo-se a pressão no interior do reator. Na curva preta da Figura 24 observamos que esta ação levou a formação das fases TiH_{0,85} m, TiH_{1,91} ht, TiH_{1,96} ht, TiH₂ e rutilo. Verifica-se também que os picos mais intensos coincidem com as posições das estruturas TiH_{1,91} ht, TiH_{1,96} ht e TiH₂, e como a fase δ é composta por estequiometrias próximas

à TiH_2 , então pode-se dizer que se formou a fase δ em grande quantidade. Conforme afirmam Mitkov e Božić (1996) quando o metal absorve grandes quantidade de hidrogênio as fases originais do metal saturadas com hidrogênio transformam-se no hidreto. Desse modo uma vez que não se detectou a presença das fases $\text{Ti } \beta$, $\text{Ti } \alpha''$ e $\text{Ti } X$ pode-se inferir que a quantidade de hidrogênio inserida foi grande o suficiente para transformar-se as fases presentes na fase δ . Uma investigação mais detalhada deste efeito deve ser realizada, para verificar se ocorreria a formação da fase δ (saturando-se as fases presentes com hidrogênio) em ligas que apresentam determinadas concentrações de elementos que suprimem a formação da fase δ , o que permitiria então que estas ligas pudessem ser transformadas em pó pelo processo HDH. Portanto os procedimentos adotados na 2ª hidrogenação permitiram maior inserção de hidrogênio na estrutura do Ti. Como o gás hidrogênio apresenta uma pequena quantidade de oxigênio, logo isso pode ter sido suficiente para formar uma pequena quantidade de rutilo nesta amostra.

Figura 24 – Difratogramas das amostras de pós da liga Ti-13Nb-13Zr, hidrogenada nas 2ª e 4ª hidrogenações, e moídas.



Fonte: Próprio Autor. Na figura acima estão apresentados os difratogramas das amostras hidrogenadas e moídas na 2ª e 4ª hidrogenações representadas pelas curvas em preto e azul, respectivamente. Foram adicionados na forma de símbolos as fases as quais apresentaram picos coincidentes com os picos experimentais.

Como na 2ª hidrogenação ainda houve formação de estruturas fora da estequiometria TiH_2 , nas terceira e quarta hidrogenações decidiu-se verificar se o tempo ou a temperatura teriam maior impacto na inserção de hidrogênio. Os resultados da 3ª hidrogenação estão apresentados no apêndice D, e eles foram semelhantes aos obtidos na 1ª hidrogenação, de modo que apenas aumentar-se o tempo de hidrogenação não foi eficiente para aumentar a quantidade de TiH_2 .

Já na 4ª hidrogenação manteve-se o tempo de 7h, porém aumentou-se a pressão para $3,4 \text{ kgf/cm}^2$, sendo reestabelecida de tempos em tempos por meio de abertura da válvula de gás, que era fechada enquanto as reações ocorriam. Na curva azul da Figura 24 observa-se que nesta hidrogenação ocorreu a formação das estruturas $TiH_{0,85} \text{ m}$, $TiH \text{ m}$, $TiH_{1,8} \text{ rt}$, $TiH_{1,8} \text{ ht}$, $TiH_{1,97} \text{ ht}$, $Ti \alpha''$, $Ti \beta$, $Ti \text{ X}$, Nb e NbH . A presença das fases $TiH_{0,85} \text{ m}$, $TiH \text{ m}$, $TiH_{1,8} \text{ rt}$, $TiH_{1,8} \text{ ht}$, $TiH_{1,97} \text{ ht}$, mostra que ainda não se formou completamente a estrutura TiH_2 , mas como os picos mais intensos coincidem com as estruturas $TiH_{1,8} \text{ rt}$, $TiH_{1,8} \text{ ht}$, $TiH_{1,97} \text{ ht}$, provavelmente se formou uma boa quantidade de fase δ , similar a 2ª hidrogenação. A presença de NbH indica que pode ter ocorrido regiões ricas em Nb nos cavacos não regidos durante a fusão e tratamento térmico de solubilização, o que favoreceu a formação das fases $TiH_{0,85} \text{ m}$, $TiH \text{ m}$, $Ti \beta$ e $Ti \text{ X}$. Assim para haver melhor homogeneização na distribuição do Nb é necessário realizar-se mais fusões, ou um tratamento térmico de solubilização por um tempo maior.

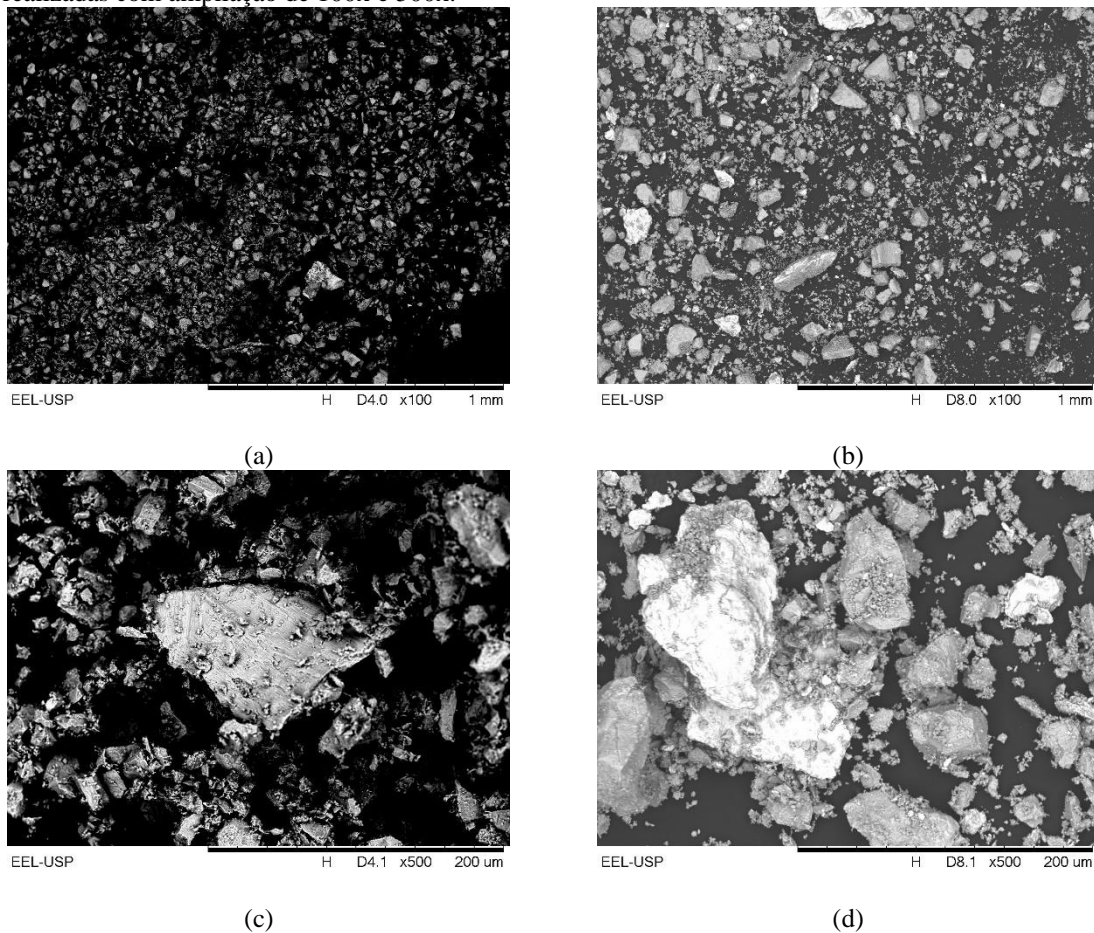
A presença da estrutura de Nb ocorre devido à presença das fases $TiH_{0,85} \text{ m}$ e $TiH \text{ m}$, visto que elas tornam o pó mais dúctil e abrasivo em relação a pós apenas com a estrutura TiH_2 , o que gera maior desgaste do meio de moagem, que no caso era formado por esferas de Nb e jarro de Ti . A contaminação de Nb das esferas não é prejudicial ao corpo humano, sendo que ele não é citotóxico e será incorporado na massa do arcaouço durante a sinterização, gerando apenas modificações na concentração do elemento na liga, portanto modificando-se a liga, a formação de fases, e alterando-se as propriedades mecânicas.

Assim por meio da Figura 24, da Figura 54 do Apêndice D, e segundo Fang *et al.* (2018), a quantidade de hidreto pode variar principalmente com adição de elementos de liga ao titânio, o que altera a solubilidade do hidrogênio nas fases, de modo a dificultar ou facilitar a formação da fase $Ti \delta$ (TiH_2). Para aumentar a quantidade da estrutura de TiH_2 indica-se usar a maior pressão de H_2 possível. Deve-se tomar cuidado no trabalho com H_2 , pois concentrações acima de 5%p de ar pode gerar acidentes. Uma outra opção seria utilizar pressão de 1 kgf/cm^2 , como observado em alguns estudos apresentados no Quadro 8, porém

mantendo-se a válvula de entrada de gás hidrogênio aberta conservando a pressão, tendo-se na linha de gás um dispositivo corta fogo para evitar acidentes.

No presente trabalho, ao se trabalhar com adições de Nb, Zr e H no Ti observa-se pelos difratogramas apresentados nas Figura 24 e Figura 54 do Apêndice D, e dos estudos de DENG *et al.* (2013) e POPOV *et al.* (1997), que aparentemente o Zr não influenciou na formação das fases, de modo que as transformações foram influenciadas apenas pelas adições de Nb e H. Como o Zr forma mistura homogênea com o Ti em qualquer concentração, este resultado era esperado. Estes resultados estão coerentes com os resultados encontrados por DENG *et al.* (2013) e POPOV *et al.* (1997).

Figura 25 – Imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 2ª e 4ª hidrogenações realizadas com ampliação de 100x e 500x.



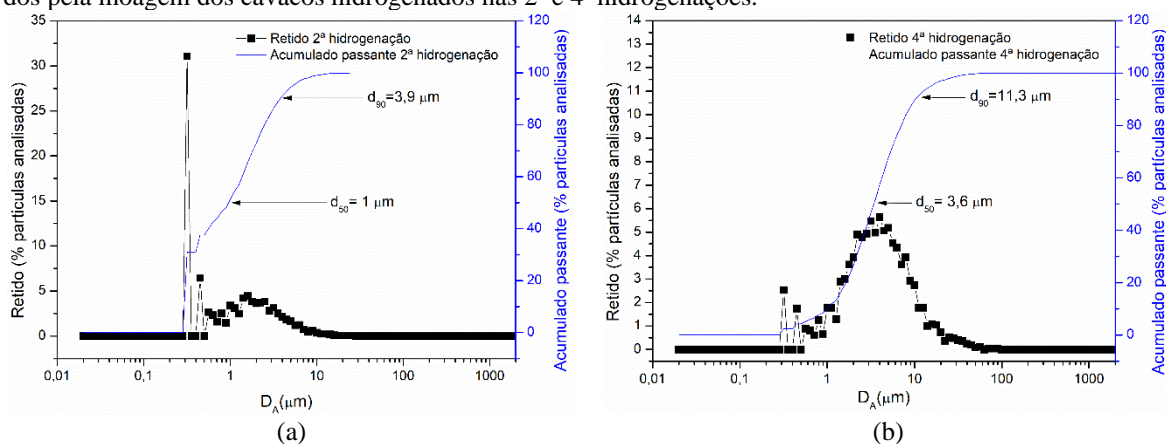
Fonte: Próprio Autor. Imagens (a) e (c) obtidas da amostra de pó da 2ª hidrogenação com ampliações de 100x e 500x, respectivamente. Imagens (b) e (d) obtidas da amostra de pó da 4ª hidrogenação com ampliações de 100x e 500x, respectivamente.

Nas Figura 25 (a) e (c) estão apresentadas micrografias da amostra de pó obtida por meio da moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação, obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação de 100x e 500x, respectivamente. Nas Figura 25 (a) e (c) estão apresentadas micrografias da amostra de pó obtida por meio da moagem dos cavacos hidrogenados na 4ª hidrogenação, obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação de 100x e 500x, respectivamente.

Analisando-se as Figura 25 (a) a (d) podemos observar que todas as partículas geradas pela moagem de cavacos da 2ª e 4ª hidrogenações tem formato angular, característico do processo de hidrogenação e moagem. Porém visualmente verifica-se uma variação no tamanho de partícula dos pós gerados, sendo que as partículas da 2ª hidrogenação estão menores que as da 4ª hidrogenação.

Na Figura 26 (a) e (b) estão apresentados gráficos de tamanho de partículas da 2ª e 4ª hidrogenações, que foram gerados a partir do cálculo do tamanho de partícula por meio de imagens de MEV e apoio do programa *ImageJ*. No *ImageJ* calculou-se a área das partículas presentes na imagem de MEV, e consideramos uma área de uma esfera com área equivalente a esta, e assim calculamos o diâmetro desta esfera equivalente para cada partícula. Com apoio do Excel contamos a quantidade de partícula em cada faixa granulométrica e plotamos os gráficos apresentados na Figura 26, com apoio do *OriginPro 8.5*.

Figura 26 – Gráficos de cálculo de tamanho de partículas obtidos a partir de imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 2ª e 4ª hidrogenações.



Fonte: Próprio Autor. As imagens para cálculo de tamanho de partícula foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 500x. Os gráficos são resultados do cálculo de diâmetro de uma esfera, que possui área projetada em 2D equivalente à área calculada das partículas nas imagens de MEV, das amostras de pó obtidas por meio da moagem dos cavacos (a) da 2ª hidrogenação e (b) da 4ª hidrogenação.

Pela Figura 26 (a) e (b) verificamos que 90% das partículas (d_{90}) dos pós obtidos da moagem dos cavacos da 2ª e 4ª apresentam tamanho inferior a 3,9 μm e 11,3 μm , respectivamente, sendo que realmente o pó gerado na 2ª hidrogenação está mais fino, seguido do pó gerado na 4ª hidrogenação. Ainda podemos observar pela Figura 26 (a) e (b) que a distribuição do tamanho de partícula para todos os pós é polimodal. Como todas as técnicas de cálculo de tamanho de partícula a partir de imagens são aproximações, bem como todas as técnicas de medição de tamanho de partícula tem suas limitações, talvez o tamanho de partícula para cada pó tenha uma variação de tamanho com relação a esses encontrados, caso seja utilizada outra técnica de medição. Contudo no geral a tendência observada pela análise das imagens deve manter-se nas demais técnicas de medição, apesar da variação. Realizou-se medição do tamanho de partícula em analisador a laser para os pós gerados a partir da 2ª e 4ª hidrogenações, e o d_{90} foi 48,345 μm e 88,399 μm , respectivamente. O diâmetro de 50% das partículas (d_{50}) estava abaixo de 21,085 μm e 36,1 μm , para os pós da 2ª e 4ª hidrogenações, respectivamente, e podemos dizer então que estes são o diâmetro médio das partículas de ambos os pós.

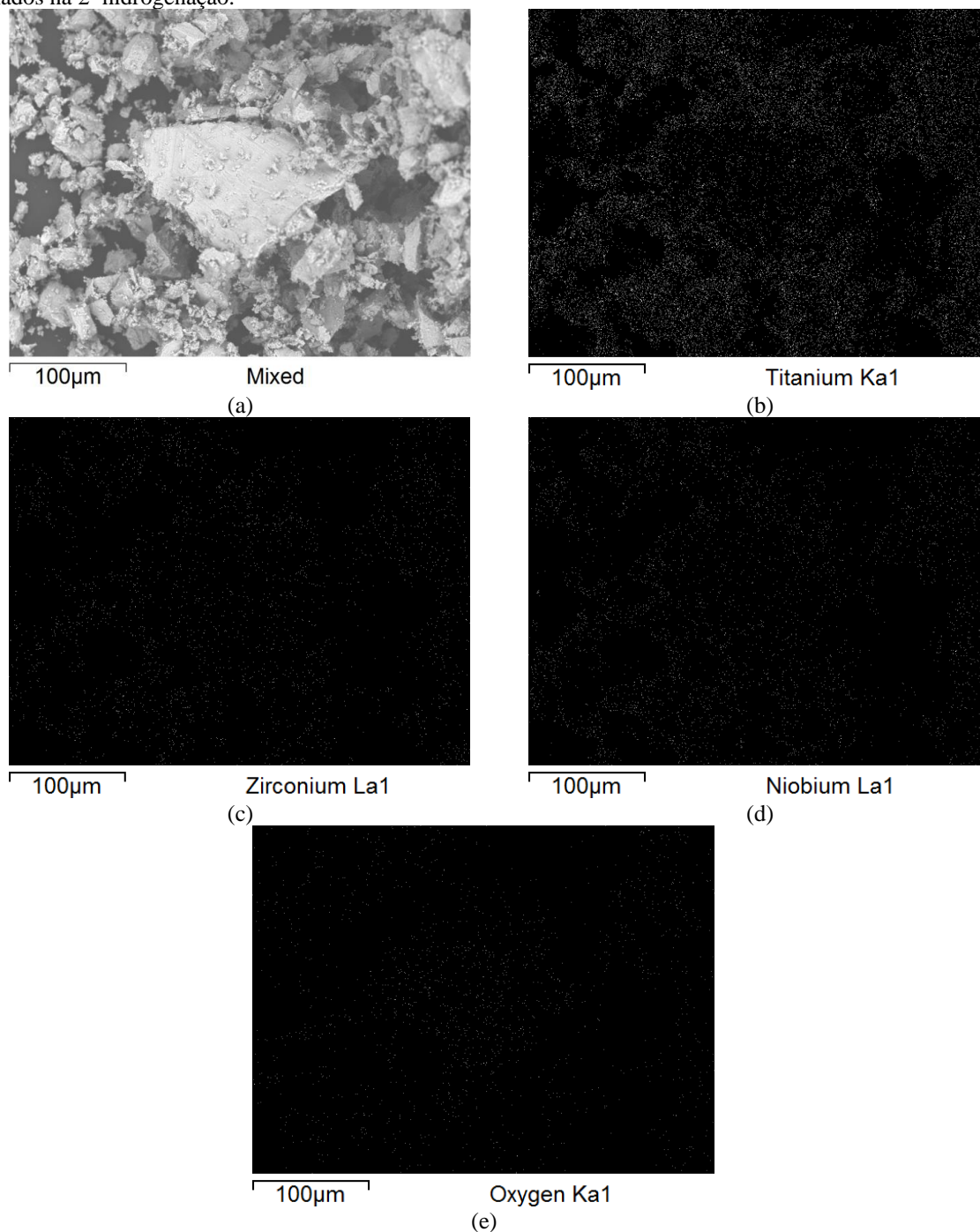
Uma vez que tentou-se realizar todas as moagens nas mesmas condições, esta variação no tamanho de partícula gerado deve ter ocorrido devido a diferenças nas fases observadas nos difratogramas da Figura 24. Como pode ser verificado nos difratogramas apresentados na Figura 24, o pó gerado pela 2ª hidrogenação apresentou picos mais intensos de $\text{TiH}_{1,91}$ ht, $\text{TiH}_{1,96}$ ht e TiH_2 , com estequiometrias mais próximas da fase $\text{Ti}\delta$ (TiH_2), contendo maior quantidade de hidrogênio e portanto se tornando o material mais frágil, de modo que nas mesmas condições de moagem gerou pó com granulometria mais fina.

Já o pó gerado na 4ª hidrogenação apresentou picos mais intensos de $\text{TiH}_{1,8}$ rt, $\text{TiH}_{1,8}$ ht, $\text{TiH}_{1,97}$ ht, além de picos $\text{TiH}_{0,85}$ m e TiH m, o que indica que absorveu menos hidrogênio que os cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação, logo eram menos frágeis e geraram um pó com tamanho de partícula um pouco maiores. Ainda observando-se as Figura 25 (b) e (d) verifica-se a presença de partículas em tons de cinza mais claro. A presença desta diferença levanta a hipótese de que estas partículas em tom de cinza mais claro sejam de Nb, advindas do desgaste do jarro de moagem. Mais adiante será apresentado as análises de EDS realizadas nas partículas de cada pó, sendo apresentado uma análise mais detalhada das partículas, principalmente as com tonalidade de cinza mais clara na 4ª hidrogenação, onde elas estão presente em maior quantidade e tamanho.

Apesar das Figura 25 (a) a (d) e Figura 26 (a) e (b), bem como as Figura 55 (a) a (d) e Figura 56 (a) e (b), indicarem diferenças de tamanho de partícula, podemos verificar que

mesmo não conseguindo inserir-se a mesma quantidade de hidrogênio nas amostras, em todas as hidrogenações a quantidade de hidrogênio foi suficiente para obter-se pó.

Figura 27 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.



Fonte: Próprio Autor. Imagem obtida no MEV HITACHI 3000 e ampliação 500x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de BSD. As figuras (b), (c), (d) e (e) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento na área analisada dos elementos titânio, zircônio, nióbio, e oxigênio respectivamente.

Nas Figura 27 (a) a (e) estão apresentadas micrografias referente a amostra de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, obtido da moagem de cavacos da mesma liga hidrogenados na 2ª hidrogenação. As imagens foram obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação 500x. A Figura 27 (a) é uma imagem obtida com detector de BSD. As Figura 27 (b), (c), (d) e (e) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio e oxigênio, respectivamente, na área da Figura 27 (a). Observando a Figura 27 (b) podemos verificar que o Ti está homogeneamente distribuído por quase todas as partículas presentes, sendo que a única exceção é a partícula maior central, em que visualmente a quantidade de Ti é menor.

Analisando as Figura 27 (c) e (d) verificamos que os elementos Zr e Nb estão homogeneamente distribuídos por todas as partículas, porém em menor quantidade que o Ti, o que é esperado pois o Ti é o elemento majoritário e estes são elementos de liga. Já analisando a Figura 27 (e), observamos que o oxigênio está presente em maior quantidade na partícula central, onde observou-se menor quantidade de Ti, o que sugere que pode ter ocorrido oxidação desta partícula. Como nas demais partículas a presença do oxigênio quase não se percebe, nestas pode ter ocorrido oxidação superficial, o que é normal pois o Ti forma uma camada passiva de óxido quase que instantaneamente ao entrar em contato com a atmosfera. Como o hidrogênio tem a propriedade de reagir com o oxigênio superficial durante o processo de desidrogenação, então esta oxidação pode ser reduzida ou até eliminada durante esta etapa, que no presente trabalho decidiu-se realizar simultaneamente ao processo de sinterização da peça a verde.

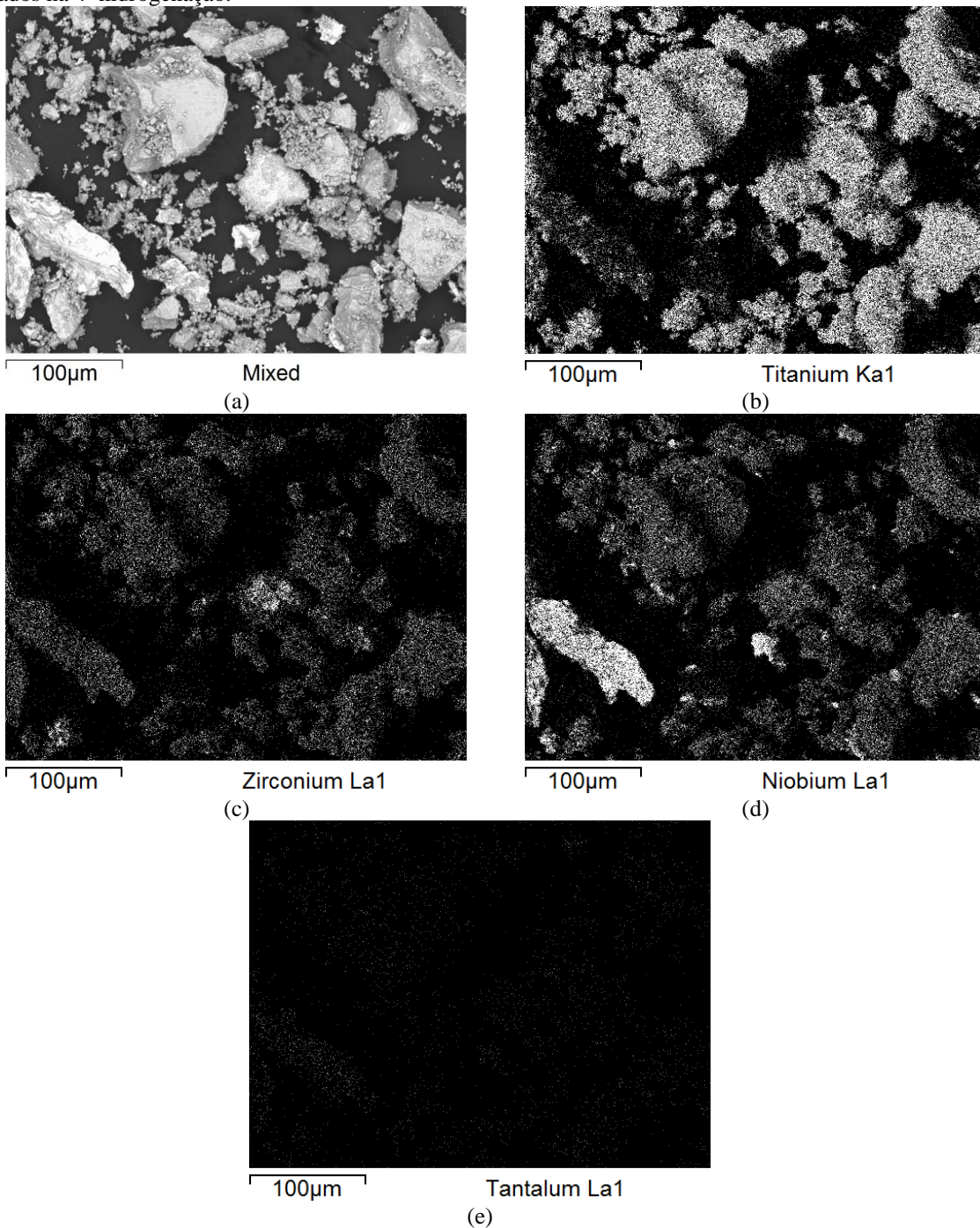
Na Tabela 18 do apêndice E estão apresentados os resultados das análises quantitativas realizadas por EDS. Infelizmente devido ao fato do elemento oxigênio sofrer fluorescência a determinação de sua quantidade não é possível, apenas podemos dizer que ele está presente em todos os pontos e área analisados, mas não é possível concluir se as partículas estão com oxidação superficial ou se toda ela oxidou-se. Ainda da Tabela 18 do apêndice E, podemos verificar que a quantidade de Ti varia entre aproximadamente 71%p e 80%p, a de Zr entre aproximadamente 6%p e 15%p, e a de Nb entre aproximadamente 12%p e 16%p, sendo que a composição média de todos os pontos foi de aproximadamente 76,005%p de Ti, 9,706 %p de Zr e 14,289%p de Nb. Portanto apesar de a composição média dos resultados da análise de EDS das partículas de pó da 2ª hidrogenação, ter diferido um pouco da composição da liga Ti-13Nb-13Zr (%p) segundo a norma ASTM F1713-03, podemos observar que está próximo da composição média das partículas da 1ª hidrogenação (76,387%p de Ti, 10,775%p de Zr e 12,839%p de Nb).

É importante ressaltar que a análise de EDS, assim como a de FRX que será apresentada mais adiante, não tem resolução para detectar o elemento hidrogênio, que sabemos estar presente dado que os cavacos foram hidrogenados e moídos, mas não foram desidrogenados. Pelas análises de DRX apresentadas nas Figura 24 e Figura 54 do Apêndice D identificamos estruturas de hidretos em todos os pós obtidos nas quatro hidrogenações. Assim certamente está ocorrendo um erro na quantificação dos elementos tanto na análise de EDS quanto de FRX. Infelizmente não foi possível realizar-se análise em LECO, que poderia quantificar a quantidade de elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, flúor e cloro.

Como não foi possível quantificar o hidrogênio, e este é um elemento de liga temporário inserido para fragilizar a liga e permitir que ela pudesse ser moída, o que podemos dizer é que foi formado partículas de pó de uma liga Ti-xH-13Nb-13Zr. Vale ressaltar que o pó de Ti adquirido por nosso grupo de pesquisa junto a Alfa Aesar, analisado por Pinto (2016), demonstrou segundo o autor morfologia angular, o que mostra que ele foi obtido por hidrogenação-desidrogenação (HDH). Portanto se este pó é comercializado, isso mostra que o processo de HDH feito de forma controlada é adequado para obter um material com quantidade aceitável de hidrogênio, o que também afirmam Froes, Senkov, e Qazi, (2004). Muitos autores (FROES; SENKOV; QAZI, 2004; GÖKELMA *et al.*, 2018; KERR, 1985; LIU *et al.*, 2015; MCCRACKEN; BARBIS; DEETER, 2011; MEI *et al.*, 2018; OH *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017) citam que a técnica de HDH é uma alternativa mais econômica na produção de pó, e que a metalurgia do pó do hidreto pode reduzir ainda mais o custo de produção, além da vantagem de o hidrogênio poder reagir com o oxigênio durante a desidrogenação, reduzindo-se a contaminação do titânio por este elemento. Ainda há a possibilidade de realizar-se técnicas de processamento como moagem e tratamento térmico para esferoidização do pó, para torná-lo adequado para o processo de fabricação de manufatura aditiva. Logo a técnica de HDH desenvolvida no presente projeto é promissora para fabricação de pó de ligas de Ti para a área biomédica, bem como obtenção de dispositivos por meio de técnicas de metalurgia do pó.

Nas Figura 28 (a) a (e) estão apresentadas as micrografias da amostra de pó, obtida moendo-se os cavacos hidrogenados na 4ª hidrogenação. As imagens foram obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação de 500x. A Figura 28 (a) foi obtida utilizando-se o detector de BSD, e as Figura 28 (b) a (e) foram realizadas utilizando-se o detector de EDS no modo mapeamento de elementos, mapeando-se os elementos titânio, zircônio, nióbio, e tântalo, respectivamente.

Figura 28 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 4ª hidrogenação.



Fonte: Próprio Autor. Imagem obtida no MEV HITACHI 3000 com ampliação 500x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c), (d) e (e) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente, na área analisada.

Observando-se as Figura 28 (b), (c) e (d), pode-se observar que os elementos Ti, Nb e Zr estão homogeneamente distribuídos por boa parte das partículas, porém há algumas

partículas com maior quantidade de Zr e Nb, nas quais a quantidade de Ti é menor. Pela Figura 28 (e) verifica-se que a concentração de tântalo (Ta) é maior onde a presença de Nb é maior, o que ocorre pois o Ta é uma impureza do Nb. Este fato pode ser observado nos espectros 1, 2, 3, 6 e 13 da Tabela 19 do Apêndice E, referente aos resultados de análise de EDS quantitativa por ponto e área das partículas. Podemos observar nestes espectros que eles apresentam uma quantidade maior de nióbio, sendo que nos espectros 1,2 e 13 com mais de 69%p de Nb foi detectado cerca de 21%p de Ta. O espectro 9 da Tabela 19 do Apêndice E, indica uma partícula com maior quantidade de Zr, reforçando assim o que observamos na Figura 28 (c).

Assim, devido à presença destas partículas ricas em Nb e Zr por meio da análise de EDS, sugere-se que não ocorreu homogeneização destes elementos durante a etapa de fusão, apesar de não se ter verificado isso na análise da amostra bruta de fusão na seção 5.1, retirada do tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr após a fusão. Porém como o tarugo foi todo transformado em cavaco, e estes foram escolhidos aleatoriamente para realização da hidrogenação, pode ser que alguns deles continham partes das chapas de Nb e Zr não reagidos, que hidrogenaram juntamente com o Ti e foram todos transformados em pó, sendo que a 4ª hidrogenação apresentou maior quantidade destas partículas.

Ainda na Tabela 19 do Apêndice E, desconsiderando os espectros 1, 2, 3, 6, 9 e 13, observa-se que a concentração de Ti variou entre 63%p e 92%p, a de Zr entre 3%p e 14%p, e a de Nb entre 5%p e 24%p. Observa-se também que no mapeamento de toda a área contendo as partículas a contração de 62,801%p de Ti, 11%p de Zr, 23%p de Nb e 2,53%p de Ta, de modo que a presença de Nb não reagido foi tão grande que a impureza de Ta apareceu apreciavelmente, fugindo-se completamente da composição esperada da liga Ti-13Nb-13Zr.

Na Tabela 6 estão apresentadas as análises de FRX realizadas no DEMAR-EEL-USP e no LCT-POLI-USP, dos pós produzidos a partir de cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados na 2ª e 4ª hidrogenações, e verifica-se que ambos os pós apresentaram composição similares.

Observando a Tabela 6 verificamos que pela análise de FRX realizada no DEMAR-EEL-USP a composição do pó obtido da moagem dos cavacos da 2ª hidrogenação, desconsiderando as impurezas, foi de 81%p de Ti, 9%p de Nb e 9%p de Zr, e do pó obtido da moagem dos cavacos da 4ª hidrogenação foi de 82%p de Ti, 10%p de Nb e 8%p de Zr. Já pela análise de FRX realizada no LCT-POLI-USP a composição do pó obtido da moagem dos cavacos da 2ª hidrogenação, desconsiderando as impurezas, foi de 70,7%p de Ti, 14,1%p de Nb e 9,53%p de Zr, e do pó obtido da moagem dos cavacos da 4ª hidrogenação foi de

62,8%p de Ti, 22,9%p de Nb, 11,1%p de Zr e 2,21%p de Ta. Comparando os resultados da Tabela 6 para as amostras obtidas da moagem dos cavacos da 2ª e 4ª hidrogenações, com os de EDS para as mesmas amostras apresentados nas Tabela 18 (76,005%p de Ti, 14,289%p de Nb e 9,706 %p de Zr) e Tabela 19 do Apêndice E (62,801%p de Ti, 23%p de Nb, 11%p de Zr, 2,53%p de Ta), respectivamente, observamos que a análise de FRX realizada no LCT-POLI-USP apresenta composição próxima aos resultados da análise de EDS, porém a realizada no DEMAR-EEL-USP diverge ligeiramente.

O equipamento Zetium utilizado no LCT-POLI-USP para análise de FRX analisa comprimento de onda e energia dos raios X gerados pela amostra, o que permite que ele tenha resolução para analisar contaminantes. Já o equipamento Axios utilizado no DEMAR-EEL-USP só analisa comprimento de onda dos raios X gerados pela amostra. Para não perder as amostras, na análise realizada no DEMAR-EEL-USP preparou-se as mesmas por disposição em suporte de líquido, enquanto que no LCT-POLI-USP, como foi enviada uma amostra só para esta análise, acabou-se optando por prensar as amostras com ligante, e assim perdeu-se as mesmas, mas pelos resultados apresentados na Tabela 6 verifica-se que detectou-se muito mais elementos, e a composição ficou mais próxima à obtida pela análise de EDS. A análise de FRX por analisar maior quantidade de material foi capaz de detectar mais impurezas que a análise por EDS, e assim na normalização resultou em menor quantidade de Ti, Nb e Zr presentes, divergindo um pouco da composição da Ti-13Nb-13Zr (porcentagens em peso) segundo a norma ASTM F1713-03, o que pode estar ocorrendo também devido às técnicas de FRX e EDS não terem resolução para detectar o elemento hidrogênio presente na amostra.

Apesar das análises realizadas no DEMAR-EEL-USP e LCT-POLI-USP terem divergido ligeiramente devido a forma de análise da amostra e diferenças entre os equipamentos, ambas apontam um aumento na quantidade de Nb da 2ª para a 4ª hidrogenação, o que corrobora os resultados observados por análise de EDS e DRX, e reforça a hipótese de que a presença de TiH tornou o pó da 4ª hidrogenação mais abrasivo, e este acabou desgastando a esfera de moagem de Nb, sendo incorporado no pó como impureza. Segundo Silva (2001) e Lima (2010) a tantalita ocorre junto com a columbita, que são os minérios de Ta e Nb respectivamente, por isso na obtenção de um dos metais o outro acaba sendo uma impureza. Como o Ta é uma impureza do Nb, um aumento na quantidade de Nb resultou na incorporação de Ta no pó.

Tabela 6 – Resultado da análise de FRX do pó da liga Ti-13Nb-13Zr obtido por meio da moagem dos cavacos hidrogenado na 2ª e 4ª hidrogenação.

Elemento	2ª hidrogenação		4ª hidrogenação		Norma ASTM F1713-03
	Concentração (%massa)		Concentração (%massa)		
	DEMAR	LCT	DEMAR	LCT	
Ti	81,39	70,7	82	62,8	Balanço
Nb	8,74	14,1	9,78	22,9	12,5-14,0 ($\pm 0,3$)
Zr	8,77	9,53	7,49	11,1	12,5-14,0 ($\pm 0,4$)
Hf	0,16	0,04	0,17	nd	
Ta	0,01	0,06	0,01	2,21	
Fe		2,91	0,03	0,31	0,25 (+0,10)
Ni		0,31	0,08	0,05	
Mo		0,04	0,03	nd	
Cr		1,14		0,1	
Mn		0,57		0,05	
Cu		0,05		nd	
Zn	0,05	nd*		nd	
Si	0,04	0,04		0,03	
P	0,01		0,01		
Al	0,16	0,02		0,04	
Mg	0,06	0,02		0,01	
Na		0,09	0,2	0,07	
S		0,17		0,1	
Cl		0,08		0,07	
K		<0,01		nd	
Ca	0,63	0,01	0,21	<0,01	
As		0,02		0,02	
W		0,06		0,06	
Bi		0,02		nd	
PF		mi**		mi	

Fonte: Próprio Autor. Resultados expressos em percentual em massa de elementos, normalizados a 100%. No DEMAR a análise foi semiquantitativa sem padrões, com determinação de elementos químicos de flúor a urânio, e a amostra preparada por disposição em suporte de líquido. No resultado do LCT os teores apresentados foram dosados em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa a análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. Pó hidrogenado da liga Ti-13Nb-13Zr gerados pela moagem de cavacos da mesma liga hidrogenados no dia 06-11-2019 e 12-03-2020, visualmente não oxidados. *nd - não detectado. **mi - massa insuficiente.

Por meio da Tabela 6 observamos em todas as análises a presença de Hf, uma impureza da obtenção do Zr, pois segundo Lobato (2009) ambos ocorrem na mesma jazida e a

separação é difícil. Lobato (2009) ainda afirma que no minério de onde se obtém o Zr, pode ocorrer impurezas de Fe, Ca, Na e Mn, conseqüentemente eles podem ser impurezas encontradas após a produção do metal, de modo que talvez este seja um dos motivos de os termos encontrado pela análise de FRX. Segundo Silva (2001) o concentrado de Nb apresenta teores relativamente altos de P, S e Pb, e por este motivo são calcinados e lixiviados até níveis aceitáveis pelo mercado. Desse modo talvez essa seja uma justificativa do porquê encontrou-se estes elementos nas análises de FRX.

Durante o processo de resfriamento do reator de hidrogenação (confeccionado em aço inoxidável) despreendeu como se fossem cascas e também formou pó. Como os cavacos foram colocados diretamente em contato com o reator durante a etapa de hidrogenação, na hora de removê-los do reator, parte deste material despreendido do reator veio junto e misturou-se. Tentou-se remover com um imã este material que se despreendeu do reator, porém a presença de Fe, Cr, Mo, Ni, Mn, Zn, Cu, Al, Si, P e S (que podem ser encontrados no aço inoxidável) mostra que esta separação pode não ter sido eficiente, apesar da quantidade de Fe, Cr, Mo, Ni, Mn e Cu terem reduzido comparando o pó da 2ª hidrogenação com o pó da 4ª hidrogenação, reforçando a hipótese de que houve contaminação pelo material do reator de aço inoxidável. Esta contaminação pode ser evitada inserindo-se o cavaco em um cadinho ou tubo de quartzo antes de inseri-lo no reator, apenas para evitar este contato.

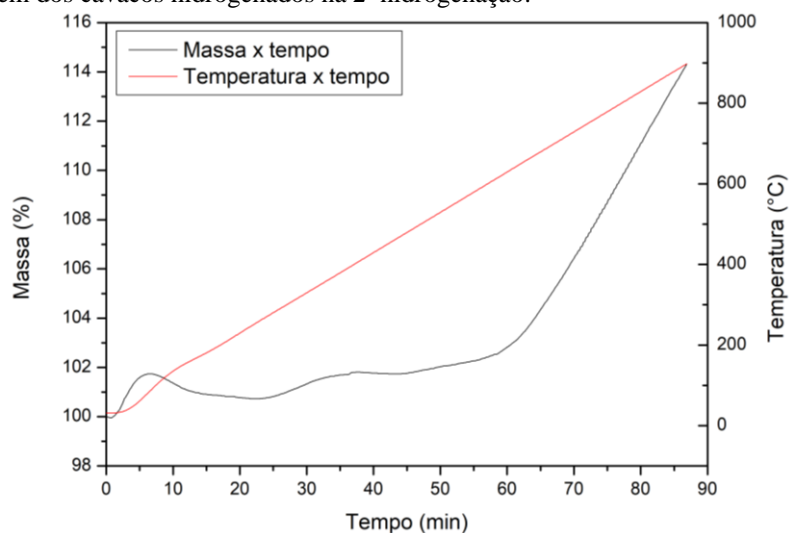
O Mg e Cl podem ser impurezas do processo Kroll de fabricação do Ti. Já o W pode ser impureza inserida durante o processo de fusão a arco das chapas de Ti, Nb e Zr para formação do tarugo da liga Ti-13Nb-13Zr. Os demais elementos encontrados não eram esperados, mas também estão presentes em quantidade praticamente traço.

Nas Figura 29 e Figura 30 estão apresentados os resultados de análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) da amostra de pó gerado da moagem dos cavacos da segunda hidrogenação, realizada no equipamento NETZSCH STA 449F3 no modo TG. A Figura 29 apresenta a variação de massa e temperatura com relação ao tempo, e a Figura 30 a variação de massa com a temperatura.

Analisando-se as Figura 29 e Figura 30 observa-se que entre 5 e 10 minutos de análise e até aproximadamente 100°C ocorre um pequeno aumento de massa, que pode estar ligado a oxidação superficial. Entretanto de aproximadamente 100°C até 270°C bem como de 10 a 20 minutos de análise ocorre perda de massa, provavelmente relacionado a evaporação de voláteis e humidade. Já de aproximadamente 300°C a 650°C como também entre 30 e 60 minutos de análise ocorre um pequeno aumento de massa, visto que acima de 300°C o Ti

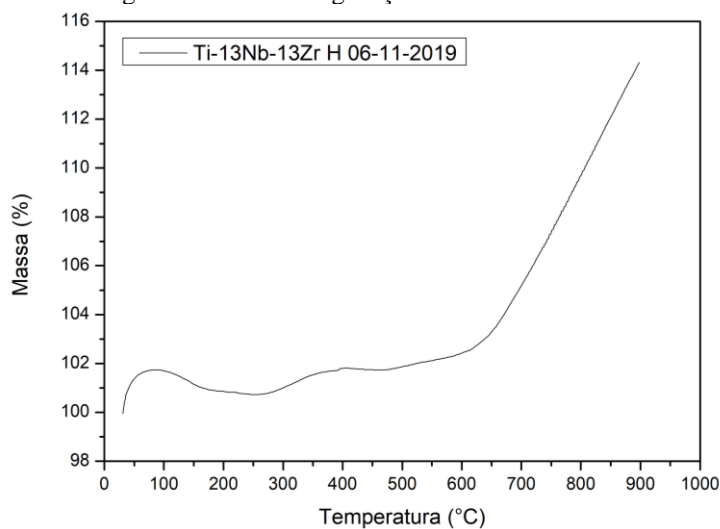
começa a oxidar, porém ela não oxida completamente pois o material está hidrogenado. Todavia acima de 650°C e 60 minutos de análise o material começa a ganhar massa a uma taxa maior, pois provavelmente o material começa a desidrogenar permitindo que o material reaja com o oxigênio e oxide. Assim podemos inferir que a temperatura de desidrogenação para a liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada é de aproximadamente 650°C.

Figura 29 – Resultados da TGA de tempo por massa e temperatura do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, obtido pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.



Fonte: Próprio Autor. A análise foi realizada em atmosfera de argônio.

Figura 30 – Resultados da TGA de temperatura por massa do pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado, obtido pela moagem dos cavacos hidrogenados na 2ª hidrogenação.



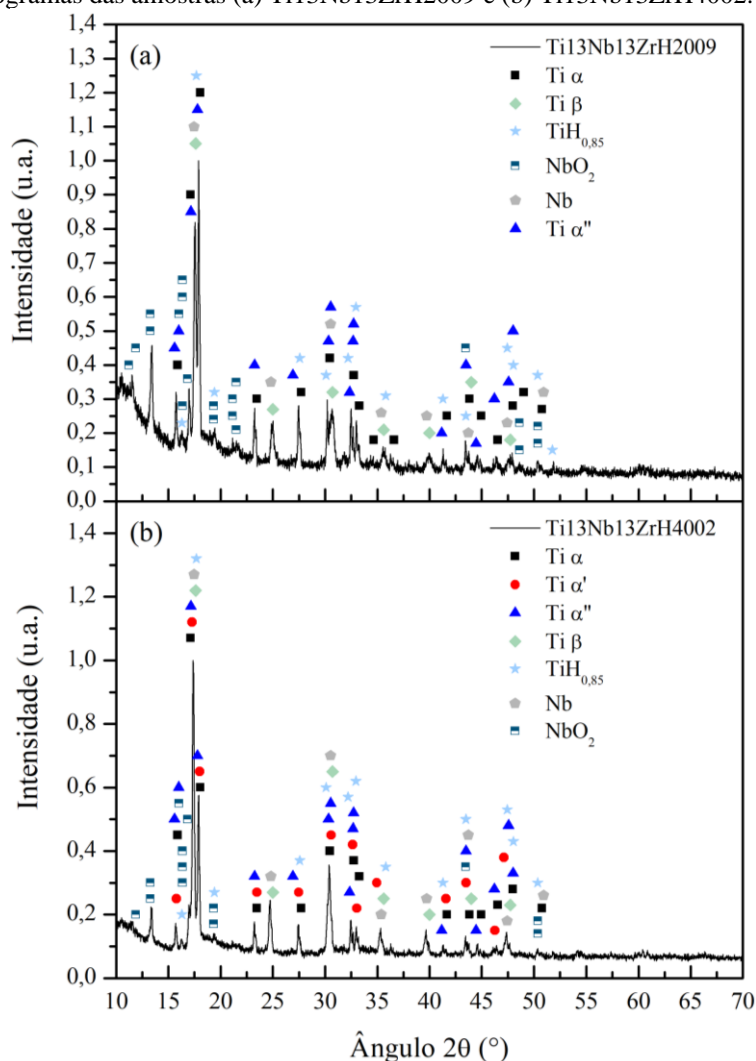
Fonte: Próprio Autor. A análise foi realizada em atmosfera de argônio.

5.4 Resultados das análises dos arcabouços (*scaffolds*)

As Figura 31 (a) e (b) apresentam os difratogramas das amostras Ti₁₃Nb₁₃ZrH₂₀₀₉ e Ti₁₃Nb₁₃ZrH₄₀₀₂, respectivamente, obtidos no difratômetro Empyrean da marca PANalytical, no DEMAR-EEL-USP, e utilizando tubo de Mo. As informações cristalográficas das fases Ti α , Ti β , TiH_{0,85}rt, Nb, Zr e NbO, obtidas no programa *Pearson's Crystal Data*. As informações cristalográficas das Fases Ti α' e Ti α'' foram obtidas dos artigos de Geetha *et al.*(2001), Gutiérrez Moreno *et al.* (2017), e Pathak *et al.* (2014). Os picos foram identificados inserindo-se o difratograma obtido experimentalmente e os dados cristalográficos das fases, que podiam estar presentes, no programa *PowderCell*, o qual simulou as fases para verificar se os picos coincidiam com os picos presentes no difratograma da amostra. Depois da identificação dos picos plotou-se os difratogramas com a identificação da contribuição de cada fase em cada pico observado no difratograma, com apoio do programa *OriginPro*, originando-se as Figura 31 (a) e (b).

Analisando a Figura 31 (a) observamos que na amostra Ti₁₃Nb₁₃ZrH₂₀₀₉ estão presentes as fases Ti- α , Ti- α' , Ti- β , TiH_{0,85} rt, Nb e NbO₂. As fases Ti- α e Ti- α' são difíceis de distinguir, mas verifica-se que ambas podem estar presentes, visto que há posições angulares que coincidem mais com as posições angulares da fase Ti- α , e outras mais com as posições angulares da fase Ti- α' . Isto ocorre pois apesar de apresentarem estruturas cristalinas diferentes, os parâmetros de rede a e c são bem próximos. As fases Ti- α e Ti- β eram esperadas, dado que a liga Ti-13Nb-13Zr é uma liga do tipo $\alpha+\beta$. Já a fase Ti- α' é martensítica ortorrômbica e pode ter se formado, uma vez que a amostra foi resfriada ao ar. A fase TiH_{0,85} rt não era esperada, já que observando-se a análise de TGA da amostra de pó hidrogenada nas Figura 29 e Figura 30, verifica-se que acima de 700°C a amostra começa a ganhar muita massa devido a oxidação do material, que perdeu hidrogênio a partir desta temperatura e ficou reativo. Assim ao realizar-se um patamar de temperatura de 900°C por 5h e outro a 1000°C por duas horas sob vácuo melhor que 10⁻⁵ mbar, esperava-se que fosse suficiente para remoção do hidrogênio e atingir-se níveis toleráveis do mesmo na liga. Todavia a presença da fase TiH_{0,85} rt mostra que ainda é necessário otimizar a etapa de desidrogenação. A presença de Nb e NbO era esperada apesar de indesejada, pois como observado nas análises do pó gerado da 2ª hidrogenação, apresentados na sessão 5.3, verificamos que houve uma pequena contaminação do pó pelo meio de moagem de Nb.

Figura 31 – Difratogramas das amostras (a) Ti₁₃Nb₁₃ZrH₂₀₀₉ e (b) Ti₁₃Nb₁₃ZrH₄₀₀₂.



Fonte: Próprio Autor.

Observando-se a Figura 31 (b) referente a amostra Ti₁₃Nb₁₃ZrH₄₀₀₂ verificamos a presença das fases Ti- α , Ti- α' , Ti- α'' , Ti- β , TiH_{0.85} rt, Nb e NbO₂. As fases Ti- α , Ti- α' , Ti- α'' , e Ti- β eram esperadas, dado que a liga Ti-13Nb-13Zr é do tipo $\alpha+\beta$, cujo resfriamento fora do equilíbrio pode gerar as fases martensíticas Ti- α' e Ti- α'' . O pó gerado na quarta hidrogenação utilizado para confecção da amostra Ti₁₃Nb₁₃ZrH₄₀₀₂, apresentou maior quantidade da fase TiH que o pó gerado na segunda hidrogenação, utilizado para confecção da amostra Ti₁₃Nb₁₃ZrH₂₀₀₉. A fase TiH é mais dúctil que a fase TiH₂(δ), e durante a moagem desgastou mais as esferas de Nb, consequentemente introduzindo maior quantidade deste material no pó gerado na quarta hidrogenação. O Nb introduzido pode ter oxidado já durante a moagem ou nas etapas subsequentes, o que explica a presença da fase NbO₂. Tam-

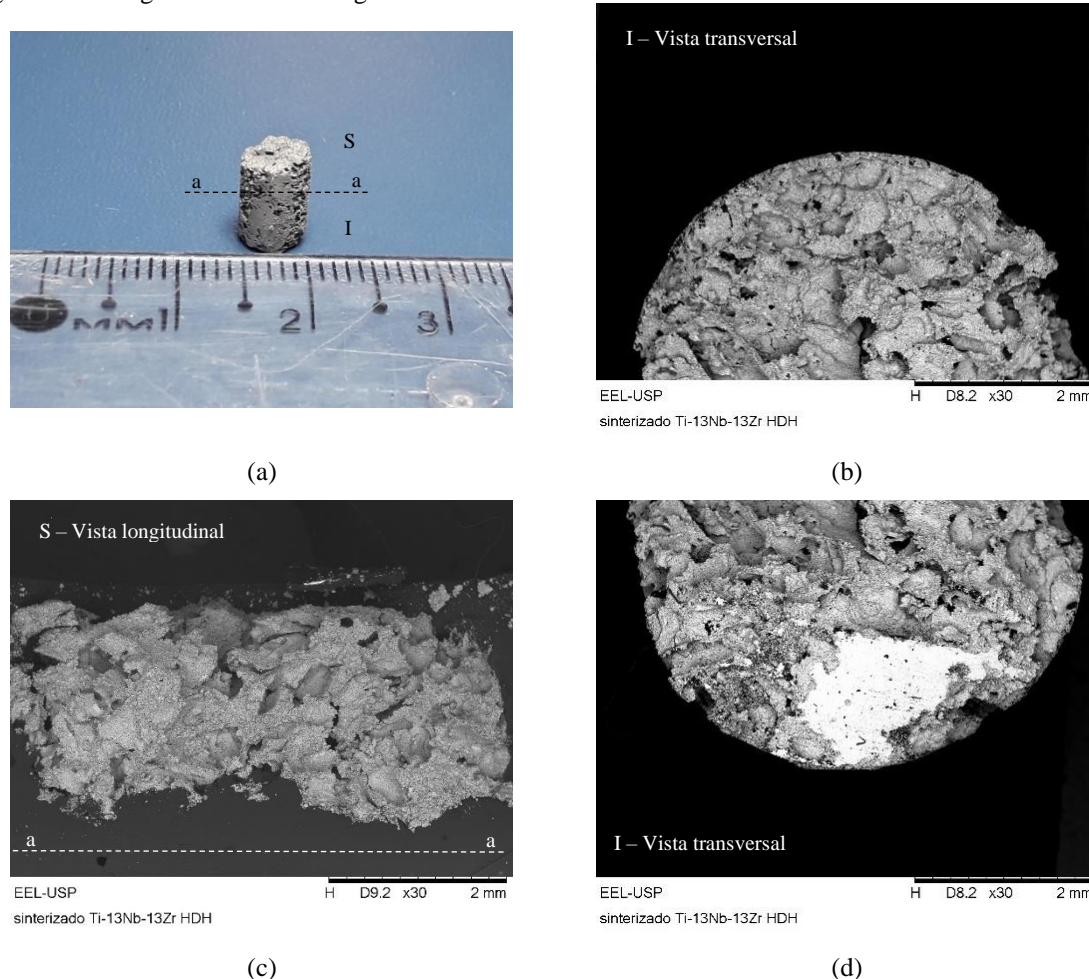
bém na amostra Ti13Nb13ZrH4002 não era esperado a presença da fase $TiH_{0,85}$ rt, principalmente devido ao pó utilizado possuir menor quantidade de hidrogênio inserido, como também por ter-se aquecido a amostra acima de $700^{\circ}C$ sob alto vácuo, condição em que se esperava a remoção do hidrogênio da amostra até níveis aceitáveis. Além do mais a identificação da fase $TiH_{0,85}$ rt não está muito clara em nenhum dos difratogramas apresentados na Figura 31, portanto uma análise de LECO seria mais indicada para avaliar se a quantidade de hidrogênio presente poderia ser prejudicial às propriedades do material, contudo não foi possível realizar esta análise no presente trabalho.

A Figura 32 (a) apresenta uma imagem da amostra Ti13Nb13ZrH2009 após ser removida do forno ao término da etapa de sinterização. A imagem foi obtida com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. Observando a Figura 32 (a) podemos perceber a presença de poros na superfície que tem dimensões próximas de 1mm (equivalente a distância entre dois traços pequenos da régua na parte inferior da mesma figura), evidenciando a eficiência do naftaleno utilizado como agente espaçante. Ainda pela Figura 32 (a) podemos observar que aparentemente a amostra não oxidou.

Com o intuito de observar a microestrutura seccionou-se a amostra Ti13Nb13ZrH2009 na seção transversal a-a apresentada na Figura 32 (a), para se obter uma amostra para metalografia e outra para análise de porosidade, entretanto durante este processo a amostra fraturou, e a superfície de fratura da parte inferior da amostra Ti13Nb13ZrH2009 (apresentada na Figura 32 (a) com a letra I) é observada nas Figura 32 (b) e (d). As Figura 32 (b) e (d) foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 30x. Para observar-se a seção longitudinal, embutiu-se a parte superior da amostra Ti13Nb13ZrH2009 fraturada (apresentada na Figura 32 (a) com a letra S) em resina acrílica de embutimento à frio, e depois quebrou-se o embutimento de forma que a parte superior da amostra Ti13Nb13ZrH2009 também fraturou em duas partes, pois o material estava aparentemente frágil, e esta superfície está apresentada na Figura 32 (c), obtida com auxílio do MEV HITACHI 3000 com ampliação de 30x.

Observando as Figura 32 (b) a (d) verificamos a presença de poros com tamanho até aproximadamente 1mm, também de macroporos distribuídos homogeneamente tanto na seção transversal quanto na longitudinal, bem como de poros conectados com a superfície e com outros poros no interior do material. Para observar mais detalhes dos poros e da superfície de fratura, escolheu-se algumas regiões das Figura 32 (b), (c) e (d) para fazer imagens com ampliações maiores, apresentadas nas Figura 33 (a) a (d) e Figura 34 (a) a (d).

Figura 32 – Imagens de câmera fotográfica e de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH2009.

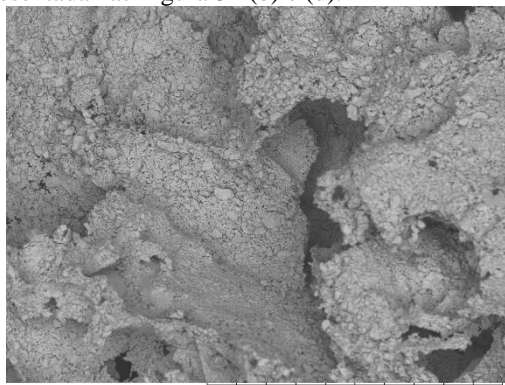


Fonte: Próprio Autor. A imagem (a) é referente a amostra assim que saiu do forno realizada com câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. A imagem (c) é referente a parte superior e as imagens (b) e (d) são referentes à parte inferior da peça em (a), geradas após tentativa de operação de corte da amostra Ti13Nb13ZrH2009, a qual fraturou, para se obter uma amostra para metalografia e outra para análise de porosidade, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 30x. As imagens (b) e (d) são vistas transversais, e a imagem (c) é vista longitudinal.

Analisando as Figura 33 (a) a (d) e Figura 34 (a) a (d) notamos que apesar de haver poros da ordem de milímetros, provavelmente gerados pelas partículas de naftaleno decompostas termicamente, há muito mais poros com tamanho menor que 10 μm , resultante dos espaços entre as partículas do pó da liga Ti-13Nb-13Zr e da sinterização incompleta. Também podemos observar que aparentemente a fratura ocorreu nas regiões dos pescoços que ligavam as partículas do pó metálico, bem como aparentemente manteve-se a morfologia angular das partículas de pó da amostra hidrogenada e moída da liga Ti-13Nb-13Zr na segunda hidrogenação, apresentada na Figura 25 (c), corroborando-se assim a hipótese de que

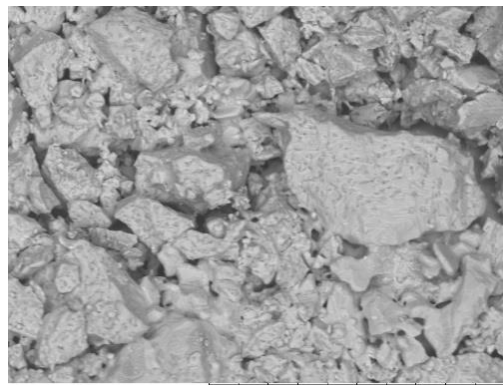
a sinterização não foi completa, e provavelmente o processo foi encerrado na fase intermediária da sinterização. Por terem mantido a morfologia, podemos verificar que as partículas da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenadas ficaram bem empacotadas nos espaços entre as partículas de naftaleno após a etapa de compactação. Como explicado no item 3.4, isto provavelmente ocorreu pois com o aumento gradativo da pressão durante a prensagem, as partículas do pó hidrogenado por serem mais frágeis e menores reaglomeraram-se e fraturaram, para ocupar os espaços entre as partículas de naftaleno, resultando no bom empacotamento observado.

Figura 33 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte inferior, realizadas na seção transversal apresentada nas Figura 32 (b) e (d).



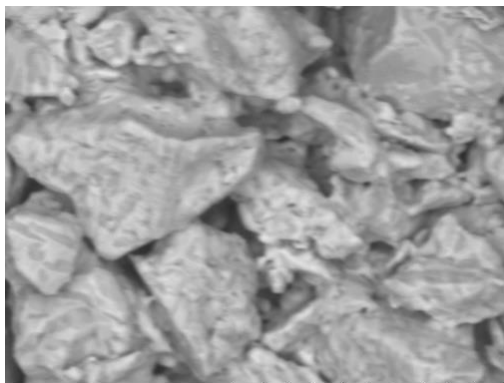
EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(a)



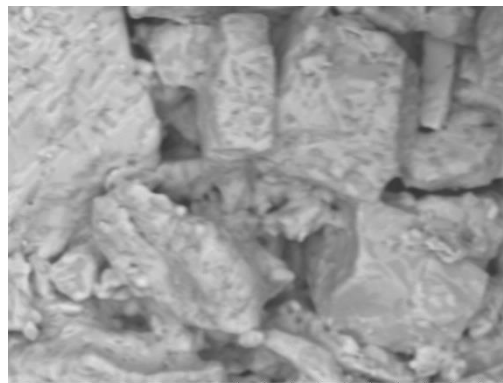
EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(b)



EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(c)

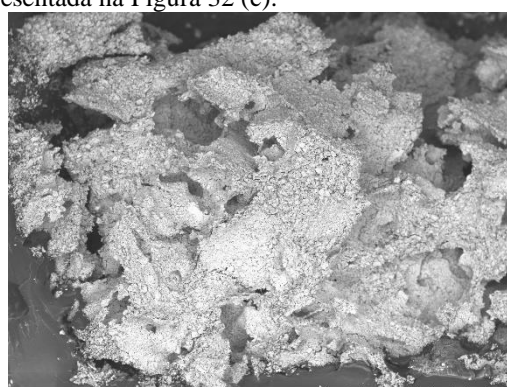


EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(d)

Fonte: Próprio Autor. A Imagem (a) e (b) são referentes a superfície de fratura da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte inferior, na seção transversal apresentada nas Figura 32 (b) e (d), e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 100x para (a), 1000x para (b), e de 3000x para (c) e (d).

Figura 34 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c).



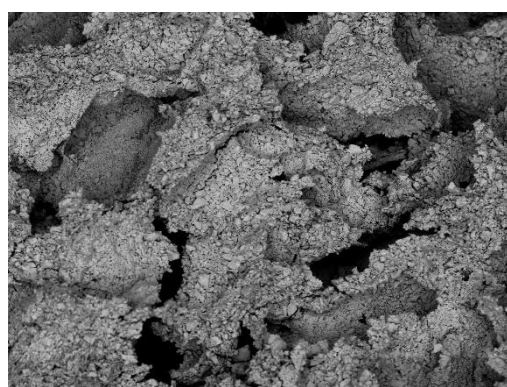
EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(a)



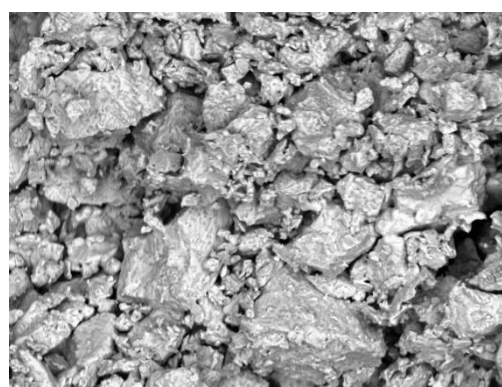
EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(b)



EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(c)



EEL-USP
sinterizado Ti-13Nb-13Zr HDH

(d)

Fonte: Próprio Autor. Todas as imagens são referentes ao arcabouço Ti13Nb13ZrH2009, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c). As imagens foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 60x para (a), de 100x para (b) e (d), e de 1000x para (d).

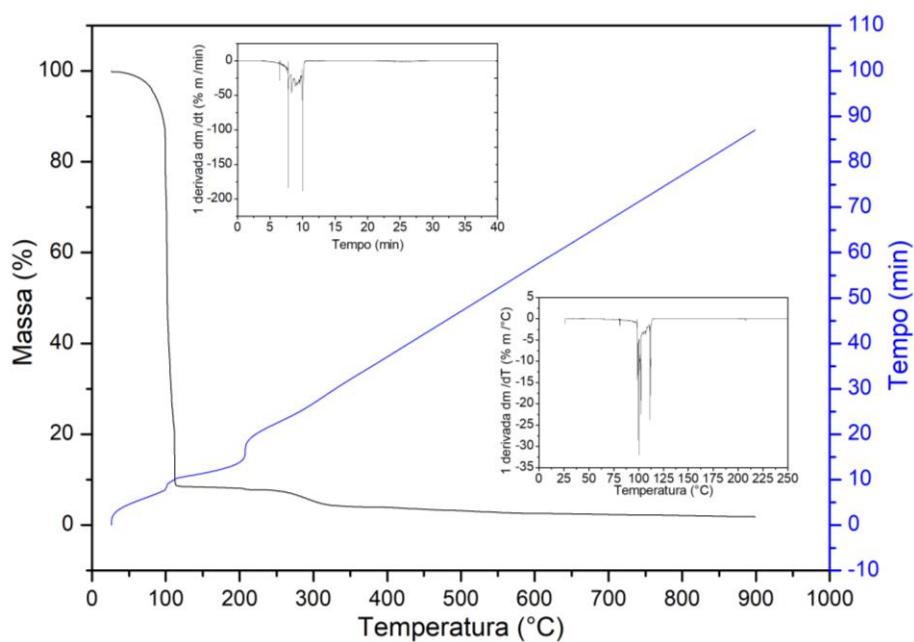
Observando-se os resultados de Henriques *et al.* (2005a) verificamos que acima de 800°C (próximo a temperatura β *transus* da liga Ti-13Nb-13Zr) começa a ocorrer contração da peça, conseqüentemente a sinterização. Segundo os Autores isto ocorre dado que a difusividade dos átomos é maior na fase β . Além do mais a desidrogenação gera dois efeitos a mais que contribuem para a densificação. O primeiro é a auto purificação gerada durante a remoção do hidrogênio (detalhada no item 3.4), que reage com a camada oxidada do titânio reduzindo-a, o que permite aumentar a difusão pela superfície. O Segundo efeito é a geração de defeitos na estrutura cristalina (também detalhada no item 3.4), visto que a desidrogenação ocorre seguida de algumas etapas de transformações de fase, cuja a variação volumétrica

gera grande quantidade de vacâncias e discordâncias que contribuem para aumentar o transporte de massa do interior da partícula até o pescoço. Segundo Chen e co-autores (2021) estes efeitos podem permitir realizar sinterização em temperaturas menores que 1100°C , o que foi realizado por Peng, Yang, e Friedrich (2018), que compactaram peças de TiH_2 por prensagem isostática, com pressões de 100, 150 e 200MPa , e conseguiram obter amostras com temperaturas de 800°C , 900°C e 1000°C por 4h.

A sinterização da amostra $\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{13}\text{ZrH}_{2009}$ realizada em 4 etapas (com o primeiro patamar a 115°C por 30 minutos, para remoção lenta da maior quantidade de naftaleno, e desse modo evitar o colapso da peça; o segundo patamar a 390°C por 24h, para assegurar completa remoção do naftaleno sem que ocorra oxidação; o terceiro patamar a 900°C por 5h, para remoção do hidrogênio; e o último de 1000°C por 2h, para densificação), mostrou-se efetiva para obter-se uma peça sem oxidação e com resistência mecânica suficiente para realizar-se as caracterizações necessárias. As Figura 35, Figura 36 e Figura 37 apresentam os resultados da análise de TGA realizadas nas amostras de solução de PVAI (95%p de H_2O e 5%p de PVAI, utilizada como ligante), de naftaleno, e de parte de uma peça prensada (obtida prensando-se o pó obtido na 3ª hidrogenação misturado com naftaleno e PVAI, nas mesmas condições que a amostra $\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{13}\text{ZrH}_{2009}$), respectivamente. As análises foram realizadas entre as temperaturas ambiente e 900°C , a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, utilizando-se atmosfera de Ar.

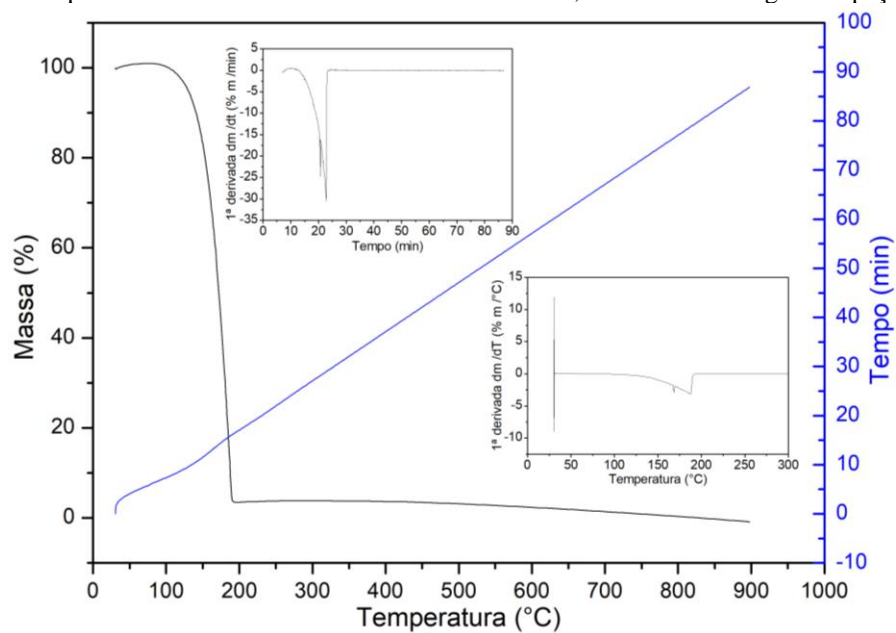
Analisando-se as Figura 35, Figura 36 e Figura 37 bem como a Figura 30 (apresentada na seção 5.3), verificamos que a 300°C e por volta de 20 a 30 minutos boa parte do ligante e do naftaleno degradaram-se, como também a 900°C o hidrogênio deixou a amostra, sendo observado na Figura 30 aumento de massa devido à oxidação da peça. Assim as primeiras tentativas de sinterização de peças confeccionadas com pó de Ti-13Nb-13Zr hidrogenado foram realizadas com 2 patamares, sendo um a 300°C por 24h, e outro a 900°C por 7h, porém quando se removia a amostra do forno elas estavam colapsadas. Baseado no trabalho de Henriques *et al.* (2005a) era esperado que a 900°C por 7h ocorresse a densificação da peça, mas aparentemente este patamar apenas removeu o hidrogênio da estrutura. Assim nas tentativas posteriores inseriu-se mais um patamar da temperatura a 1000°C por 1h, baseado nas amostras que conseguiu-se obter no trabalho de Pinto (2016), porém as peças ainda estavam colapsando, como pode ser visto na Figura 59 do Apêndice F, o que poderia estar ocorrendo devido à remoção rápida do naftaleno. Portanto a sinterização realizada em 3 etapas (com um patamar de temperatura a 300°C por 24h; seguido de um a 900°C por 7h; e por fim um terceiro a 1000°C por 1h) não foi suficiente.

Figura 35 – Gráfico apresentando os resultados da TGA da solução 95%p de água e 5%p de PVAL, utilizada como ligante.



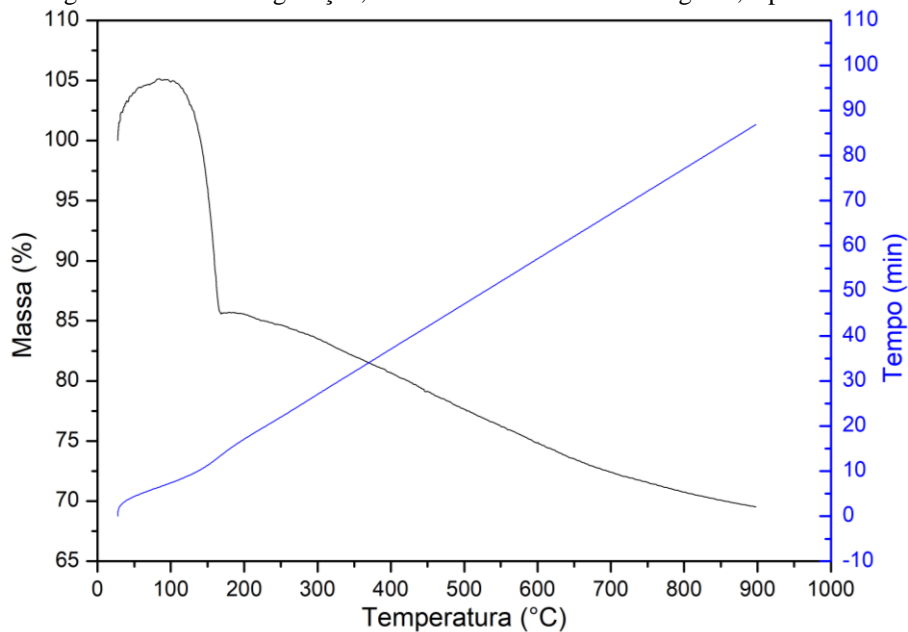
Fonte: Próprio Autor. No gráfico maior a linha preta é referente a variação de massa com a temperatura, e a linha azul é referente a variação de tempo com a temperatura. O gráfico menor acima da linha azul é referente a 1ª derivada da massa com o tempo, e o gráfico menor abaixo da linha azul é referente a 1ª derivada da massa com a temperatura.

Figura 36 – Gráfico apresentando os resultados da TGA do naftaleno, utilizado como agente espaçante.



Fonte: Próprio Autor. No gráfico maior a linha preta é referente a variação de massa com a temperatura, e a linha azul é referente a variação de tempo com a temperatura. O gráfico menor acima da linha azul é referente a 1ª derivada da massa com o tempo, e o gráfico menor abaixo da linha azul é referente a 1ª derivada da massa com a temperatura.

Figura 37 – Gráfico apresentando os resultados da TGA do pó gerado da moagem dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados na 3ª hidrogenação, misturado com naftaleno e ligante, e prensado.



Fonte: Próprio Autor. No gráfico maior a linha preta é referente a variação de massa com a temperatura, e a linha azul é referente a variação de tempo com a temperatura.

Na Figura 36 referente a degradação do naftaleno, podemos observar que na temperatura de aproximadamente 115°C a taxa de degradação é pequena (aproximadamente $-0,16\% \text{ m}/^\circ\text{C}$), e que após 30 minutos de análise praticamente todo naftaleno tinha se degradado, assim decidiu-se incluir um patamar de temperatura a 115°C por 30 minutos para remoção lenta do naftaleno e evitar-se o colapso da peça. Analisando-se a Figura 35 verifica-se que boa parte do ligante também se degrada.

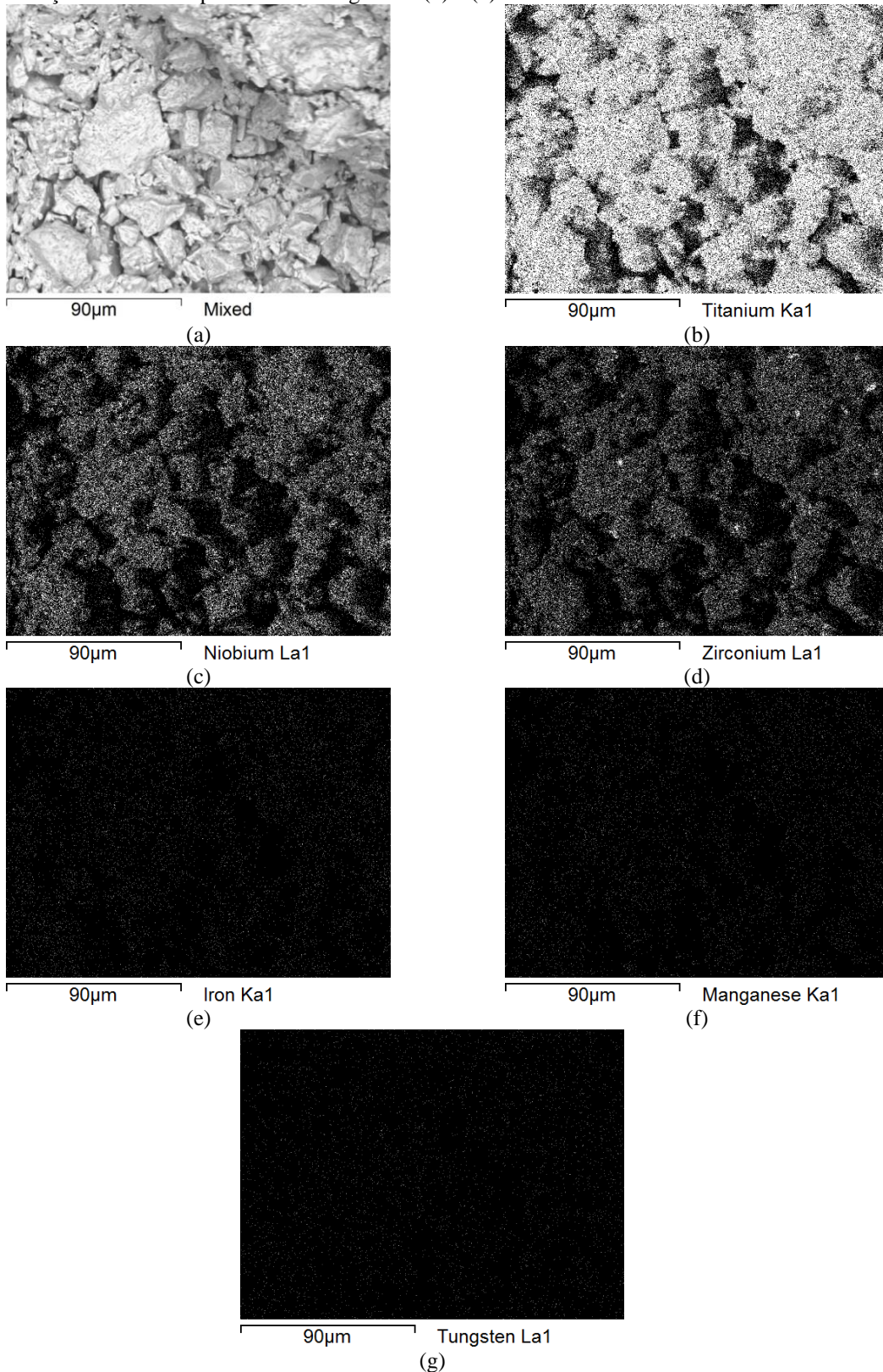
Como pode ser visto na Figura 60 (a) do Apêndice F, fazendo-se 4 patamares a peça manteve a forma ao remover-se a amostra do forno, porém ao tentar removê-la do cadinho para realizar-se as caracterizações ela desfez-se, como pode ser observado nas Figura 60 (b) a (f) do Apêndice F. Por meio destas figuras ainda notamos que há índicos de oxidação. Desta forma concluiu-se que o patamar de 1000°C por 1h realizado não foi suficiente para formar ligações entre as partículas. Na literatura (IVANOVA *et al.*, 2019; PENG; YANG; FRIEDRICH, 2018; ROBERTSON; SCHAFFER, 2010; XIANG *et al.*, 2012) de fato a maioria das sinterizações realizadas a 1000°C foram realizadas por mais de 2h até dezembro de 2020, quando decidiu-se utilizar esta condição de sinterização para obtenção da peça Ti13Nb13ZrH2009, como pode ser observado na Figura 32 (a).

Observando-se as Figura 38 (b) a (g), podemos verificar que (com exceção do zircônio) os demais elementos presentes estão homogeneamente distribuídos pelas partículas apresentadas na Figura 38 (a). Como esperado o Ti, Nb e Zr estão presentes majoritariamente, e os demais elementos em menor quantidade por serem impurezas. Observando a Figura 38 (d) verificamos regiões da micrografia em tons de cinza mais claro, logo são pontos em que o zircônio apresenta maior concentração, por consequência não houve boa homogeneização na etapa de fusão e tratamento térmico de homogeneização. Analisar-se a liga Ti-13Nb-13Zr na forma de pó e de arcabouço permitiu caracterizar maior quantidade de material, quando comparado a análise superficial realizada na liga Ti-13Nb-13Zr fundida e tratada térmicamente, por meio das quais a liga parecia adequadamente homogeneizados. Pelos resultados apresentados para o pó obtido da 2ª hidrogenação na seção 5.3, não foi observado contaminação pelo material do reator de aço inoxidável, porém a presença de Fe, Mn e Cr nas análises de EDS observamos que este pó também apresentou esta contaminação.

A Tabela 20 do Apêndice G apresenta os resultados da análise de EDS nos pontos e áreas da Figura 38 (a). Analisando a Tabela 20 do Apêndice G verificamos que a composição final do arcabouço desviou um pouco da composição da liga Ti-13Nb-13Zr pela norma ASTM F1713-03 (2003), contendo cerca de 2%p a menos de Zr e 1%p a mais de Nb, além 0,182%p de Cr, 0,275%p de Mn, 1,361 de Fe, e 0,064 de W, sendo estes impurezas adicionadas devido ao processamento realizado. Os resultados apresentados na Tabela 20 do Apêndice G corroboram as conclusões observadas nas Figura 38 (a) a (g).

As Figura 39 (a) a (d) e Figura 40 (a) a (g) são referentes ao arcabouço Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após preparação metalográfica. As imagens foram obtidas no MEV HITACHI 3000. As Figura 39 (a) a (d) e Figura 40 (a) foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados e no modo COMPO. As Figura 40 (b) a (g) foram obtidas com o detector de EDS no modo de mapeamento para os elementos Ti, Nb, Zr, Fe, Mn e Cr, respectivamente. As Figura 39 (a) e (b) foram obtidas com ampliação de 40x, a Figura 39 (c) com ampliação de 150x, e a Figura 39 (d) com ampliação de 3000x. As Figura 40 (a) a (g) foram obtidas com ampliação de 1000x.

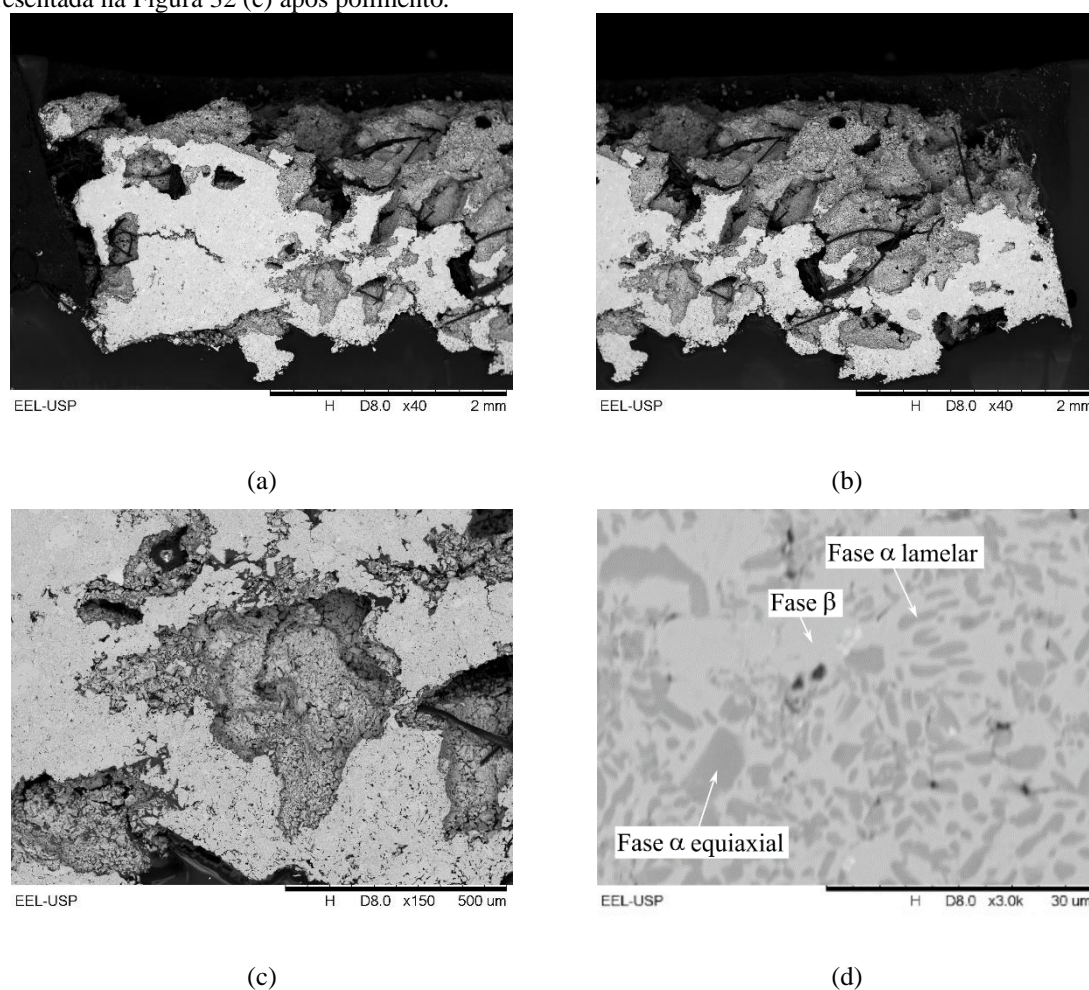
Figura 38 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte inferior, realizadas na seção transversal apresentada na Figura 32 (b) e (d).



Fonte: Próprio Autor. Imagens obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 1000x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c), (d), (f) e (g) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, nióbio, zircônio, ferro, manganês e tungstênio, respectivamente, na área analisada.

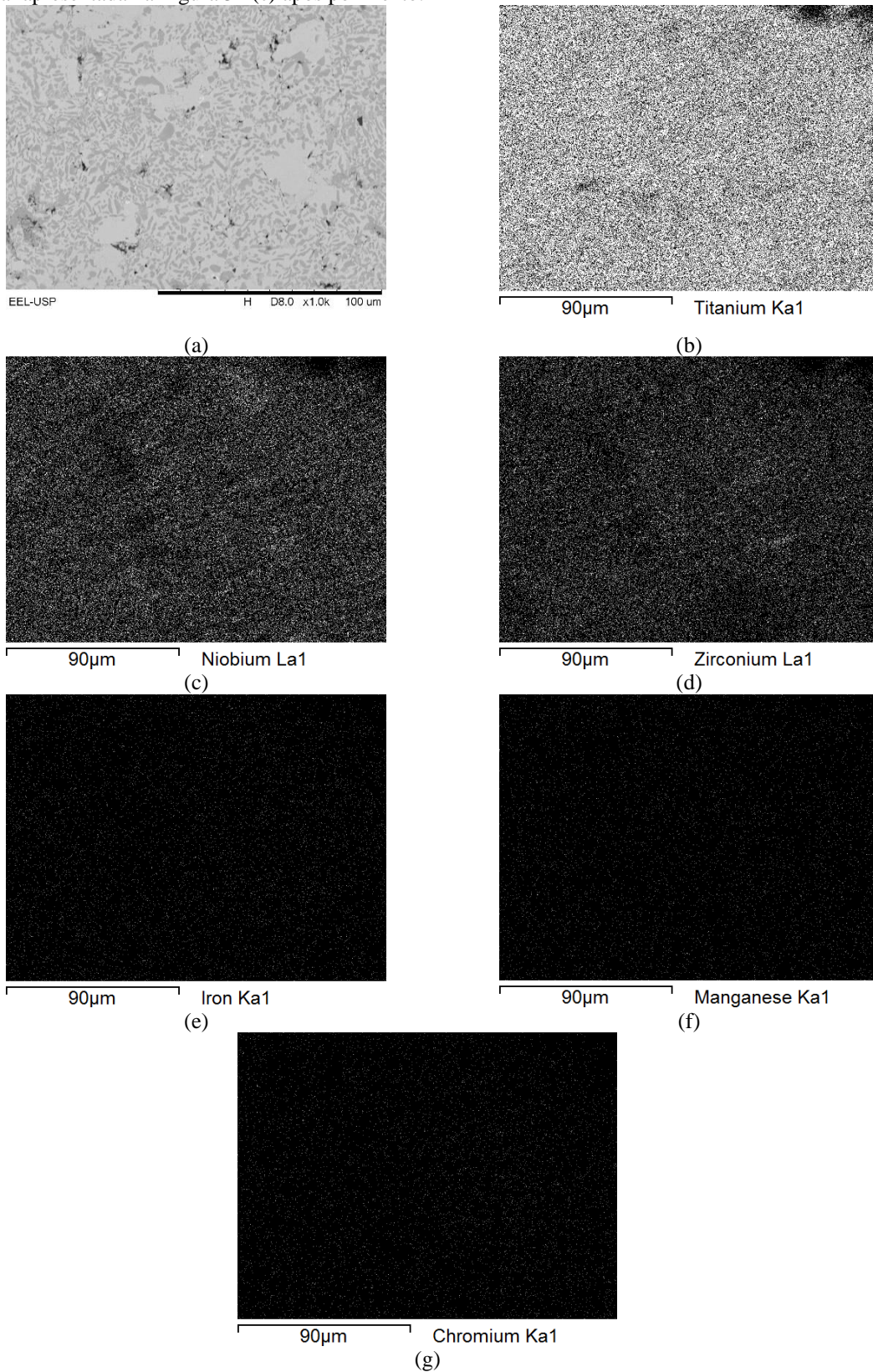
Analisando as Figura 39 (a) e (b) que representam um corte longitudinal da Figura 32 (a) parte superior, verificamos a presença de macroporos distribuídos homogeneamente pela amostra, como também eles não apresentam uma orientação preferencial, todavia há regiões com ausência de macroporos e com maior densificação. Podemos observar ainda que há poros interconectos com outros poros mais no interior da peça, bem como com poros da superfície do arcabouço, o que é observado com mais detalhes na Figura 39 (c). Estas observações corroboram o que foi observado nas Figura 32 (b) a (d), Figura 33 (a) e Figura 34 (a) a (c).

Figura 39 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após polimento.



Fonte: Próprio Autor. Todas as imagens são referentes ao arcabouço Ti13Nb13ZrH2009 realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após preparação metalográfica. As imagens foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 40x para (a) e (b), de 150x para (c), e de 3000x para (d).

Figura 40 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra parte superior, realizadas na seção longitudinal apresentada na Figura 32 (c) após polimento.



Fonte: Próprio Autor. Imagens obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 1000x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c), (d), (f) e (g) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, nióbio, zircônio, ferro, manganês e cromo, respectivamente, na área analisada.

As Figura 39 (d) e Figura 40 (a) apresentam detalhes da microestrutura do material onde vemos na maior parte grãos da fase α (em cinza escuro) em formato equiaxial e lamelar, distribuídos na matriz de fase β (cinza claro), a qual também está presente isoladamente em algumas áreas. Segundo Chen *et al.* (2021) a remoção do hidrogênio da estrutura do Ti ocorre seguida de algumas transformações de fase, seguidas conseqüentemente de transformação volumétrica, o que gera uma quantidade de defeitos equivalente à gerada na moagem de pó de Ti em moinho planetário. Froes (2015), Hussein, Suryanarayana, e Al-Aqeeli, (2015), e Marczewski *et al.* (2020) explicam que quando o Ti sofre muita deformação e é aquecido, ocorre recristalização do mesmo, de modo que os grãos da fase α se tornam equiaxiais. Assim devido a grande quantidade de defeitos gerados durante a remoção do hidrogênio, e recristalização ocorrida durante a etapa de sinterização, acabou gerando o surgimento de grãos equiaxiais da fase α observados nas Figura 39 (d) e Figura 40 (a), além dos grãos da fase α em formato de lamela não apresentarem o padrão de Widmanstätten esperado para a liga Ti-13Nb-13Zr.

Analisando as Figura 40 (b), (e), (f) e (g) verificamos que o Ti, Fe, Mn e Cr estão distribuídos homogeneamente pela superfície, contudo o Ti está em maior quantidade como esperado, dado que ele é o elemento de liga majoritariamente inserido. Já os demais estão presentes em menor quantidade por serem impurezas inseridas na etapa de hidrogenação, corroborando o que foi observado na análise das Figura 38 (b) a (g) e Tabela 20 do Apêndice G.

Analisando as Figura 40 (c) e (d) verificamos que há regiões ricas em Zr e Nb, correspondentes as maiores regiões em tom de cinza mais claro na Figura 40 (a), e apesar de aparentemente essas regiões serem a fase Ti β , há presença de maior quantidade destes elementos indicando que não houve uma distribuição homogênea deles nas etapas de fusão e tratamento térmico. Ainda assim estes resultados foram melhores que os apresentados por Henriques *et al.* (2005a), que utilizaram pós elementares misturados na proporção da liga Ti-13Nb-13Zr e sinterizaram a 1000°C por 5h, e observaram em seus resultados Nb não reagido. Apesar de verificar-se a presença de regiões da fase β ricas em Nb e Zr nas Figura 39 (d) e Figura 40 (a), não se observa material não reagido, assim trabalhar com o pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenado pode ser uma solução à sinterização da mistura dos pós elementares, que exige temperaturas maiores ou tempos muito longos de sinterização para homogeneização. A grande quantidade de defeitos gerados durante a desidrogenação acaba aumentando a difusividade dos elementos, facilitando a homogeneização e a sinterização, o

que permitiu que mesmo sinterizando a amostra Ti13Nb13ZrH2009 a 1000°C por 2h, fosse possível obter o material sem partículas não reagidas de Nb.

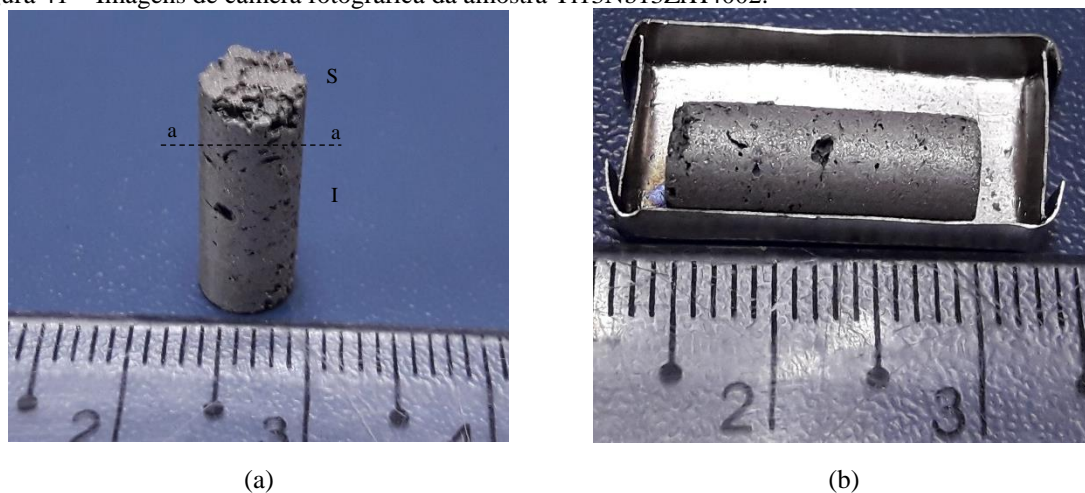
O tratamento térmico com hidrogenação e desidrogenação seguido de recristalização pode ser uma alternativa para melhorar a homogeneização dos elementos e se modificar a microestrutura em lingotes e tarugos da liga Ti-13Nb-13Zr, como também de outras ligas de Ti. Uma otimização do processo de hidrogenação, prensagem e sinterização da liga Ti-13Nb-13Zr pode reduzir e/ou eliminar as contaminações e permitir melhor homogeneidade na distribuição dos elementos de liga, bem como ajuste da microestrutura final para obter-se as propriedades mecânicas desejadas.

As Figura 41 (a) e (b) apresentam imagens da amostra Ti13Nb13ZrH4002 após ser removida do forno ao término da etapa de sinterização. A imagem foi obtida com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. Analisando-se a Figura 41 (a) e (b) observa-se poros da ordem de milímetros distribuídos pela superfície, e esta aparentemente não está oxidada, exibindo uma cor metálica característica de sinterizados de Ti. Decidiu-se também dividir esta amostra em duas partes realizando-se um corte na seção a-a apresentada na Figura 41 (a), para obter-se uma amostra para análise metalográfica e outra para as análises de porosidade por Arquimedes, picnometria de He, microtomografia e porosimetria de mercúrio. Porém a amostra Ti13Nb13ZrH4002 fraturou durante a etapa de corte, assim como ocorreu com a amostra Ti13Nb13ZrH2009, e a superfície fraturada foi analisada no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 50x, cuja imagem é apresentada nas Figura 42 (a) a (f).

Analisando-se as Figura 42 (a) a (f) é possível observar poros de alguns micrometros até alguns milímetros, bem como macroporos distribuídos por toda a área da seção analisada, do interior da amostra Ti13Nb13ZrH4002, sendo que há poros interconectados com a superfície e com outros poros no interior da amostra.

As Figura 43 (a) a (d) também são referentes a amostra Ti13Nb13ZrH4002, e foram obtidas nas mesmas condições das Figura 42 (a) a (f), porém para observar-se os detalhes de algumas áreas desta figura. As Figura 43 (a) e (b) foram obtidas com ampliação de 100x, e as Figura 43 (c) e (d) com ampliação de 500x. Observando-se as Figura 43 (a) a (d), é possível verificar que além de haver macroporos, existem muitos poros com tamanho menor que 20 μm , resultantes dos espaços entre as partículas do pó da liga Ti-13Nb-13Zr. Isso mostra que mesmo aumentando-se o tempo de sinterização para 3 horas e 30 min, ela ainda estava no estágio intermediário. Ainda é possível observar a presença de regiões em tons de cinza mais claro, a qual pelas análises de EDS correspondem a regiões ricas em Nb.

Figura 41 – Imagens de câmera fotográfica da amostra Ti13Nb13ZrH4002.

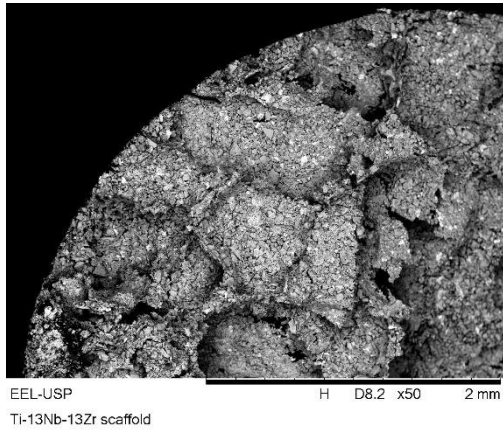


Fonte: Próprio Autor. As Imagens (a) e (b) são referentes a amostra assim que saiu do forno realizada com câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal.

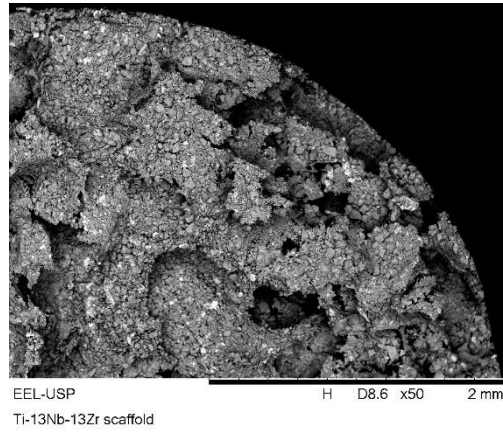
Por fim é possível verificar observando-se as Figura 43 (a) a (d) que as partículas ainda mantiveram a morfologia das partículas do pó, e que elas estão bem empacotadas ocupando os espaços entre as partículas de naftaleno. Esta observação mostra que mesmo utilizando-se o pó da 4ª hidrogenação, o qual possuía menor quantidade de TiH_2 como pode ser observado na Figura 24 (d), houve durante a compactação (com aumento gradativo da pressão) rearranjo e quebra das partículas maiores em menores, resultando em um intertravamento que deu resistência mecânica a verde para a peça, como também gerando o bom empacotamento observado nas Figura 43 (a) a (d).

A análise das Figura 41 (a) e (b), Figura 42 (a) a (f), e Figura 43 (a) a (d) corroboram que é possível obter-se arcabouços com pó de ligas de Ti hidrogenadas, utilizando-se naftaleno para gerar poros, solução de PVAI como ligante para utilizar pressão de prensagem de 200 MPa (o que em conjunto com a fragilidade do pó hidrogenado evitou a quebra das partículas de naftaleno, e conseqüentemente a perda do controle sobre o tamanho de poros), como também sinterização com 4 patamares de temperatura para: a remoção lenta do ligante e naftaleno (de modo a evitar colapso da peça, visto que esta fica mais frágil com a remoção deles), a remoção do hidrogênio e a densificar a peça.

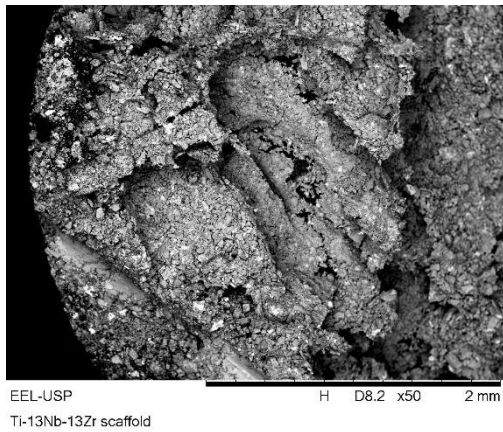
Figura 42 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, representando a visão transversal.



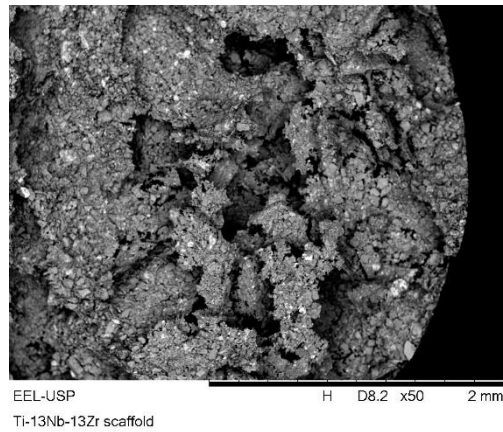
(a)



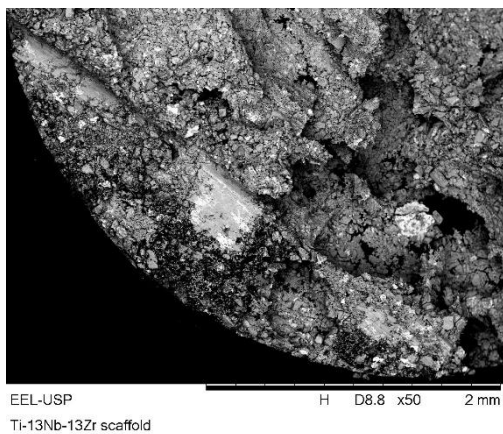
(b)



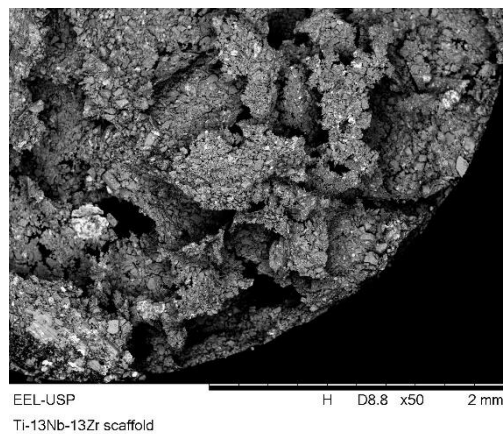
(c)



(d)



(e)

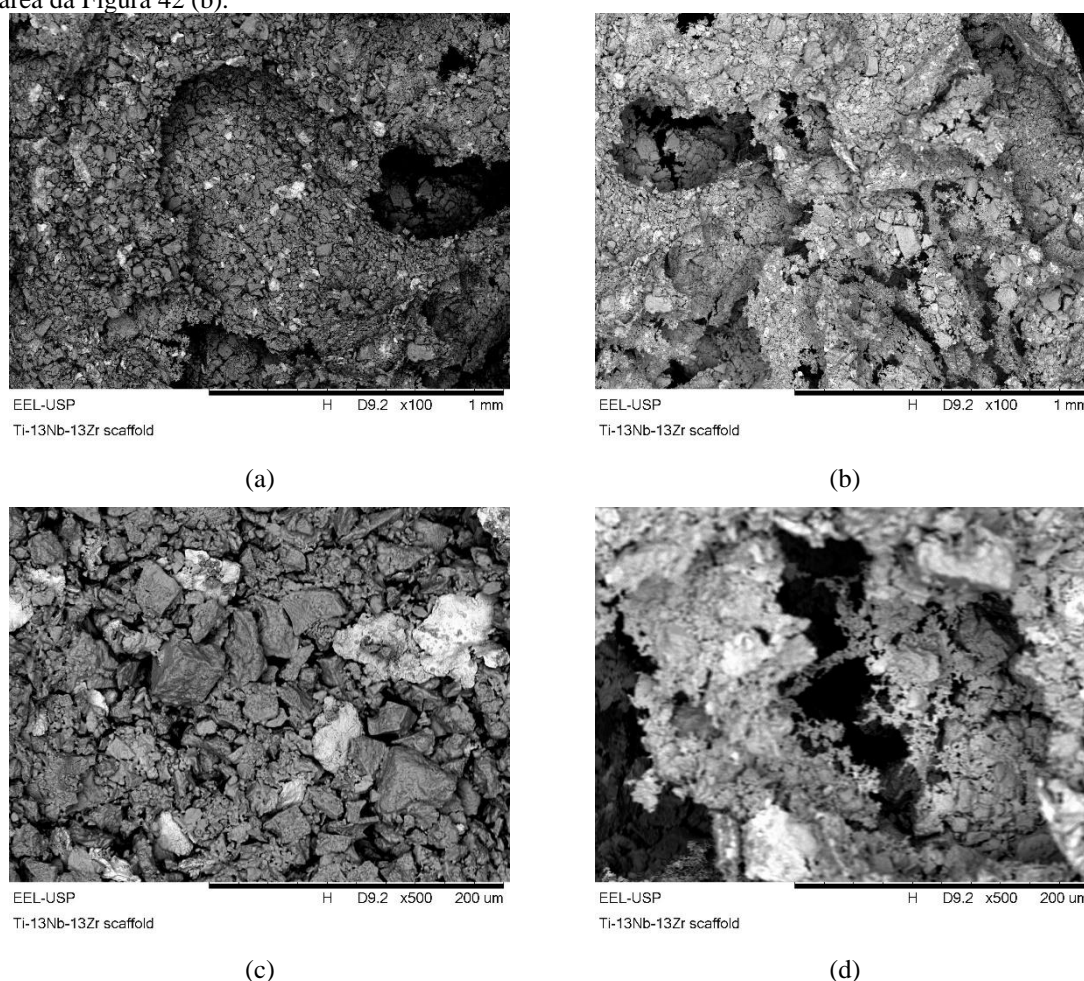


(f)

Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) a (f) são referentes a parte superior, gerada após tentativa de operação de corte da amostra Ti13Nb13ZrH4002, para obter-se uma amostra para metalografia e outra para análise de porosidade, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 50x. São vistas transversais.

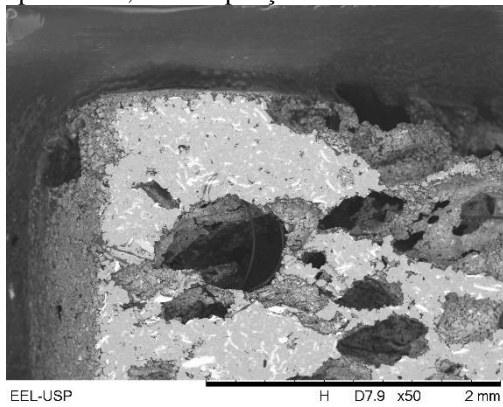
As Figura 44 (a) a (f), Figura 45 (a) a (d), Figura 46 (a) e (b), Figura 47 (a) a (e), e Figura 48 (a) a (d) apresentam imagens da seção longitudinal da parte superior da amostra Ti13Nb13ZrH4002 após polimento, realizadas no MEV HITACHI 3000. As Figura 44 (a) a (f), Figura 45 (a) a (d), Figura 46 (a) e (b), Figura 47 (a) a (e), e Figura 48 (a) foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados no modo COMPO. As Figura 48 (b), (c), e (d) foram obtidas com detector de EDS no modo mapeamento de elementos para Ti, Nb e Zr, respectivamente. As Figura 44 (a) a (f) foram obtidas com ampliação de 50x, e as Figura 45 (a) a (d) com ampliação de 100x. Por estas figuras podemos observar que os poros estão bem distribuídos pelo volume do material, e com algumas regiões com maior densificação. Podemos verificar também que há poros com dimensões próximas de 1 mm, e que há macroporos interconectados com a superfície e com poros no interior do material.

Figura 43 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002, parte superior, com ampliação de 100x e 500x na área da Figura 42 (b).

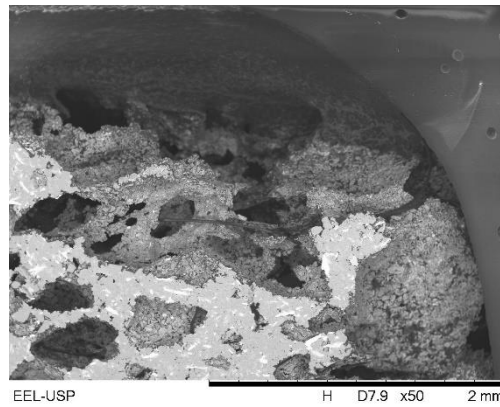


Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) a (d) são referentes a parte superior, gerada após tentativa de operação de corte da amostra Ti13Nb13ZrH4002, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 100x para (a) e (b), e 500x para (c) e (d), na área da Figura 42 (b).

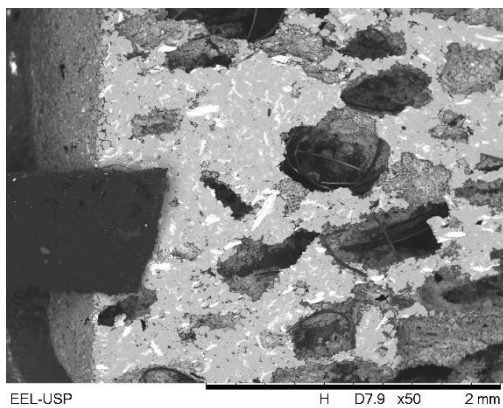
Figura 44 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, representando a longitudinal após polimento, com ampliação de 50x.



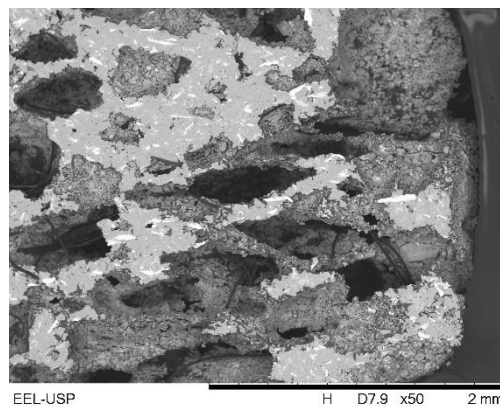
(a)



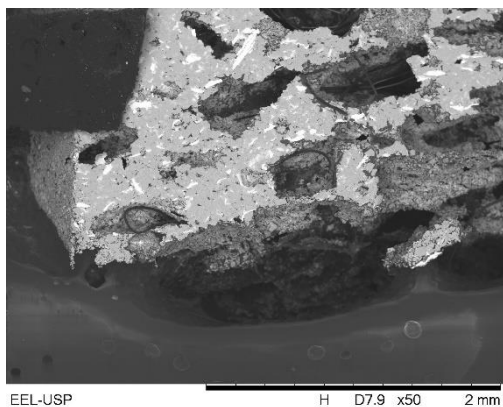
(b)



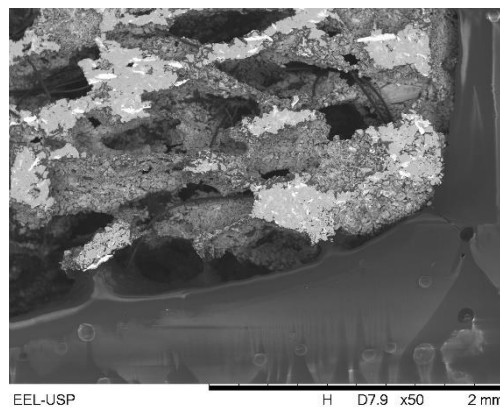
(c)



(d)



(e)



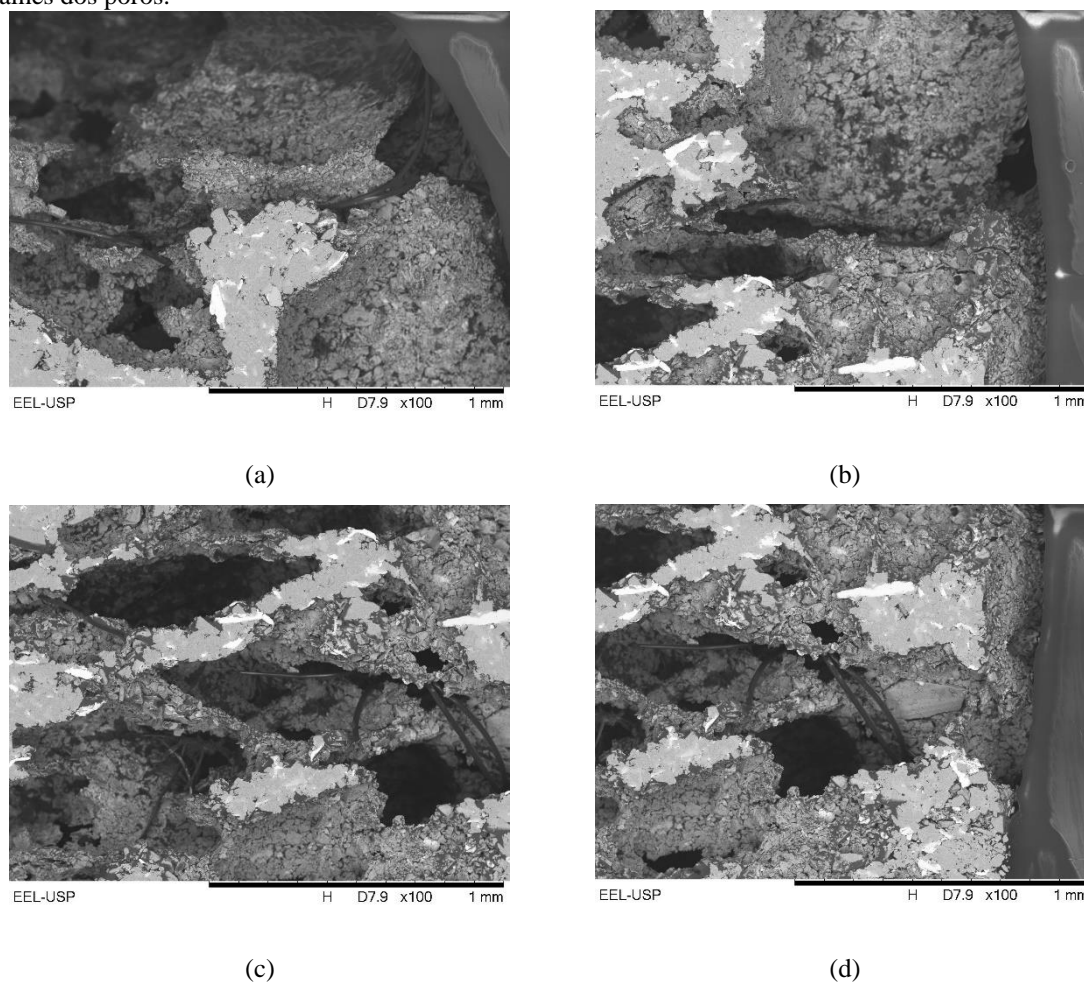
(f)

Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) a (f) são referentes a parte superior, após preparação metalografia, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 50x. São vistas transversais.

As Figura 46 (a) e (b), Figura 47 (a) a (e), e Figura 48 (a) apresentam os detalhes microestruturais da amostra Ti13Nb13ZrH4002. Analisando-as verificamos uma grande

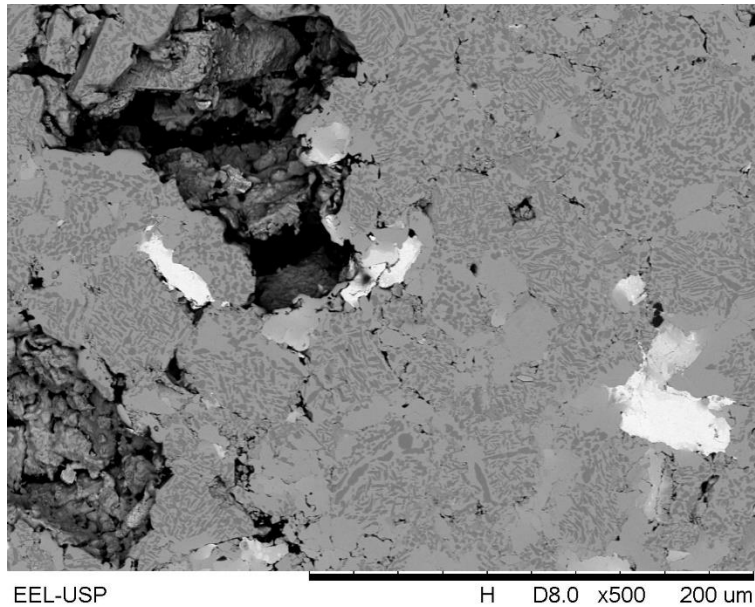
variação na morfologia dos microconstituintes, de modo que temos a presença da fase α (cinza escuro) na forma de lamelas e de grãos equiaxiais, bem como agulhas da fase martensítica α' (também em cinza escuro), distribuídos pela matriz de fase β (em tom de cinza mais claro), e algumas regiões em branco. Observando a Figura 48 (a) a (d) referentes a análise de EDS por mapeamento de elementos, verificamos que estas regiões em branco são muito ricas em Nb, o que sugere que sejam referentes a partículas de Nb não reagido, muito provavelmente gerados pelo desgaste das esferas de moagem e inseridos no pó hidrogenado. A presença destas fases são confirmadas pela análise de DRX apresentada na Figura 31.

Figura 45 – Imagens de MEV da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliação de 100x com detalhes dos poros.

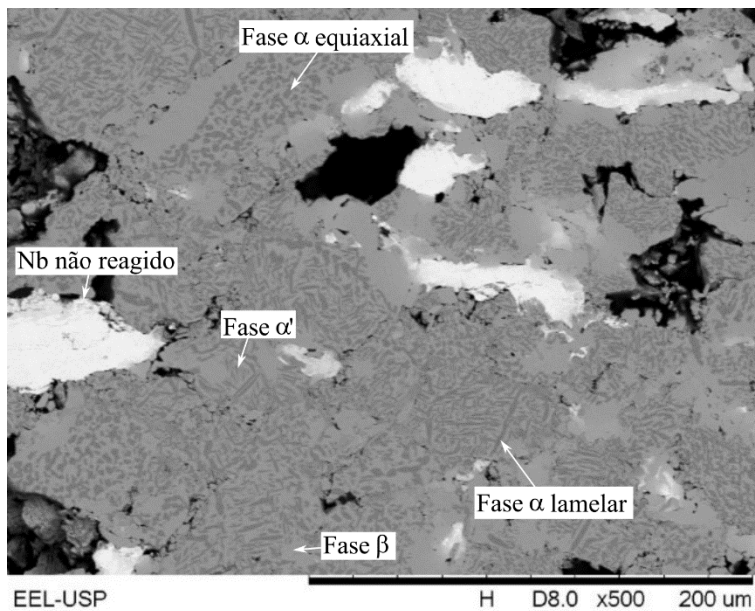


Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) a (d) são referentes a parte superior, após preparação metalografia para avaliação dos poros, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 100x.

Figura 46 – Imagens de MEV com detalhes da microestrutura da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliação de 500x.



(a)



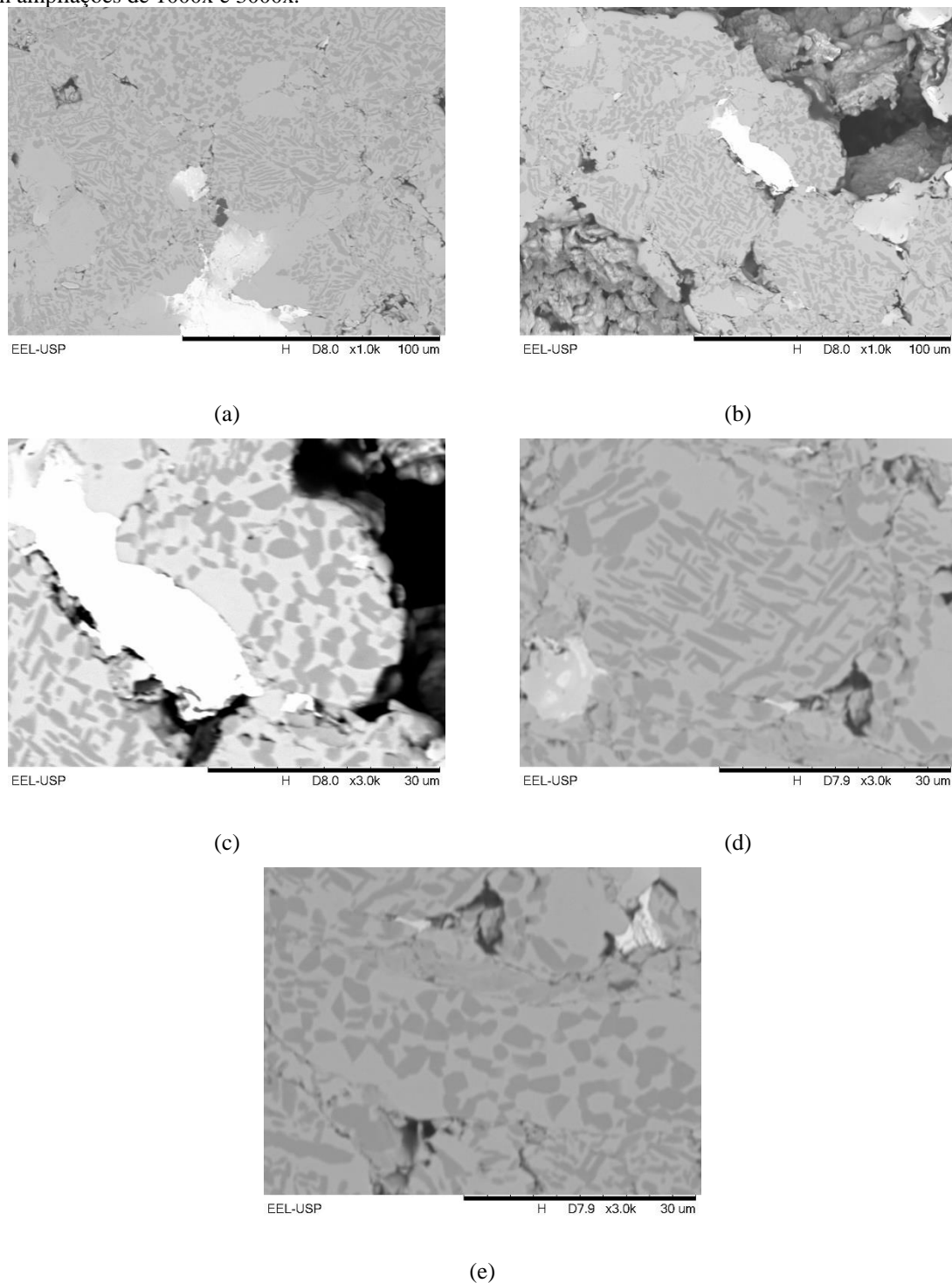
(b)

Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) e (b) são referentes a parte superior, após preparação metalografia, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 de 15kV, com ampliação de 500x.

A presença de agulhas da fase martensítica α' nas Figura 46 (a) e (b), e Figura 47 (a) a (d) era esperado, pois segundo Geetha *et al.* (2001) quanto maior a quantidade de elementos β estabilizadores, maior é o favorecimento da formação destas fases. Como haviam partículas de Nb não reagidas e o processo de sinterização é difusional, as regiões ao redor

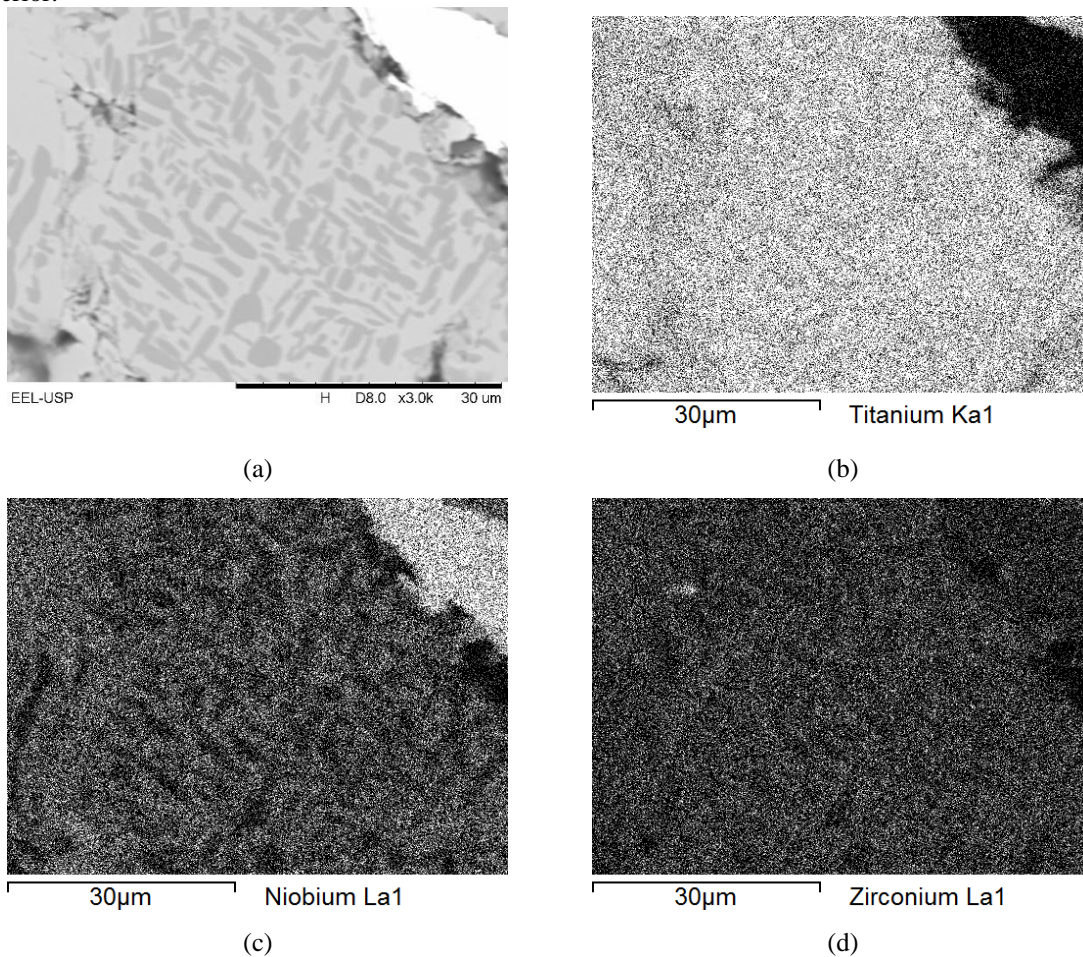
destas partículas eram ricas em Nb (que é um elemento β estabilizador), e portanto pode ter gerado as condições para a formação da fase martensítica α' durante o resfriamento ao ar, fora do equilíbrio termodinâmico.

Figura 47 – Imagens de MEV com detalhes da microestrutura da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, com ampliações de 1000x e 3000x.



Fonte: Próprio Autor. As imagens (a) a (e) são referentes a parte superior, após preparação metalografia, e foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 50x. São vistas transversais.

Figura 48 – Imagens de MEV e de mapeamento de elementos por EDS, da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior.



Fonte: Próprio Autor. Imagens obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 3000x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, nióbio e zircônio, respectivamente, na área analisada.

A presença da fase α em forma de lamelas Figura 46 (a) e (b), Figura 47 (a) a (e), e Figura 48 (a), era esperada pois é a forma que esta fase tende a assumir, exceto em resfriamentos muito rápidos, ou na presença de quantidade suficiente de elementos β estabilizadores para formação das fases martensíticas. Já a morfologia equiaxial da fase α ocorre pelos mesmos motivos já apresentados para a amostra Ti13Nb13ZrH2009, pois a remoção de hidrogênio insere uma grande quantidade de defeitos, que durante a sinterização induziu a recristalização da fase α em forma equiaxial. Porém percebemos que na amostra Ti13Nb13ZrH4002, a quantidade desta formação é menor que na amostra Ti13Nb13ZrH2009, pois ela foi produzida com o pó obtido na quarta hidrogenação, que segundo os resultados da caracterização apresentou menor quantidade de hidrogênio, visto

que foi detectado maior quantidade da fase TiH em relação ao pó produzido na segunda hidrogenação (que apresentou maior quantidade TiH₂), com o qual foi produzida a amostra Ti13Nb13ZrH2009. Assim também menor quantidade de defeitos foi gerada na amostra Ti13Nb13ZrH4002 o que gerou menor quantidade da fase α recristalizada. Além do mais a fase TiH é mais dúctil e desgastou mais as esferas de Nb, e assim observamos áreas de Nb não reagido (regiões em tom de cinza mais claro, confirmadas pelas análises de EDS nas Figura 48 (a) a (d)). Contudo, isso não aconteceu na amostra Ti13Nb13ZrH2009, pois os cavacos eram mais frágeis e tinha maior quantidade de hidrogênio, o que gerou maior quantidade de defeitos durante sua remoção e facilitou a difusão do Nb na estrutura do Ti. Desse modo praticamente nas regiões das micrografias da amostra Ti13Nb13ZrH2009 analisadas, não foi observado presença de Nb não reagido. Na Figura 48 (d) verificamos a presença de uma área muito rica em Zr, o que sugere que não houve uma boa homogeneização na distribuição dos elementos de liga durante a fusão.

A Tabela 22 do Apêndice G apresenta os resultados da análise de EDS em pontos e áreas. Os espectros 2 a 7 e 15 a 19 foram realizados em pontos de regiões em tonalidade de cinza claro, que apresentou uma quantidade de Nb de 17,685 %p, o que era esperado pois o Nb é um elemento β estabilizador, logo ele apresenta maior difusividade na fase β do que na fase α , cujos resultados dos espectros 8 a 14, 20 e 21 apresentam uma quantidade menor deste elemento (12,353 %p). O espectro 22 foi realizado em uma área sem a presença de áreas brancas, e a composição encontrada foi de 71,523 %p de Ti, 15,057 %p de Nb e 13,421 %p de Zr, com uma quantidade de Nb um pouco acima do especificado pela norma ASTM F1713-03 de 12,5-14,0 ($\pm 0,3$). A composição do material pelo mapeamento realizado na Figura 48 (a) foi 66,775 %p de Ti, 20,6 %p de Nb e 12,625 %p de Zr, o que está coerente com as caracterizações químicas realizadas para o pó hidrogenado na quarta hidrogenação, e mostrando a necessidade de otimizar o processo de produção do pó para redução e/ou eliminação das contaminações.

A Tabela 7 apresenta a massa e as medidas geométricas das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002 para cálculo da porosidade via medições geométricas. As Tabela 8 e Tabela 9 apresentam os resultados das análises de porosidade utilizando-se as técnicas de caracterização por medidas geométricas, método de Arquimedes, picnometria de hélio, porosimetria de mercúrio, e microtomografia para as amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002, respectivamente. Os resultados de porosidade variam com a técnica utilizada devido as limitações de cada uma. As medidas geométricas é o método mais simples e rápido, e compara a densidade da peça calculada a partir da massa

e volume (calculado com dados de medidas geométricas) com a densidade da liga (aproximadamente $5,02 \text{ g/cm}^3$) para avaliar a quantidade volumétrica de poros, sendo que para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 foi 68,5679 %V de porosidade, enquanto que para a amostra Ti13Nb13ZrH4002 foi de 58,5015 %V de porosidade.

Tabela 7 – Medidas de massa, altura e diâmetro das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002 após a sinterização, para cálculos geométricos.

	Ti13Nb13ZrH2009	Ti13Nb13ZrH4002
Massa (g)	0,2343	0,8623
Altura (mm)	6,25	15,4
Diâmetro (mm)	5,50	5,85

Fonte: Próprio Autor. As medidas no arcabouço Ti13Nb13ZrH2009 foram realizadas após a etapa de corte, e as do arcabouço Ti13Nb13ZrH4002 após a sinterização.

Tabela 8 – Resultados de caracterização da porosidade da amostra Ti13Nb13ZrH2009.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Porosímetro de Mercúrio	μ -Tomografia
Densidade do sinterizado ρ (g/cm^3)	1,5779	1,9739	1,9739		
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	31,4321	39,3208	39,3208	42,77	50,92
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	68,5679	60,6792	60,6792	57,23	49,08
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)			10,2109		
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)			50,4683		

Fonte: Próprio Autor.

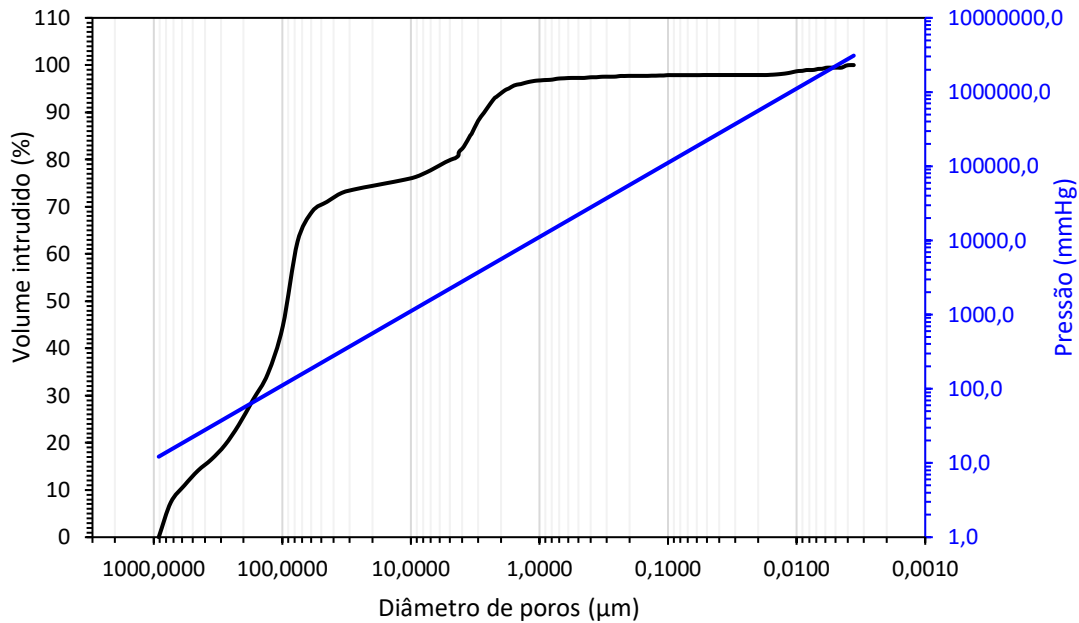
Já no método de Arquimedes é necessário que o líquido escolhido penetre os poros e permaneça nele durante a medida da massa saturada, sendo que a quantidade de porosidade é estimada por cálculos. Esta técnica é mais precisa que as medidas geométricas e é amplamente utilizada na metalurgia do pó para determinação da porosidade. Por meio desta técnica

a amostra Ti13Nb13ZrH2009 apresentou 60,6792 %V de porosidade, enquanto que a amostra Ti13Nb13ZrH4002 apresentou 56,1487 %V de porosidade. Pela técnica de Arquimedes é possível obter de forma mais precisa o volume da peça quando comparado às medidas geométricas.

Na picnometria de hélio, primeiramente mede-se a quantidade que ocupa a câmara de amostra, e depois a quantidade de gás que ocupa a câmara com a amostra, e conhecendo-se a massa da amostra por meio de cálculos obtém-se a densidade aparente e o volume fechado da amostra. Com estes dados e o volume obtido por Arquimedes é possível obter a quantidade de poros, a quantidade de poros abertos, e a quantidade de poros fechados. Porém não é possível avaliar se as interconexões estão em dimensões adequadas, para que o sangue e células possam migrar por elas. Por meio desta técnica de caracterização a amostra Ti13Nb13ZrH2009 apresentou 60,6792 %V de porosidade, sendo 50,4683 %V de poros abertos e 10,2109 %V de poros fechados, enquanto que a amostra Ti13Nb13ZrH4002 apresentou 56,1487 %V de porosidade, sendo 55,0239 %V de poros abertos e 1,1247 %V de poros fechados.

Na técnica de caracterização de porosimetria de mercúrio, este líquido deve ser intrudido no material por meio de aplicação de pressão, uma vez que ele apresenta ângulo de contato de aproximadamente 130° sobre a superfície dos materiais. Para isso aplica-se pressões incrementais, medindo-se a quantidade de mercúrio intrudido, e removendo-se a pressão para um novo ciclo. Por meio de cálculos o equipamento fornece o tamanho dos poros de acordo com a pressão de mercúrio intrudido no material. Assim a porosidade total obtida por esta técnica é referente apenas a poros abertos. Analisando a Tabela 8, e as Figura 49 e Figura 50, que apresentam os resultados de porosimetria de mercúrio da amostra Ti13Nb13ZrH2009, verificamos uma porosidade de 57,23 %V, sendo esta porosidade toda aberta. Observando-se a Figura 49 verifica-se que destes 57,23%V de porosidade aproximadamente: 11%V dos poros apresentaram tamanho entre 500µm e 1000µm; 45%V dos poros apresentaram tamanho entre 100µm e 1000µm; 76%V dos poros apresentaram tamanho entre 10µm e 1000µm; e 97 %V dos poros apresentaram tamanho entre 1µm e 1000µm. Logo dos 57,23%V de porosidade aproximadamente: 21%V dos poros apresentam tamanho entre 1µm e 10µm; 31%V dos poros apresentam tamanho entre 10µm e 100µm; e 34%V dos poros com tamanho entre 100 µm e 500 µm. Já analisando-se a Figura 50 verificamos que dos 57,23%V temos dois tamanhos de poros com maior volume de poros, um entorno de 76,22 µm com 17,90%V dos poros, e entorno de 737,74 µm com 7,37 %V dos poros.

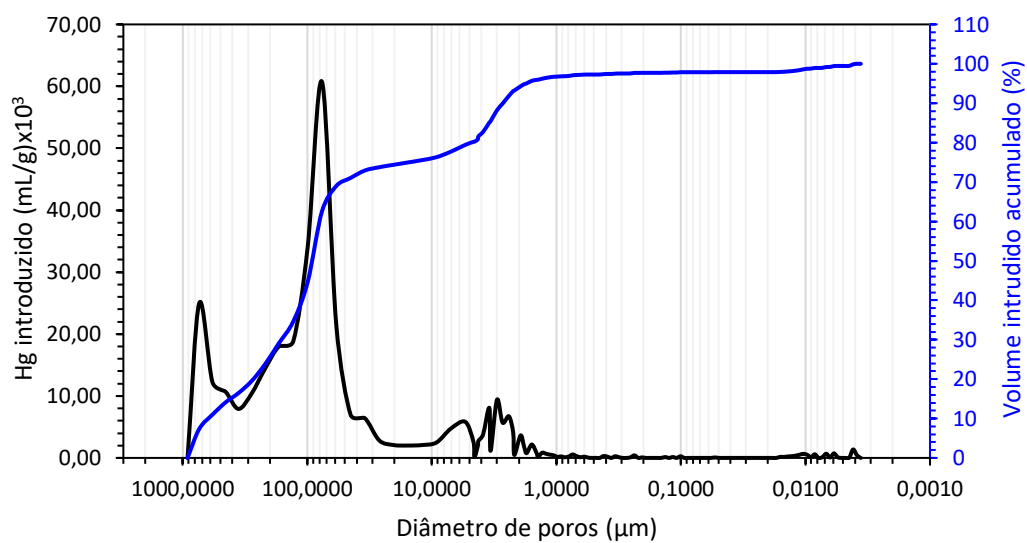
Figura 49 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros por volume intrudido acumulado e por pressão de mercúrio, da amostra Ti13Nb13ZrH2009 obtido por porosimetria de mercúrio.



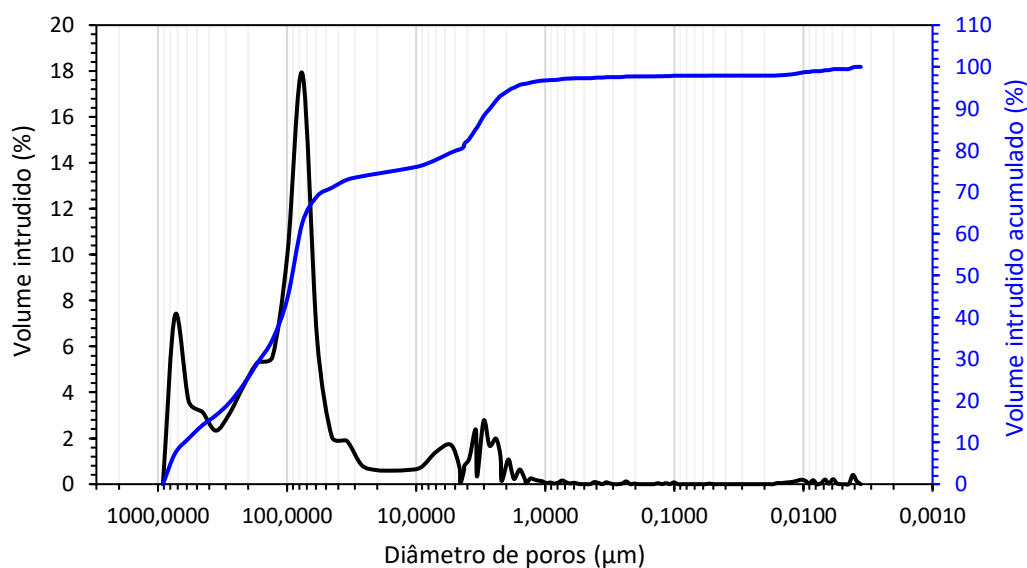
Fonte: Próprio Autor.

Analisando a Tabela 9, e as Figura 51 e Figura 52, que apresentam os resultados de porosimetria de mercúrio da amostra Ti13Nb13ZrH4002, verificamos uma porosidade de 61,09 %V, sendo esta porosidade toda aberta. Observando-se a Figura 51 verifica-se que destes 61,09 %V de porosidade aproximadamente: 7,36%V dos poros apresentaram tamanho entre 500μm e 1000μm; 48% V dos poros apresentaram tamanho entre 100μm e 1000μm; 65%V dos poros apresentaram tamanho entre 10μm e 1000μm; e 99 %V dos poros apresentaram tamanho entre 1μm e 1000μm. Logo dos 61,09 %V de porosidade aproximadamente: 34%V dos poros apresentam tamanho entre 1μm e 10μm; 17%V dos poros apresentam tamanho entre 10μm e 100μm; e 41%V dos poros com tamanho entre 100 μm e 500 μm. Já analisando-se a Figura 52 verificamos que dos 61,09 %V temos 5 tamanhos de partículas com maior volume de poros: entorno de 3,36 μm com 2,76% V dos poros; entorno de 7,02 μm com 9,84 % V dos poros; entorno de 129,89 μm com 8,39 %V dos poros; entorno de 217,85 μm com 6,62 %V dos poros; e entorno de 454,51 μm com 4,29 %V dos poros.

Figura 50 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra Ti13Nb13ZrH2009 obtido por porosimetria de mercúrio.



(a)



(b)

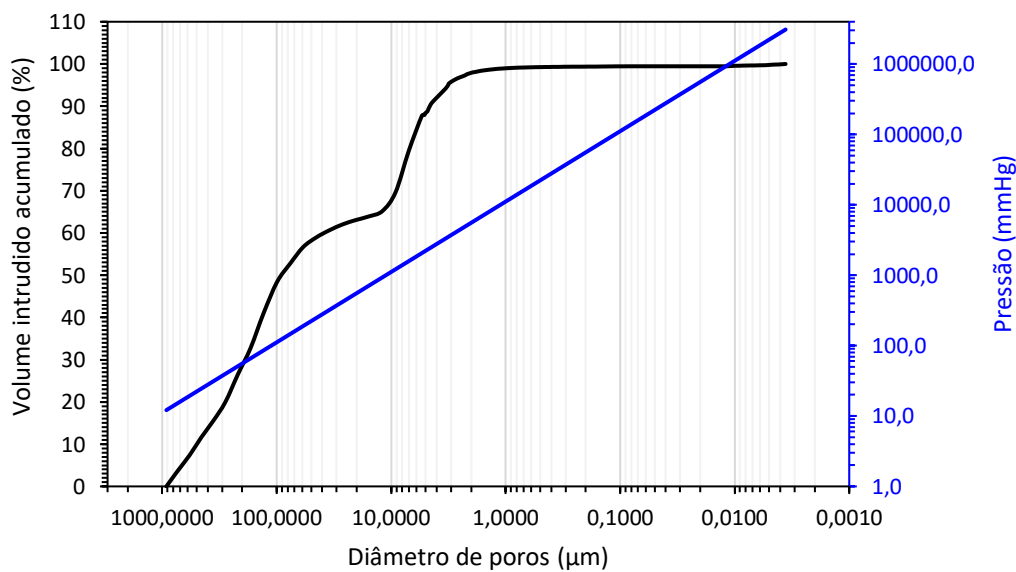
Fonte: Próprio Autor. O gráfico (a) apresenta o diâmetro versus o volume intrudido de Hg em mL/g x 103 em preto, e versus volume intrudido acumulado em % em azul. O gráfico (b) apresenta a diferença de mostrar o volume intrudido em %.

Tabela 9 – Resultados de caracterização da porosidade da amostra Ti13Nb13ZrH4002.

	Medidas Geométricas	Método de Arquimedes	Picnometria de He	Porosímetro de Mercúrio	μ -Tomografia
Densidade do sinterizado ρ (g/cm ³)	2,0832	2,2013	2,2013		
Fração volumétrica da fase sólida no sinterizado V_s (%)	41,4985	43,8513	43,8513	38,91	54,75
Fração volumétrica de porosidade no sinterizado V_p (%)	58,5015	56,1487	56,1487	61,09	45,25
Fração volumétrica de poros fechados no sinterizado V_{pf} (%)			1,1247		
Fração volumétrica de poros abertos no sinterizado V_{pa} (%)			55,0239		

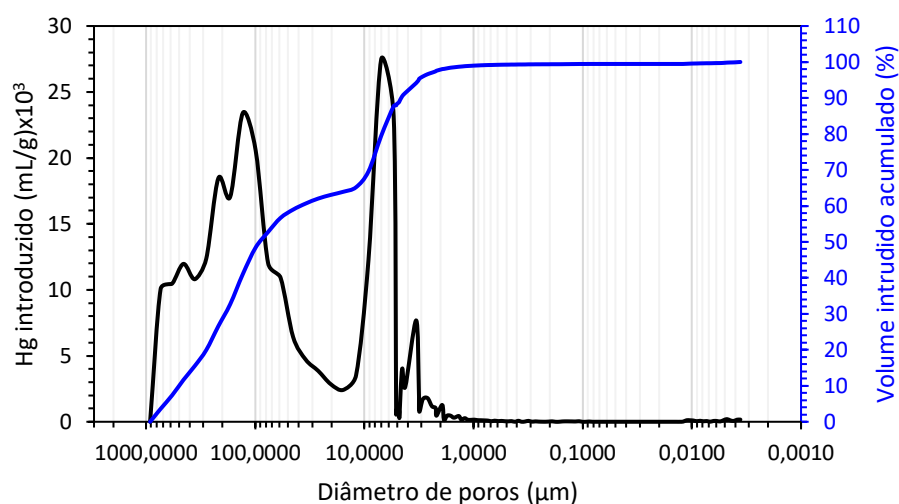
Fonte: Próprio Autor.

Figura 51 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros por volume intrudido acumulado e por pressão de mercúrio, da amostra Ti13Nb13ZrH4002 obtido por porosimetria de mercúrio.

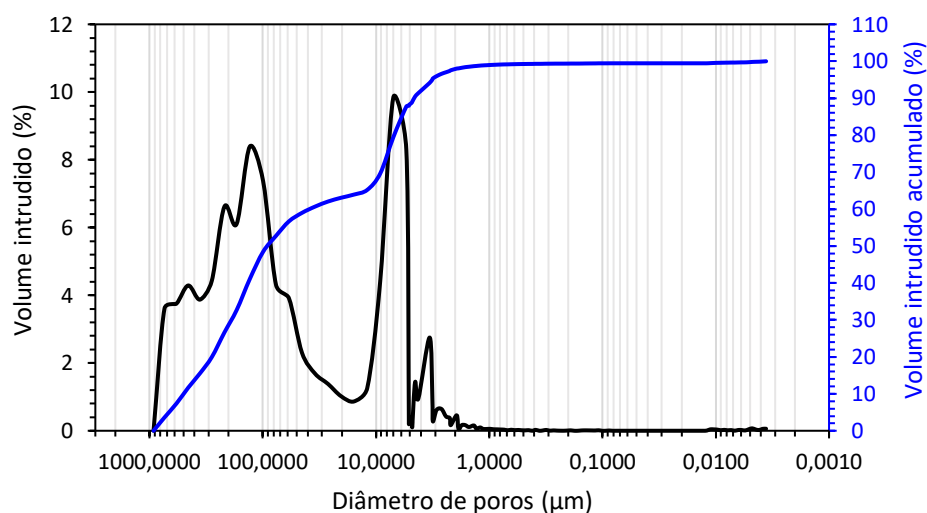


Fonte: Próprio Autor.

Figura 52 – Gráfico de distribuição de tamanho de poros da amostra Ti13Nb13ZrH4002 obtido por porosimetria de mercúrio.



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor. O gráfico (a) apresenta o diâmetro versus o volume intrudido de Hg em mL/g x 10³ em preto, e versus volume intrudido acumulado em % em azul. O gráfico (b) apresenta a diferença de mostrar o volume intrudido em %.

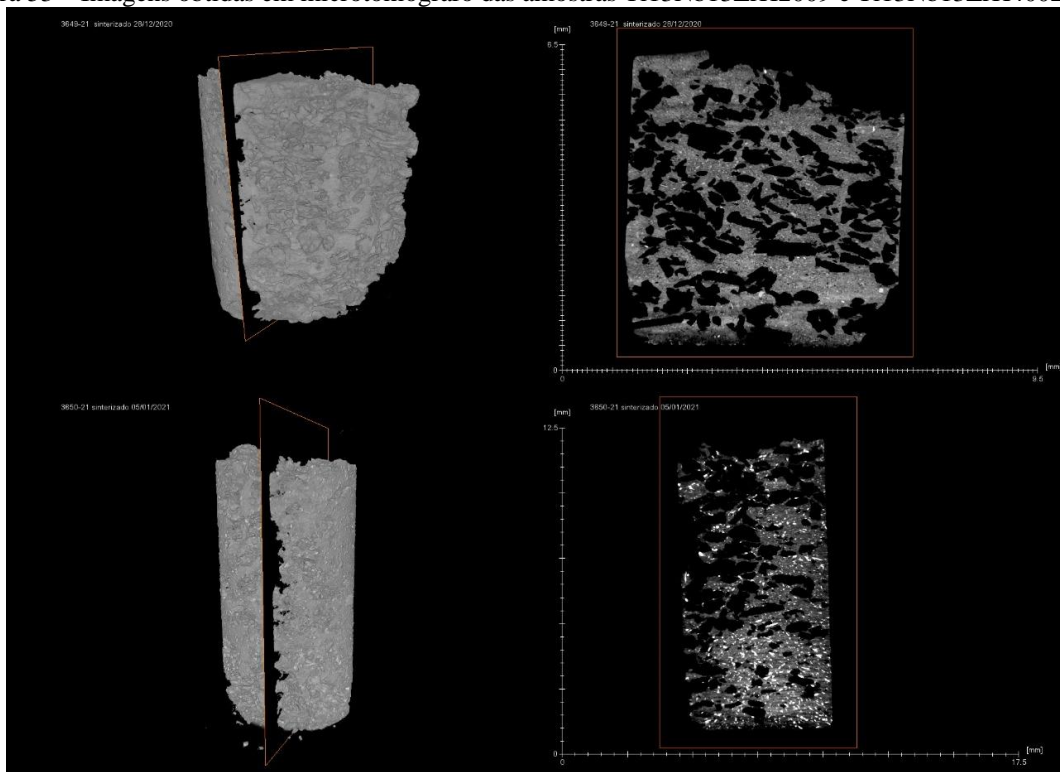
Já na microtomografia o equipamento vai fazendo uma varredura de raios X e analisando camada a camada como ele interage com o material, gerando uma série de imagens semelhantes as Figura 53 (a) e (b), que são processadas gerando uma estrutura em três dimensões, por meio da qual calcula-se a porosidade. Montou-se um vídeo com as imagens semelhantes às apresentadas na Figura 53 (a) e (b), geradas de várias sessões varrendo todo o volume do material, e por meio dele podemos verificar que tanto na amostra

Ti13Nb13ZrH2009 quanto na amostra Ti13Nb13ZrH4002 os macroporos estão distribuídos pelo volume da peça, com algumas regiões mais densificadas e outras com maior quantidade de poros, de tal forma que apresentam interconexão entre si e entre os macroporos da superfície, o que corrobora os resultados obtidos pela porosimetria de mercúrio. A porosidade calculada pelos resultados da microtomografia para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 foi 49,08 %V, enquanto que para a amostra Ti13Nb13ZrH4002 foi de 45,25 %V.

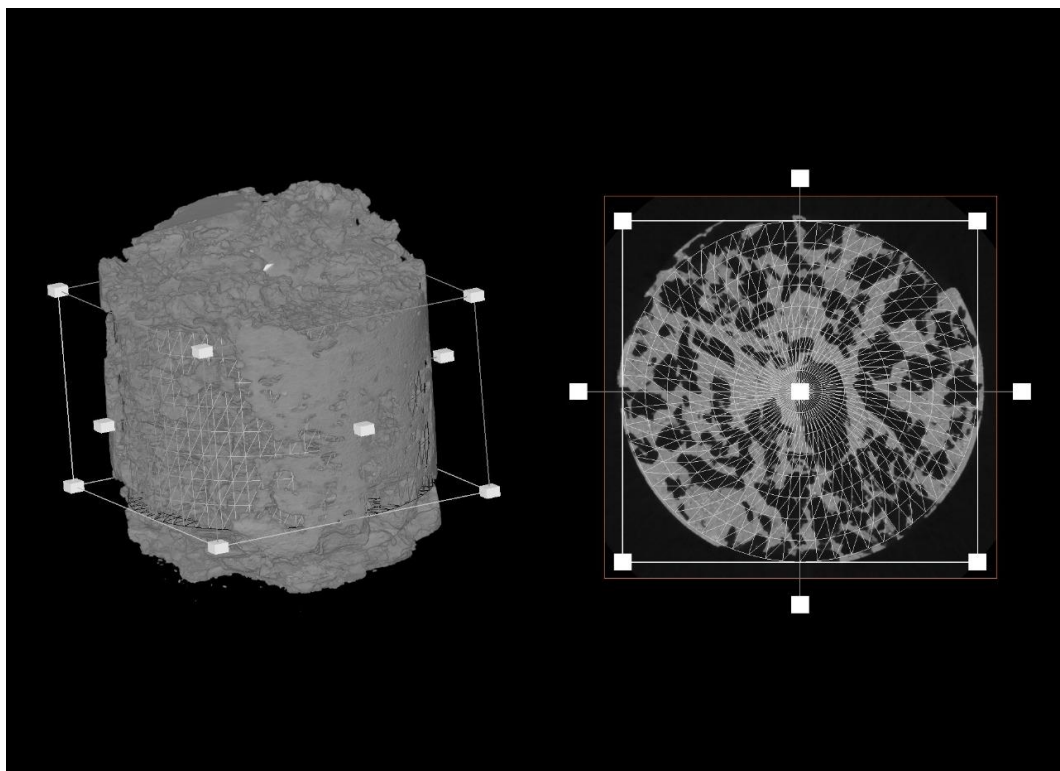
A Tabela 10 apresenta os dados da etapa de mistura de pós, como as massas de pó da liga Ti-13Nb-13Zr e de naftaleno pesadas, e o volume de solução de PVAI. As massas de pó de naftaleno calculadas na seção 4.2, a serem misturadas com os pós da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenados nas segunda e quarta hidrogenações, foram 0,3963g e 0,5599g, respectivamente. Observando a Tabela 10 notamos que os valores pesados foram ligeiramente diferentes devido à dificuldade técnica de medir-se o que exatamente foi calculado, mas ainda assim está bem próximo. Pelos cálculos era esperado que a quantidade de naftaleno pesada e misturada com o pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada gerasse na peça final de 55%V de poros. Também ao peneirar-se o naftaleno para que suas partículas tivessem tamanho entre 500 μ m e 1 mm, esperava-se que os poros apresentassem tamanho próximo a esses.

Portanto das análises de porosidade realizadas nas amostras Ti13Nb13ZrH2009, e Ti13Nb13ZrH4002 podemos concluir que todas foram complementares, pois cada uma permitiu obter informação mais precisa de um determinado aspecto da porosidade. O método de Arquimedes em conjunto com a picnometria de hélio permitiu encontrar a porosidade total do material sendo próxima de 61%V para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 e 56%V para amostra Ti13Nb13ZrH4002, sendo que em todas as análises a amostra Ti13Nb13ZrH2009 apresentou maior porosidade que a amostra Ti13Nb13ZrH4002, exceto na porosimetria de mercúrio, o que indica que a amostra Ti13Nb13ZrH4002 apresenta maior quantidade de poros abertos. Assim a porosidade inserida apresentou-se próxima de 55%V, a qual era esperada pela quantidade de naftaleno que foi inserida. Por meio da porosimetria de mercúrio foi possível avaliar os tamanhos de poros, sendo que a quantidade de poros aproximadamente com tamanho entre 500 μ m e 1000 μ m foi de 11%V para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 e de 7,36%V para a amostra Ti13Nb13ZrH4002, uma quantidade muito menor que a quantidade de naftaleno com partículas nesta faixa de tamanho inserido para formação de macroporos (55%V). Porém deve-se compreender que os poros são formados tanto pelo naftaleno, quanto pelos espaços entre as partículas, as quais podem ser reduzidas aumentando-se a temperatura ou tempo de sinterização.

Figura 53 – Imagens obtidas em microtomógrafo das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002.



(a)



(b)

Fonte: Próprio Autor. A imagem (a) parte superior é referente a amostra Ti13Nb13ZrH2009, e a parte inferior referente a amostra Ti13Nb13ZrH4002, sendo ambas uma vista longitudinal. A imagem (b) apresenta a seção transversal da amostra Ti13Nb13ZrH2009.

Tabela 10 – Quantidades de pó metálico hidrogenado, agente espaçante e ligante misturados em um misturador do tipo cilindro rotativo.

	2ª hidrogenação	4ªhidrogenação
Massa de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada	1,5003g	2,1196g
Massa de naftaleno	0,3965g	0,5618g
Volume de solução de PVAI	38µL	54 µL

Fonte: Arquivo pessoal.

Bobbert e Zadpoor (2017) concluem em sua revisão bibliográfica que poros abaixo de 100µm devem ser evitados, poros menores que 220-300µm limitam a migração celular e sua proliferação, e poros maiores que 400µm são preferíveis para permitir formação de vasos sanguíneos, sendo que a faixa de poros entre 400µm e 500µm era benéfico nos vários aspectos biológicos analisados. Assim os poros que seriam benéficos do ponto de vista biológico seriam aqueles acima de 100µm, que para a amostra Ti13Nb13ZrH2009 foi de 45% V, e para a amostra Ti13Nb13ZrH4002 foi de 48% V dos 61% V e 56% V de porosidade obtida, respectivamente. Isso significa que de 61% V e 56% V de porosidade das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002, 27,45% V e 26,88% V de porosidade, respectivamente, efetivamente seriam úteis do ponto de vista biológico, sendo que 33,55% V e 29,12% V de porosidade, respectivamente, seriam apenas defeitos inseridos no material que deterioram as propriedades mecânicas. Assim é necessário se realizar uma otimização no processo para reduzir a quantidade de mesoporos e microporos.

Pelas imagens de microscopia e microtomografia foi possível observar a morfologia, interconectividade, e distribuição dos poros pelo volume do material, e verificamos que mesmo utilizando-se pós com quantidades diferentes de hidrogênio e tempos de sinterização diferentes, as duas amostras apresentaram macroporos distribuídos por todo volume do material, com morfologia próxima a das partículas de naftaleno inseridas, mostrando que este foi efetivo na inserção de macroporos interconectados com a superfície, como também interconectados com poros no interior do material. Desse modo, apesar de uma otimização ser necessária, a utilização da metalurgia do pó de hidretos permitiu a prensagem da mistura de pós sem fratura, ou com pouca fratura das partículas de naftaleno, pois devido a fragilidade do pó metálico este fraturava preferencialmente com o aumento da pressão de prensagem. Verifica-se portanto a necessidade de menor pressão de prensagem para o pó metálico hidrogenado, quando comparado com o pó metálico não hidrogenado. Além do

mais devido a quantidade de defeitos inserida pela remoção do hidrogênio, isso facilita os processos difusionais de transporte de massa para densificação da peça, o que pode permitir utilizar menor temperatura de sinterização que o utilizado para os pós metálicos não hidrogenados. Assim a metalurgia do pó de hidretos acoplada com a técnica de agente espaçante mostra-se promissora na obtenção de arcabouços visando reduzir os custos de produção.

A Tabela 11 apresenta os resultados da microdureza Vickers realizada em regiões aleatórias, e evitando-se a porosidade. Analisando-se os resultados verificamos que a amostra Ti13Nb13ZrH2009 apresentou dureza de $1379,2 \pm 370,3$ MPa ($140,6 \pm 37,8$ kgf/mm² ou HV a 100gf/15s), enquanto que a amostra Ti13Nb13ZrH4002 apresentou dureza de $1210,5 \pm 866,1$ MPa ($123,4 \pm 88,3$ kgf/mm² ou HV a 100gf/15s), sendo ligeiramente menor que a amostra anterior, apesar de estatisticamente as amostras não apresentarem diferença significativa. Pelos resultados de Henriques *et al.* (2010e) a dureza da liga Ti-13Nb-13Zr foi de 2941,99 MPa (300 kgf/mm² ou HV 0,2 kgf/15s), desta forma a dureza obtida para amostra foi quase a metade da esperada para a liga, ficando mais próximo dos resultados de dureza do Ti comercialmente puro, que segundo Froes (2015, pg116) é de 1569,06 MPa (160 kgf/mm² ou HV).

Tabela 11 – Resultados de microdureza Vickers (HV) média medida com 100gf/15s das amostras Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002.

Amostra	Dureza HV a 100 gf/15s (kgf/mm ²)	Dureza (MPa)
Ti13Nb13ZrH2009	$140,6 \pm 37,8$	$1379,2 \pm 370,3$
Ti13Nb13ZrH4002	$123,4 \pm 88,3$	$1210,5 \pm 866,1$

Fonte: Arquivo pessoal.

6 Conclusão

Os resultados obtidos demonstraram que nas quatro hidrogenações realizadas conseguiu-se obter o pó da liga Ti-13Nb-13Zr (% peso) hidrogenado, sendo necessário apenas otimizar o processo para aumentar a quantidade de TiH_2 , e evitar contaminação pelo material do reator de hidrogenação e pelo meio de moagem. A segunda hidrogenação apresentou melhores resultados, pois foi gerada maior quantidade da fase δ (TiH_2) na estrutura, deixando o pó mais frágil e conseqüentemente menos abrasivo, o que evita consideravelmente a contaminação devido ao desgaste do meio de moagem.

Da caracterização dos arcabouços obtidos pudemos verificar que houve a formação de uma estrutura de macroporos interconectados com a superfície e com macroporos no interior do material, com aproximadamente 45-48% dos poros obtidos acima de $100\mu\text{m}$, e com macroporos com morfologia próxima à das partículas de naftaleno inseridas. Foi possível obter aproximadamente 60% de porosidade, sendo que aproximadamente 57%V de porosidade é aberta. Desse modo podemos concluir que a inserção do naftaleno permitiu inserir-se uma porosidade desejada. Das análises micrográficas pudemos concluir que há uma grande quantidade de microporos e mesoporos, formados pelos espaços vazios entre as partículas de pó, que ocorreu provavelmente porque a temperatura e o tempo de sinterização ainda não permitiram densificação suficiente para eliminá-los, fazendo-os coalescer com os macroporos.

Como foram observados macroporos interconectados, pudemos concluir que a utilização do pó hidrogenado foi importante para não fraturar as partículas de naftaleno, o que poderia gerar perda do controle do tamanho dos poros inseridos. Entretanto, pós metálicos são muito mais resistentes que as partículas de agente espaçante, por conseqüência tendem a fraturar estes preferencialmente durante a aplicação de pressão durante a etapa de compactação. Além do mais pós metálicos exigem que os pontos de contato entre as partículas sejam deformados localmente para ocorrer o intertravamento entre elas, para formação do corpo a verde durante a etapa de compactação, o que exige maiores pressões de prensagens. Ao se utilizar o pó metálico hidrogenado, este por estar mais frágil tende a fraturar preferencialmente em relação às partículas do agente espaçante, preservando-as, o que evita perda do controle do tamanho de poros inseridos. Adicionalmente, como as partículas de pó metálico hidrogenado fraturam, elas se reorganizam para ocupar os interstícios das partículas maiores, o que gera intertravamento e maior empacotamento das partículas, que após a sinterização

resulta em maior densificação. Desta forma utilizar o pó hidrogenado permite reduzir a pressão de prensagem.

Das análises microestruturais dos arcabouços, verificamos que a fase α do titânio sofreu recristalização, o que ocorre quando o material é deformado. Assim podemos concluir que a inserção temporária do hidrogênio na liga Ti-13Nb-13Zr de maneira controlada pode permitir mudanças microestruturais e tratamentos térmicos para mudanças de propriedades na mesma. Além do mais pode permitir realizar-se a sinterização do material em temperaturas menores ou em tempos menores.

Em suma a utilização do hidrogênio como elemento de liga temporário para obtenção do pó da liga, e desenvolvimento da metalurgia do pó do hidreto acoplado com a técnica de agente espaçante é promissora para obtenção de arcabouços, sendo necessária uma otimização do processo para obter-se uma estrutura de poros adequada, sem degradar excessivamente as propriedades mecânicas do material. Também seria adequado reduzir-se as contaminações geradas durante a hidrogenação e moagem dos cavacos para obtenção do pó, e aumentar-se a quantidade de TiH_2 formada durante a hidrogenação.

A rota de processamento estudada no presente trabalho também é promissora para redução de custos de fabricação de arcabouços, bem como de outros dispositivos médicos produzidos por metalurgia do pó.

Por fim ainda são necessários testes biológicos para avaliar se o material de fato permitiria migração celular e de nutrientes para o interior dos poros, e se ele é biocompatível.

Referências

AGGARWAL, A. K.; BABURAJ, V. Managing bone defects in primary total knee arthroplasty: options and current trends. **Musculoskeletal Surgery**, [S. l.], v. 105, n. 1, p. 31–38, 2021. DOI: 10.1007/s12306-020-00683-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12306-020-00683-7>. Acesso em: 18 Jan. 2021.

ALONZO, Matthew; ALVAREZ PRIMO, Fabian; ANIL KUMAR, Shweta; MUDLOFF, Joel A.; DOMINGUEZ, Erick; FREGOSO, Gisel; ORTIZ, Nick; WEISS, William M.; JODDAR, Binata. Bone tissue engineering techniques, advances, and scaffolds for treatment of bone defects. **Current Opinion in Biomedical Engineering**, [S. l.], v. 17, n. October 2020, p. 100248, 2021. DOI: 10.1016/j.cobme.2020.100248. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cobme.2020.100248>. Acesso em: 11 maio 2021.

ARACI, Kerem; MANGABHAI, Damien; AKHTAR, Kamal. Production of titanium by the Armstrong Process®. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. p.149-162 DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00009-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00009-5>. Acesso em: 11 nov. 2019.

ARIFVIANTO, Budi; ZHOU, Jie. Fabrication of Metallic Biomedical Scaffolds with the Space Holder Method: A Review. **Materials**, [S. l.], v. 7, n. 5, p. 3588–3622, 2014. DOI: 10.3390/ma7053588. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/5/3588/>. Acesso em: 11 nov. 2019.

ASTM F1713-08. **Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130)** 1Society. [s.l: s.n.]. DOI: 10.1520/F1713-08R13.

BAI; GONG; CHEN; SUN; ZHANG; CAI; ZHU; XIE. Additive Manufacturing of Customized Metallic Orthopedic Implants: Materials, Structures, and Surface Modifications. **Metals**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 1004, 2019. DOI: 10.3390/met9091004. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/9/1004>. Acesso em: 19 jun. 2021.

BAKAN, Halil I. A novel water leaching and sintering process for manufacturing highly porous stainless steel. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 55, n. 2, p. 203–206, 2006. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.03.039.

BANSAL, Puneet; SINGH, Gurpreet; SIDHU, Hazoor Singh. Improvement of surface properties and corrosion resistance of Ti13Nb13Zr titanium alloy by plasma-sprayed HA/ZnO coatings for biomedical applications. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 257, n. June 2020, p. 123738, 2021. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123738. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123738>. Acesso em: 19 mar. 2021.

BAPTISTA, C. A. R. P.; SCHNEIDER, S. G.; TADDEI, E. B.; DA SILVA, H. M. Fatigue behavior of arc melted Ti-13Nb-13Zr alloy. **International Journal of Fatigue**, [S. l.], v. 26, n. 9, p. 967–973, 2004. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2004.01.011.

BARBIS, Daniel P.; GASIOR, Robert M.; WALKER, Graham P.; CAPONE, Joseph A.; SCHAEFFER, Teddi S. Titanium powders from the hydride–dehydride process. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. p. 101–116. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00007-1. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00007-1>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BARREIRO, M. M.; GRANA, D. R.; KOKUBU, G. A.; LUPPO, M. I.; MINTZER, S.; VIGNA, G. Titanium compacts produced by the pulvimetallurgical hydride-dehydride method for biomedical applications. **Biomedical Materials**, [S. l.], v. 5, n. 2, 2010. DOI: 10.1088/1748-6041/5/2/025010.

BEKOZ, Nuray; OKTAY, Enver. Effects of carbamide shape and content on processing and properties of steel foams. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 212, n. 10, p. 2109–2116, 2012. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.05.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.05.015>. Acesso em: 17 jan. 2019.

BHATT, Reena A.; ROZENTAL, Tamara D. Bone Graft Substitutes. **Hand Clinics**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 457–468, 2012. DOI: 10.1016/j.hcl.2012.08.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hcl.2012.08.001>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BHATTARAI, Shanta Raj; KHALIL, Khalil Abdel Razek; DEWIDAR, Montasser; PYOUNG, Han Hwang; HO, Keun Yi; KIM, Hak Yong. Novel production method and in-vitro cell compatibility of porous Ti-6Al-4V alloy disk for hard tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [S. l.], v. 86, n. 2, p. 289–299, 2008. DOI: 10.1002/jbm.a.31490.

BIESIEKIERSKI, Arne; MUNIR, Khurram; LI, Yuncang; WEN, Cuie. Material selection for medical devices. *In*: WEN, Cuie (editor). **Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2020. p. 31–94. DOI: 10.1016/B978-0-08-102965-7.00002 -3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081029657000023>. Acesso em: 17 set. 2021.

BIESIEKIERSKI, Arne; MUNIR, Khurram; LI, Yuncang; WEN, Cuie. Titanium alloys. *In*: WEN, Cuie (editor). **Structural Biomaterials: Properties, Characteristics, and Selection**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2021. a. p. 157–187. DOI: 10.1016/B978-0-12-818831-6.00004-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128188316000045>. Acesso em: 17 set. 2021.

BIESIEKIERSKI, Arne; MUNIR, Khurram; LI, Yuncang; WEN, Cuie. Titanium alloys. *In*: WEN, Cuie (editor). **Structural Biomaterials: Properties, Characteristics, and Selection**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2021. b. p. 157–187. DOI: 10.1016/B978-0-12-818831-6.00004-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818831-6.00004-5> Acesso em: 17 set. 2021.

BIGHAM, Ashkan; FOROUGH, Firoozeh; REZVANI GHOMI, Erfan; RAFIENIA, Mohammad; NEISIANI, Rasoul Esmaeely; RAMAKRISHNA, Seeram. The journey of multifunctional bone scaffolds fabricated from traditional toward modern techniques. **Bio-Design and Manufacturing**, [S. l.], v. 3, n. 4, p. 281–306, 2020. DOI: 10.1007/s42242-020-00094-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42242-020-00094-4>. Acesso em: 18 jun. 2021.

BOBBERT, F. S. L.; ZADPOOR, A. A. Effects of bone substitute architecture and surface properties on cell response, angiogenesis, and structure of new bone. **J. Mater. Chem. B**, [S. l.], v. 5, n. 31, p. 6175–6192, 2017. DOI: 10.1039/C7TB00741H. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TB00741H>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BOBBILI, Ravindranadh; MADHU, V. Dynamic recrystallization behavior of a biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 59, p. 146–155, 2016. a. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.12.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.025>. Acesso em: 13 set. 2016.

BOBBILI, Ravindranadh; MADHU, Vemuri. Constitutive modeling and fracture behavior of a biomedical Ti–13Nb-13Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 700, n. April, p. 82–91, 2017. DOI: 10.1016/j.msea.2017.05.113. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.113>. Acesso em: 11 nov. 2019.

BOTTINO, M. C.; COELHO, P. G.; YOSHIMOTO, M.; KÖNIG, B.; HENRIQUES, V. A. R.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Histomorphologic evaluation of Ti-13Nb-13Zr alloys processed via powder metallurgy. A study in rabbits. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 223–227, 2008. DOI: 10.1016/j.msec.2006.12.014.

BOTTINO, Marco C.; COELHO, Paulo G.; HENRIQUES, Vinicius A. R.; HIGA, Olga Z.; BRESSIANI, Ana H. A.; BRESSIANI, José C. Processing, characterization, and in vitro/in vivo evaluations of powder metallurgy processed Ti-13Nb-13Zr alloys. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, [S. l.], v. 88, n. 3, p. 689–696, 2009. DOI: 10.1002/jbm.a.31912. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/jbm.a.31912>. Acesso em: 26 abr. 2019.

BOZIC, D.; RAJKOVIC, V.; JOVANOVIC, M. T.; DIMCIC, B. Influence of retained hydride particles and microstructure on mechanical properties of PM produced Ti-6Al-4V alloy. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 54, n. 1, p. 40–45, 2011. DOI: 10.1179/174329009X409606.

BRAM, Martin; STILLER, Cornelia; BUCHKREMER, Hans Peter; STÖVER, Detlev; BAUR, Hartmut. High-Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts. **Analysis**, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 1–17, 2000. Disponível em: [https://onlinelibrary-wiley.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200004\)2:4%3C196::AID-ADEM196%3E3.0.CO;2-K](https://onlinelibrary-wiley.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:4%3C196::AID-ADEM196%3E3.0.CO;2-K). Acesso em: 12 dez. 2014.

CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Materials science and engineering: An Introduction**. 9th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2014.

CHANDRA, Satish. Natural and Synthetic Polymers. **Polymers in Concrete**, [S. l.], p. 5–25, 2020. DOI: 10.1201/9781003068211-2.

CHEN, Qizhi; THOUAS, George A. Metallic implant biomaterials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, [S. l.], v. 87, p. 1–57, 2015. DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>. Acesso em: 18 jan. 2019.

CHEN, T. et al. Revealing dehydrogenation effect and resultant densification mechanism during pressureless sintering of TiH₂ powder. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 873, 2021. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159792.

CHIARLONE, Francesco; ZANIRATO, Andrea; CAVAGNARO, Luca; ALESSIO-MAZZOLA, Mattia; FELLI, Lamberto; BURASTERO, Giorgio. Acetabular custom-made implants for severe acetabular bone defect in revision total hip arthroplasty: a systematic review of the literature. **Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery**, [S. l.], v. 140, n. 3, p. 415–424, 2020. DOI: 10.1007/s00402-020-03334-5. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00402-020-03334-5>. Acesso em: 10 jul. 2020.

COWIN, Stephen C. **Bone Mechanics Handbook**. 2nd ed. Danvers: CRC Press LLC, 2001. DOI: 10.1115/1.1579463. Disponível em: <http://appliedmechanicsreviews.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1397745>. Acesso em: 08 jan. 2019.

DAVIDSON, J. A.; MISHRA, A. K.; KOVACS, P.; POGGIE, R. A. New surface-hardened, low-modulus, corrosion-resistant ti-13nb-13zr alloy for total hip arthroplasty. **Bio-Medical Materials and Engineering**, v. 4, n. 3, p. 231–243, 1994. DOI: 10.3233/BME-1994-4310.

DAVIDSON, James A.; KOVACS, Paul; MISHRA, Ajit K. **Medical implants of biocompatible low modulus titanium alloy.**, EP0 601 804 A1, 1994.

DENG, Guangxia; ZHAO, Xushan; WANG, Shumao; LIU, Xiaopeng; LI, Zhinian; JIANG, Lijun. Characterization of Ti-based hydrogen absorbing alloys. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 29, p. 13050–13054, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.094. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.094>. Acesso em: 09 ago. 2021.

DIMIĆ, Ivana; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, Ivana; HOHENWARTER, Anton; PIPPAN, Reinhard; KOJIĆ, Vesna; BAJAT, Jelena; RAKIN, Marko. Electrochemical and biocompatibility examinations of high-pressure torsion processed titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, [S. l.], v. 106, n. 3, p. 1097–1107, 2018. DOI: 10.1002/jbm.b.33919.

DIMIĆ, Ivana; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, Ivana; VÖLKER, Bernhard; HOHENWARTER, Anton; PIPPAN, Reinhard; VELJOVIĆ, Dorde; RAKIN, Marko; BUGARSKI, Branko. Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti-13Nb-13Zr alloy processed by high pressure torsion. **Materials and Design**, [S. l.], v. 91, p. 340–347, 2016. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.11.088.

DIVANO, Stefano; CAVAGNARO, Luca; ZANIRATO, Andrea; BASSO, Marco; FELLI, Lamberto; FORMICA, Matteo. Porous metal cones: gold standard for massive bone loss in complex revision knee arthroplasty? A systematic review of current literature. **Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery**, [S. l.], v. 138, n. 6, p. 851–863, 2018. DOI: 10.1007/s00402-018-2936-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00402-018-2936-7>. Acesso em: 10 jul. 2020.

DIZLEK, M. E.; GUDEN, M.; TURKAN, U.; TASDEMIRCI, A. Processing and compression testing of Ti6Al4V foams for biomedical applications. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 44, n. 6, p. 1512–1519, 2009. DOI: 10.1007/s10853-008-3038-7.

DONG, Shucheng; MA, Guangyu; LEI, Peng; CHENG, Tuo; SAVVAKIN, Dmytro; IVASISHIN, Orest. Comparative study on the densification process of different titanium powders. **Advanced Powder Technology**, [S. l.], v. 32, n. 7, p. 2300–2310, 2021. DOI: 10.1016/j.apt.2021.05.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.05.009>. Acesso em: 09 nov. 2021.

DUNAND, David C. Processing of titanium foams. **Advanced Engineering Materials**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 369–376, 2004. DOI: 10.1002/adem.200405576.

DUPIM, Ivaldete Da Silva; MOREIRA, João M. L.; SILVA, Selma Luiza; SILVA, Cecilia Chaves Guedes E.; NUNES, Oswaldo; GOMIDE, Ricardo Gonçalves. Study on the hydrogenation of Zircaloy-4. **Journal of Nuclear Materials**, [S. l.], v. 427, n. 1–3, p. 121–125, 2012. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.04.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.04.032>. Acesso em: 02 set. 2021.

DUVAIZEM, José Hélio; FAJARDO, A. M.; BARBOSA, Luzinete Pereira; BRESSIANI, Ana Helena Almeida; TAKIISHI, Hidetoshi. Production of Ti-13Nb-13Zr Alloy by PM for Biomedical Applications Using Zirconium Oxide Grinding Bowl and Balls. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 727–728, p. 102–107, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.102.

DUVAIZEM, José Hélio; GALDINO, Gabriel Souza; BRESSIANI, Ana Helena A.; DE FARIA JR., Rubens Nunes; TAKIISHI, Hidetoshi. Effect of Hydrogenation Pressure on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Powder Metallurgy. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 660–661, p. 176–181, 2010. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.660-661.176.

DUVAIZEM, José Hélio; MENDES, N. M. F.; CASINI, J. C. S.; BRESSIANI, A. H.; TAKIISHI, H. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Powder Metallurgy. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 802, p. 457–461, 2015. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.802.457.

DZIADUSZEWSKA, Magda; ZIELIŃSKI, Andrzej. Structural and material determinants influencing the behavior of porous Ti and its alloys made by additive manufacturing techniques for biomedical applications. **Materials**, v. 14, n. 4, p. 1-48, 2021. DOI: 10.3390/ma14040712.

ESEN, Z.; BOR, Ş. Processing of titanium foams using magnesium spacer particles. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 341–344, 2007. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.11.010.

ESEN, Ziya; BOR, Şakir. Characterization of Ti–6Al–4V alloy foams synthesized by space holder technique. **Materials Science and Engineering: A**, [S. l.], v. 528, n. 7–8, p. 3200–3209, 2011. DOI: 10.1016/j.msea.2011.01.008. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311000165>. Acesso em: 12 jan. 2015.

FALCÃO, R. B.; SALLICA-LEVA, E.; BAYERLEIN, D. L.; NETO, J. B. Ferreir.; LANDGRAF, F. J. G. Obtention of nb47ti and ti13nb13zr alloys powders by hydridedehydrate process for additive manufacturing applications. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 1012 MSF, p. 343–348, 2020. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1012.343.

FANG, Zhigang Zak; PARAMORE, James D.; SUN, Pei; CHANDRAN, K. S. Rav.; ZHANG, Ying; XIA, Yang; CAO, Fei; KOOPMAN, Mark; FREE, Michael. Powder metallurgy of titanium—past, present, and future. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 63, n. 7, p. 407–459, 2018. DOI: 10.1080/09506608.2017.1366003.

FROES, F. H. **Titanium: Physical Metallurgy, Processing, and Applications**. [s.l: s.n.].
FROES, F. H.; MASHL, S. J.; MOXSON, V. S.; HEBEISEN, J. C.; DUZ, V. A. The technologies of titanium powder metallurgy. *Jom*, [S. l.], v. 56, n. 11, p. 46–48, 2004. DOI: 10.1007/s11837-004-0252-x.

FROES, F. H.; SENKOV, O. N.; QAZI, J. I. Hydrogen as a temporary alloying element in titanium alloys: Thermohydrogen processing. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 49, n. 3–4, p. 227–245, 2004. DOI: 10.1179/095066004225010550.

FROES, Francis H. (Sam). Research-based titanium powder metallurgy processes. *In*: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. b. p. 95–99. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00006-X. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00006-X>. Acesso em: 15 maio 2019.

FROES, Francis H. (Sam). A historical perspective of titanium powder metallurgy. *In*: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. c. p. 1–19. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00001-0. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00001-0>. Acesso em: 15 maio 2019.

GABRIEL, S. B.; BRUM, M. C.; CANDIOTO, K. C. G.; SANDIM, H. R. Z.; SUZUKI, P. A.; NUNES, C. A. Kinetics of thermal decomposition of niobium hydride. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 38–41, 2012. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.06.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.06.012>. Acesso em: 02 set. 2021.

GALVANI, Eduardo T.; HENRIQUES, V. A. R.; LEMOS, T. G. Improvement of Tribological Properties by Titanium Nitride Deposition in Titanium Alloys Produced by Powder Metallurgy. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 727–728, p. 480–485, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.727-728.480.

GEETHA, M.; KAMACHI MUDALI, U.; GOGIA, A. K.; ASOKAMANI, R.; RAJ, Baldev. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy. **Corrosion Science**, Oxford, v. 46, n. 4, p. 877–892, 2004. DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00186-0. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X03001860>. Acesso em: 31 mar. 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**, Londres, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004. 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**, Lausanne, v. 329, n. 1–2, p. 264–271, 2001. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01604-8. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838801016048#>. Acesso em: 31 mar. 2015.

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

GERMAN, Randall M. **Sintering theory and practice**. 1st ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1996.

GLIGOR, Ionut; SORITAU, Olga; TODEA, Milica; BERCE, Cristian; VULPOI, Adriana; MARCU, Teodora; CERNEA, Valentin; SIMON, Simion; POPA, Catalin. Porous c.p. titanium using dextrin as space holder for endosseous implants. **Particulate Science and Technology**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 357–365, 2013. DOI: 10.1080/02726351.2012.749556.

GOIA, Tamiye Simone; VIOLIN, Kalan Bastos; BRESSIANI, José Carlos; BRESSIANI, Ana Helena de Almeida. Titanium and Ti-13Nb-13Zr Alloy Porous Implants Obtained by Space-Holder Technique with Addition of Albumin. **Key Engineering Materials**, [S. l.], v. 529–530, p. 574–579, 2012. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.529-530.574.

GÖKELMA, Mertol; CELIK, Dilara; TAZEGUL, Onur; CIMENOGLU, Huseyin; FRIEDRICH, Bernd. Characteristics of Ti6Al4V powders recycled from turnings via the HDH technique. **Metals**, [S. l.], v. 8, n. 5, 2018. DOI: 10.3390/met8050336.

GURAO, N. P.; MANIVASAGAM, Geetha; GOVINDARAJ, P.; ASOKAMANI, R.; SUWAS, Satyam. Effect of texture and grain size on bio-corrosion response of ultrafine-grained titanium. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S. l.], v. 44, n. 12, p. 5602–5610, 2013. DOI: 10.1007/s11661-013-1910-9.

GUTIÉRREZ MORENO, J. J.; BÖNISCH, M.; PANAGIOTOPOULOS, N. T.; CALIN, M.; PAPAGEORGIOU, D. G.; GEBERT, A.; ECKERT, J.; EVANGELAKIS, G. A.; LEKKA, Ch E. Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 696, p. 481–489, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.231.

GUZMÁN, Jhoan et al. Comparing Spherical and Irregularly Shaped Powders in Laser Powder Bed Fusion of Nb47Ti Alloy. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S. l.], 2021. a. DOI: 10.1007/s11665-021-05916-9.

GUZMÁN, Jhoan et al. Laser powder bed fusion parameters to produce high-density Ti-53Nb alloy using irregularly shaped powder from hydride-dehydride (HDH) process. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 10, p. 1372–1381, 2021. b. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.12.084.

HALLAB, Nadim James; JACOBS, Joshua J. Orthopedic Applications. *In*: WAGNER, William R.; SAKIYAMA-ELBERT, Shelly E.; ZHANG, Guigen; YASZEMSKI, Michael (editores) **Biomaterials Science**. 4th ed. [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 1079-1118.e1. DOI: 10.1016/B978-0-12-816137-1.00070-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816137-1.00071-4>. Acesso em: 23 jul. 2020.

HE, Yuanhuai; ZHANG, Yuqin; ZHANG, Jin; JIANG, Yehua; ZHOU, Rong. Fabrication and characterization of Ti-13Nb-13Zr alloy with radial porous Ti-HA coatings for bone implants. **Materials Letters**, [S. l.], v. 209, p. 543–546, 2017. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.098. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.098>. Acesso em: 26 abr. 2019.

HENRIQUES, V. A. R.; GALVANI, E. T.; PETRONI, S. L. G.; PAULA, M. S. M.; LEMOS, T. G. Production of Ti – 13Nb – 13Zr alloy for surgical implants by powder metallurgy. [S. l.], p. 5844–5850, 2010. a. DOI: 10.1007/s10853-010-4660-8.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; CAIRO, Carlos Alberto Alves; GALVANI, Eduardo Tavares; BRESSIANI, José Carlos; TADDEI, Elisa Bueno. Porosity Control in Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Powder Metallurgy. **SAE Technical Paper Series**, [S. l.], v. 1, 2006. DOI: 10.4271/2006-01-2545.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; CAIRO, Carlos Alberto Alves; SILVA, Cosme Roberto Moreira; BRESSIANI, José Carlos. Microstructural Evolution of Ti-13Nb-13Zr Alloy during Sintering. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 498–499, p. 40–48, 2005. a. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.498-499.40. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-35248901921&partnerID=40&md5=89ee760aae70753610831b4d073f462e>. Acesso em: 10 jul. 2015.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; CAIRO, Carlos Alberto Alves; SILVA, Cosme Roberto Moreira Da; NETO, C. Moura. Developing of New Titanium Alloys by Powder Metallurgy for Aerospace Applications. **SAE Technical Paper Series**, [S. l.], v. 1, 2003. DOI: 10.4271/2003-01-3605.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; CAMPOS, Pedro Paulo De; CAIRO, Carlos Alberto Alves; BRESSIANI, José Carlos. Production of titanium alloys for advanced aerospace systems by powder metallurgy. **Materials Research**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 443–446, 2005. b. DOI: 10.1590/s1516-14392005000400015.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; GALVANI, Eduardo T.; CAIRO, Carlos Alberto Alves; TADDEI, Elisa B. Ti-13Nb-13Zr Foams for Surgical Implants. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 591–593, p. 24–29, 2008. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.591-593.24.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; LEMOS, T. G.; CAIRO, Carlos Alberto Alves; FARIA, Julia; GALVANI, Eduardo T. Titanium Nitride Deposition in Titanium Implant Alloys Produced by Powder Metallurgy. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 660–661, p. 11–16, 2010. b. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.660-661.11.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; OLIVEIRA, José Luis De; LEMOS, T. G.; DINIZ, Edevaldo Faria. Densification of titanium alloys obtained by powder metallurgy. **SAE Technical Paper Series**, [S. l.], v. 7, 2010. c. DOI: 10.4271/2010-36-0235.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; PETRONI, S. L. G.; PAULA, M. S. M.; CAIRO, Carlos Alberto Alves; GALVANI, Eduardo T. Interstitial Control in Titanium Alloys Produced by Powder Metallurgy. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 660–661, p. 3–10, 2010. d. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.660-661.3.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; SILVA, Cosme Roberto Moreira; CAIRO, Carlos Alberto Alves; GALVANI, Eduardo T. Ti-13Nb-13Zr Production for Implant Applications. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 660–661, p. 112–117, 2010. e. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.660-661.112.

HENRIQUES, Vinicius André Rodrigues; SILVA, Cosme Roberto Moreira; CAIRO, Carlos Alberto Alves; GALVANI, Eduardo T. Ti-13Nb-13Zr Production for Implant Applications. **Materials Science Forum**, [S. l.], v. 660–661, p. 112–117, 2010. f. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.112. Disponível em: <http://www.scientific.net/MSF.660-661.112>. Acesso em: 10 jul. 2015.

HOPPE, Viktoria; SZYMCZYK-ZIÓŁKOWSKA, Patrycja; RUSIŃSKA, Małgorzata; DYBAŁA, Bogdan; PORADOWSKI, Dominik; JANEK, Maciej. Assessment of mechanical, chemical, and biological properties of Ti-Nb-Zr alloy for medical applications. **Materials**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 1–18, 2021. DOI: 10.3390/ma14010126.

HSU, Hsueh Chuan; WU, Shih Ching; HSU, Shih Kuang; CHANG, Tien Yu; HO, Wen Fu. Effect of ball milling on properties of porous Ti-7.5Mo alloy for biomedical applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 582, p. 793–801, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.147. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.147>. Acesso em: 20 jan. 2019.

HSU, Hsueh Chuan; WU, Shih Ching; HSU, Shih Kuang; TSAI, Ming Shiun; CHANG, Tien Yu; HO, Wen Fu. Processing and mechanical properties of porous Ti-7.5Mo alloy. **Materials and Design**, [S. l.], v. 47, p. 21–26, 2013. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.12.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.043>. Acesso em: 13 ago. 2021.

HU, Hong Yan; ZHANG, Lei; HE, Zheng Yuan; JIANG, Ye Hua; TAN, Jun. Microstructure evolution, mechanical properties, and enhanced bioactivity of Ti-13Nb-13Zr based calcium pyrophosphate composites for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 98, n. January, p. 279–287, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.137. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.137>. Acesso em: 18 jan. 2019.

HUSSEIN, M. A.; SURYANARAYANA, C.; AL-AQEELI, N. Fabrication of nano-grained Ti-Nb-Zr biomaterials using spark plasma sintering. **Materials and Design**, [S. l.], v. 87, p. 693–700, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.08.082. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.082>. Acesso em: 04 abr. 2020.

IVANOVA, I. I.; PODREZOV, Yu N.; KRYLOVA, N. A.; DANYLENKO, V. I.; DEMIDYK, O. M.; BARABASH, V. A. Effect of Process and Structural Factors on the Mechanical Properties of Titanium Sintered from Titanium Hydrides. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, [S. l.], v. 58, n. 5–6, p. 270–277, 2019. DOI: 10.1007/s11106-019-00078-9.

IVASISHIN, Orest; MOXSON, Vladimir. Low-cost titanium hydride powder metallurgy. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. p. 117–148. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00008-3. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00008-3>. Acesso em: 15 maio 2019.

JAHR, Holger; LI, Yageng; ZHOU, Jie; ZADPOOR, Amir A.; SCHRÖDER, Kai Uwe. Additively Manufactured Absorbable Porous Metal Implants – Processing, Alloying and Corrosion Behavior. **Frontiers in Materials**, [S. l.], v. 8, n. April, p. 15–20, 2021. DOI: 10.3389/fmats.2021.628633.

JAIN, Nitin; OTTINO, Julio M.; LUEPTOW, Richard M. Regimes of segregation and mixing in combined size and density granular systems: An experimental study. **Granular Matter**, [S. l.], v. 7, n. 2–3, p. 69–81, 2005. DOI: 10.1007/s10035-005-0198-x.

KAUR, Gurbinder; KUMAR, Vishal; BAINO, Francesco; MAURO, John C.; PICKRELL, Gary; EVANS, Iain; BRETCANU, Oana. Mechanical properties of bioactive glasses, ceramics, glass-ceramics and composites: State-of-the-art review and future challenges. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 104, n. June, p. 109895, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109895. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109895>. Acesso em: 19 jun. 2021.

KELLY, Cambre N.; EVANS, Nathan T.; IRVIN, Cameron W.; CHAPMAN, Savita C.; GALL, Ken; SAFRANSKI, David L. The effect of surface topography and porosity on the tensile fatigue of 3D printed Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting. **Materials Science and Engineering: C**, [S. l.], v. 98, n. January, p. 726–736, 2019. DOI: 10.1016/J.MSEC.2019.01.024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493118321350>. Acesso em: 16 jan. 2019.

KERR, William R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V. **Metallurgical Transactions A**, [S. l.], v. 16, n. 6, p. 1077–1087, 1985. DOI: 10.1007/BF02811677.

KHODAEI, Mohammad; FATHI, Mohammadhossein; MERATIAN, Mahmood; SAVABI, Omid. The effect of porosity on the mechanical properties of porous titanium scaffolds: Comparative study on experimental and analytical values. **Materials Research Express**, [S. l.], v. 5, n. 5, p. 1–7, 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aabfa2.

KIM, Sung Won; JUNG, Hyun-Do; KANG, Min-Ho; KIM, Hyoun-Ee; KOH, Young-Hag; ESTRIN, Yuri. Fabrication of porous titanium scaffold with controlled porous structure and net-shape using magnesium as spacer. **Materials science & engineering. C, Materials for biological applications**, Lausanne, v. 33, n. 5, p. 2808–15, 2013. DOI: 10.1016/j.msec.2013.03.011. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23623100>. Acesso em: 15 jan. 2015.

KONG, Qingquan; LAI, Xin; AN, Xuguang; FENG, Wei; LU, Chao; WU, Jiang; WU, Chuan; WU, Lianci; WANG, Qingyuan. Characterization and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 23, n. January, p. 101130, 2020. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101130. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101130>. Acesso em: 27 maio 2020.

KUDIAROV, V. N.; SYRTANOV, M. S.; BORDULEV, Yu S.; BABIKHINA, M. N.; LIDER, A. M.; GUBIN, V. E.; MURASHKINA, T. L. The hydrogen sorption and desorption behavior in spherical powder of pure titanium used for additive manufacturing. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 42, n. 22, p. 15283–15289, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.248. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.248>. Acesso em: 04 abr. 2020.

KUMAR, Pramod; MAHOBIA, G. S.; MANDAL, Sumantra; SINGH, V.; CHATTOPADHYAY, Kausik. Enhanced corrosion resistance of the surface modified Ti-13Nb-13Zr alloy by ultrasonic shot peening. **Corrosion Science**, [S. l.], v. 189, n. December 2020, p. 109597, 2021. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109597. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109597>. Acesso em: 27 jul. 2021.

KUMAR, Pramod; MAHOBIA, G. S.; SINGH, V.; CHATTOPADHYAY, Kausik. Lowering of elastic modulus in the near-beta Ti-13Nb-13Zr alloy through heat treatment. **Materials Science and Technology (United Kingdom)**, [S. l.], v. 0836, 2020. DOI: 10.1080/02670836.2020.1732608.

LAKETIĆ, Slađana; RAKIN, Marko; MOMČILOVIĆ, Miloš; CIGANOVIĆ, Jovan; VELJOVIĆ, Đorđe; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, Ivana. Surface modifications of biometallic commercially pure Ti and Ti-13Nb-13Zr alloy by picosecond Nd:YAG laser. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 285–295, 2021. DOI: 10.1007/s12613-020-2061-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12613-020-2061-9>. Acesso em: 27 jul. 2021.

LAPTEV, A.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 85–92, 2004. DOI: 10.1179/003258904225015536. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/003258904225015536>. Acesso em: 17 jan. 2019.

LEE, Dong Won; LEE, Hak Sung; PARK, Ji Hwan; SHIN, Shun Myung; WANG, Jei Pil. Sintering of Titanium Hydride Powder Compaction. **Procedia Manufacturing**, [S. l.], v. 2, n. February, p. 550–557, 2015. a. DOI: 10.1016/j.promfg.2015.07.095. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2015.07.095>. Acesso em: 09 nov. 2021.

LEE, Taekyung; HEO, Yoon Uk; LEE, Chong Soo. Microstructure tailoring to enhance strength and ductility in Ti-13Nb-13Zr for biomedical applications. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 69, n. 11–12, p. 785–788, 2013. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.08.028>. Acesso em: 24 abr. 2019.

LEE, Taekyung; LEE, Sangwon; KIM, In-Su; MOON, Young Hoon; KIM, Hyoung Seop; PARK, Chan Hee. Breaking the limit of Young's modulus in low-cost Ti–Nb–Zr alloy for biomedical implant applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 828, p. 154401, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154401. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154401>. Acesso em: 27 maio 2020.

LEE, Taekyung; MATHEW, Eshaan; RAJARAMAN, Santhosh; MANIVASAGAM, Geetha; SINGH, Ashok Kumar; LEE, Chong Soo. Tribological and corrosion behaviors of warm–and hot–rolled Ti–13Nb–13Zr alloys in simulated body fluid conditions. **International Journal of Nanomedicine**, [S. l.], v. 10, p. 207–212, 2015. b. DOI: 10.2147/IJN.S79996.

LEE, Taekyung; PARK, Kyung Tae; LEE, Dong Jun; JEONG, Jiwon; OH, Sang Ho; KIM, Hyoung Seop; PARK, Chan Hee; LEE, Chong Soo. Microstructural evolution and strain-hardening behavior of multi-pass caliber-rolled Ti-13Nb-13Zr. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 648, p. 359–366, 2015. c. DOI: 10.1016/j.msea.2015.09.062. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.062>. Acesso em: 25 abr. 2019.

LEE, Woei Shyan; KAO, Chung Hao. Hot deformation behaviour and microstructural evolution of biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy in high strain rate range. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 677, p. 230–239, 2016. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.115. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.115>. Acesso em: 26 abr. 2019.

LEI, Peng-fei; HU, Ru-yin; HU, Yi-he. Bone Defects in Revision Total Knee Arthroplasty and Management. **Orthopaedic Surgery**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 15–24, 2019. DOI: 10.1111/os.12425. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/os.12425>. Acesso em: 10 jul. 2020.

LEVINE, Breft. A New Era in Porous Metals: Applications in Orthopaedics. **Advanced Engineering Materials**, [S. l.], v. 10, n. 9, p. 788–792, 2008. DOI: 10.1002/adem.200800215. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200800215>. Acesso em: 29 ago. 2016.

LEWIS, Gladius. Properties of open-cell porous metals and alloys for orthopaedic applications. **Journal of materials science. Materials in medicine**, [S. l.], v. 24, n. 10, p. 2293–325, 2013. DOI: 10.1007/s10856-013-4998-y. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10856-013-4998-y>. Acesso em: 25 ago. 2016.

LI, C. F.; ZHU, Z. G.; LIU, T. Microhardness of pore walls in porous titanium prepared with novel powder metallurgy. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 48, n. 3, p. 237–240, 2005. DOI: 10.1179/174329005X64162. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/174329005X64162>. Acesso em: 20 jan. 2019.

LI, D. S.; ZHANG, Y. P.; MA, X.; ZHANG, X. P. Space-holder engineered porous NiTi shape memory alloys with improved pore characteristics and mechanical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 474, n. 1–2, p. 1–5, 2009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.043.

LI, Hongmei; LEI, Ting; ZHAO, Jincheng; SHANG, Qinliang; LIN, Zhou. Production of Ti-13Nb-13Zr Alloy by Powder Metallurgy (P/M) via Sintering Hydrides. **Materials and Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 31, n. 6, p. 719–724, 2016. DOI: 10.1080/10426914.2014.994775. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.994775>. Acesso em: 04 abr. 2020.

LI, Yuhua; YANG, Chao; ZHAO, Haidong; QU, Shengguan; LI, Xiaoqiang; LI, Yuanyuan. New developments of ti-based alloys for biomedical applications. **Materials**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 1709–1800, 2014. DOI: 10.3390/ma7031709.

LIMA, José Maria Gonçalves de. **Relatório técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio**. Ministério De Minas E Energia; Banco Mundial, mar. 2010

LIU, Yang; WANG, Chunming; ZHANG, Yeguang; XIAO, Sufen; CHEN, Yungui. Fractal process and particle size distribution in a TiH₂ powder milling system. **Powder Technology**, [S. l.], v. 284, p. 272–278, 2015. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.06.065. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.06.065>. Acesso em: 04 abr. 2020.

LOBATO, Emílio. **Relatório técnico 20: Perfil da Zirconita**. Ministério De Minas E Energia; Banco Mundial, set. 2009.

ŁUKASZCZYK, Alicja; ZIMOWSKI, Sławomir; PAWLAK, Wojciech; DUBIEL, Beata; MOSKALEWICZ, Tomasz. Microstructure, micro-mechanical and tribocorrosion behavior of oxygen hardened Ti–13Nb–13Zr alloy. **Materials**, [S. l.], v. 14, n. 8, p. 1–15, 2021. DOI: 10.3390/ma14082088.

MA, Mingwang; LIANG, Li; WANG, Lei; WANG, Yuan; CHENG, Yanlin; TANG, Binghua; XIANG, Wei; TAN, Xiaohua. Phase transformations of titanium hydride in thermal desorption process with different heating rates. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 29, p. 8926–8934, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.083. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.083>. Acesso em: 11 ago. 2021.

MANDRINO, Djordje; PAULIN, Irena; ŠKAPIN, Srečo D. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and thermal analysis study of the TiH₂ foaming agent. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 72, p. 87–93, 2012. DOI: 10.1016/j.matchar.2012.07.005.

MARCZEWSKI, Mateusz; MIKLASZEWSKI, Andrzej; MAEDER, Xavier; JURCZYK, Mieczyslaw. Crystal structure evolution, microstructure formation, and properties of mechanically alloyed ultrafine-grained Ti-Zr-Nb alloys at $36 \leq \text{Ti} \leq 70$ (at. %). **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 3, 2020. DOI: 10.3390/ma13030587.

MAREW, Tesfa; BIRHANU, Gebremariam. Three dimensional printed nanostructure biomaterials for bone tissue engineering. **Regenerative Therapy**, [S. l.], v. 18, p. 102–111, 2021. DOI: 10.1016/j.reth.2021.05.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reth.2021.05.001>. Acesso em: 18 jun. 2021.

MAYA, A. E. Aguila.; GRANA, D. R.; HAZARABEDIAN, A.; KOKUBU, G. A.; LUPPO, M. I.; VIGNA, G. Zr-Ti-Nb porous alloys for biomedical application. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 321–329, 2012. DOI: 10.1016/j.msec.2011.10.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.035>. Acesso em: 21 jul. 2021.

MCCRACKEN, C. G.; BARBIS, D. P.; DEETER, R. C. Key characteristics of hydride - Dehydride titanium powder. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 54, n. 3, p. 180–183, 2011. DOI: 10.1179/174329011X13045076771849.

MEI, Libo; WANG, Chunming; WEI, Yuhang; XIAO, Sufen; CHEN, Yungui. Effects of hydrogen content on powder metallurgy characteristic of titanium hydrides. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 14, p. 7102–7107, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.114. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.114>. Acesso em: 04 abr. 2020.

MELLOR, Ian; GRAINGER, Lucy; RAO, Kartik; DEANE, James; CONTI, Melchiorre; DOUGHTY, Greg; VAUGHAN, Dion. Titanium powder production via the Metalysis process. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00004-6. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00004-6>. Acesso em: 15 maio 2019.

MIGAUD, Henri; COMMON, Harold; GIRARD, Julien; HUTEN, Denis; PUTMAN, Sophie. Acetabular reconstruction using porous metallic material in complex revision total hip arthroplasty: A systematic review. **Orthopaedics & Traumatology: Surgery & Research**, [S. l.], v. 105, n. 1, p. S53–S61, 2019. DOI: 10.1016/j.otsr.2018.04.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.otsr.2018.04.030>. Acesso em: 15 maio 2019.

MITKOV, M.; BOŽIĆ, D. Hydride-dehydride conversion of solid Ti6Al4V to powder form. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 37, n. 2–3, p. 53–60, 1996. DOI: 10.1016/s1044-5803(96)00061-7.

MOHAMMED, Mohsin Talib; DIWAN, Abass Ali; ALI, Osamah Ihsan. Study the formation of porous surface layer for a new biomedical titanium alloy. **Materials Research Express**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 1–10, 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aab4da.

MÜLLER, Frank A.; BOTTINO, Marco C.; MÜLLER, Lenka; HENRIQUES, Vinicius A. R.; LOHBAUER, Ulrich; BRESSIANI, Ana Helena A.; BRESSIANI, José C. In vitro apatite formation on chemically treated (P/M) Ti-13Nb-13Zr. **Dental Materials**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 50–56, 2008. DOI: 10.1016/j.dental.2007.02.005.

MUNIR, Khurram; BIESIEKIERSKI, Arne; WEN, Cuie; LI, Yuncang. Powder metallurgy in manufacturing of medical devices. *In*: WEN, Cuie (editor). WEN, Cuie (editor). **Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2020. p. 159–190. DOI: 10.1016/b978-0-08-102965-7.00005-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081029657000059>. Acesso em: 17 set. 2021.

MUNIR, Khurram; BIESIEKIERSKI, Arne; WEN, Cuie; LI, Yuncang. Introduction and overview. *In*: WEN, Cuie (editor). **Structural Biomaterials: Properties, Characteristics, and Selection**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2021. p. 1–31. DOI: 10.1016/B978-0-12-818831-6.00009-4. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818831-6.00009-4>. Acesso em: 17 set. 2021.

NAYAK, Soumyaranjan; BHUSHAN, Bharat; JAYAGANTHAN, R.; GOPINATH, P.; AGARWAL, R. D.; LAHIRI, Debrupa. Strengthening of Mg based alloy through grain refinement for orthopaedic application. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 59, p. 57–70, 2016. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.12.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.12.010>. Acesso em: 15 maio 2021.

NEIKOV, Oleg D. Porous Powders and Metallic Foams. *In*: NEIKOV, Oleg D.; NABOYCHENKO, Stanislav S.; YEFIMOV, Nikolay A. (editores). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2019. p. 323–349. DOI: 10.1016/B978-0-08-100543-9.00011-7. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00011-7>. Acesso em: 18 set. 2021.

NEIKOV, Oleg D.; GOPIENKO, Victor G. Production of Titanium and Titanium Alloy Powders. *In*: NEIKOV, Oleg D.; NABOYCHENKO, Stanislav S.; YEFIMOV, Nikolay A. (editores). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2019. a. p. 549–570. DOI: 10.1016/b978-0-08-100543-9.00018-x. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00018-X>. Acesso em: 18 set. 2021.

NEIKOV, Oleg D.; GOPIENKO, Victor G. Production of Titanium and Titanium Alloy Powders. *In*: NEIKOV, Oleg D.; NABOYCHENKO, Stanislav S.; YEFIMOV, Nikolay A. (editores). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2019. b.p. 149-162. DOI: 10.1016/b978-0-08-100543-9.00018-x. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00018-X>. Acesso em: 18 set. 2021.

NEIKOV, Oleg D.; YEFIMOV, Nikolay A. Powder Characterization and Testing. *In*: NEIKOV, Oleg D.; NABOYCHENKO, Stanislav S.; YEFIMOV, Nikolay A. (editores). **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications**. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2019. p. 3-62. DOI: 10.1016/b978-0-08-100543-9.00001-4. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00001-4>. Acesso em: 18 set. 2021.

NIESPODZIANA, Katarzyna; JURCZYK, K.; JURCZYK, M. The synthesis of titanium alloys for biomedical applications. **Reviews on Advanced Materials Science**, [S. l.], v. 18, n. 3, p. 236–240, 2008.

OH, Ik-hyun; NOMURA, Naoyuki; MASAHASHI, Naoya; HANADA, Shuji. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 49, n. 12, p. 1197–1202, 2003. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.08.018. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646203005244>. Acesso em: 12 dez. 2014.

OH, Jung Min; ROH, Ki Min; LEE, Back Kyu; SUH, Chang Youl; KIM, Wonbaek; KWON, Hanjung; LIM, Jae Won. Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation-dehydrogenation and deoxidation process. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 593, p. 61–66, 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.01.033.

OZALTIN, K.; PANIGRAHI, A.; CHROMINSKI, W.; BULUTSUZ, A. G.; KULCZYK, M.; ZEHETBAUER, M. J.; LEWANDOWSKA, M. Microstructure and Texture Evolutions of Biomedical Ti-13Nb-13Zr Alloy Processed by Hydrostatic Extrusion. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S. l.], v. 48, n. 11, p. 5747–5755, 2017. DOI: 10.1007/s11661-017-4278-4.

PARK, Chan Hee; PARK, Jin Woo; YEOM, Jong Taek; CHUN, Young Soo; LEE, Chong Soo. Enhanced mechanical compatibility of submicrocrystalline Ti-13Nb-13Zr alloy. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 527, n. 18–19, p. 4914–4919, 2010. DOI: 10.1016/j.msea.2010.04.057. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.057>. Acesso em: 29 dez. 2021.

PATHAK, Ashish; BANUMATHY, S.; SANKARASUBRAMANIAN, R.; SINGH, A. K. Orthorhombic martensitic phase in Ti-Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, [S. l.], v. 83, p. 222–228, 2014. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.10.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.035>. Acesso em: 04 abr. 2020.

PENG, Qin; YANG, Bin; FRIEDRICH, Bernd. Porous Titanium Parts Fabricated by Sintering of TiH₂ and Ti Powder Mixtures. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 228–242, 2018. DOI: 10.1007/s11665-017-3099-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-017-3099-3>. Acesso em: 09 nov. 2021.

PEREIRA, Helena Filipa; CENGIZ, Ibrahim Fatih; SILVA, Filipe Samuel; REIS, Rui Luís; OLIVEIRA, Joaquim Miguel. Scaffolds and coatings for bone regeneration. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, [S. l.], v. 31, n. 3, 2020. DOI: 10.1007/s10856-020-06364-y. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10856-020-06364-y>. Acesso em: 19 jun. 2021.

PÉREZ, Diego Alfonso Godoy; JORGE JUNIOR, Alberto Moreira; KIMINAMI, Claudio Shyinti; BOLFARINI, Claudemiro; BOTTA, Walter Jose. Ultrafine-Grained Ti-13Nb-13Zr Alloy Produced by Severe Plastic Deformation. **Materials Research**, [S. l.], v. 20, n. suppl 2, p. 404–410, 2017. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2017-0037.

PETRONI, S. L. G.; GALVANI, E. T.; CAIRO, Carlos Alberto Alves; GIROTTO, C. C.; HENRIQUES, V. A. R. Evaluation of Press-and-Sinter Processing Parameters in Titanium Hydride Powder Metallurgy. **Key Engineering Materials**, [S. l.], v. 704, p. 94–103, 2016. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.704.94.

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**, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 202–207, 2013. a. DOI: 10.1179/1743290112y.0000000046.

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**, London, v. 56, n. 3, p. 202–207, 2013. b. DOI: 10.1179/1743290112Y.0000000046. Disponível em: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/1743290112Y.0000000046>. Acesso em: 10 jul. 2015.

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.

POPOV, A. A.; ILLARIONOV, A. G.; DEMAPOV, S. L.; ELKINA, O. A. Study of phase transformations in the titanium-niobium-hydrogen system. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 22, n. 2–3, p. 195–200, 1997. DOI: 10.1016/s0360-3199(96)00145-0.

PRADO, Renata Falchete do *et al.* In vitro and in vivo biological performance of porous Ti alloys prepared by powder metallurgy. **PLOS ONE**, [S. l.], v. 13, n. 5, p. e0196169, 2018. DOI: 10.1371/journal.pone.0196169. Disponível em: <http://dx.plos.org/10.1371/journal.pone.0196169>. Acesso em: 18 jan. 2019.

PULIDO, Luis; RACHALA, Sridhar R.; CABANELA, Miguel E. Cementless acetabular revision: Past, present, and future - Revision total hip arthroplasty: The acetabular side using cementless implants. **International Orthopaedics**, [S. l.], v. 35, n. 2, p. 289–298, 2011. DOI: 10.1007/s00264-010-1198-y.

QIAN, Hu; LEI, Ting; LEI, Pengfei; HU, Yihe. Additively Manufactured Tantalum Implants for Repairing Bone Defects: A Systematic Review. **Tissue Engineering - Part B: Reviews**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 166–180, 2021. DOI: 10.1089/ten.teb.2020.0134.

QUAN, G. Z.; WANG, X.; LI, Y. L.; ZHANG, L. Analytical Descriptions of Dynamic Softening Mechanisms for Ti-13Nb-13Zr Biomedical Alloy in Single Phase and Two Phase Regions. **Archives of Metallurgy and Materials**, [S. l.], v. 62, n. 4, p. 2029–2043, 2017. a. DOI: 10.1515/amm-2017-0302.

QUAN, Guo-zheng; PU, Shi-ao; ZHAN, Zong-yang; ZOU, Zhen-yu; LIU, Ying-ying; XIA, Yu-feng. Modelling of the hot flow behaviors for Ti-13Nb-13Zr alloy by BP-ANN model and its application. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, [S. l.], v. 16, n. 10, p. 2129–2137, 2015. a. DOI: 10.1007/s12541-015-0275-y. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s12541-015-0275-y>. Acesso em: 26 abr. 2019.

QUAN, Guo zheng; PU, Shi ao; ZHAN, Zong yang; ZOU, Zhen yu; LIU, Ying ying; XIA, Yu feng. Modelling of the hot flow behaviors for Ti-13Nb-13Zr alloy by BP-ANN model and its application. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing**, [S. l.], v. 16, n. 10, p. 2129–2137, 2015. b. DOI: 10.1007/s12541-015-0275-y.

QUAN, Guo zheng; ZHANG, Le; WANG, Xuan; LI, Yong Le. Correspondence between microstructural evolution mechanisms and hot processing parameters for Ti-13Nb-13Zr biomedical alloy in comprehensive processing maps. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 698, p. 178–193, 2017. b. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.140. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.140>. Acesso em: 26 abr. 2019.

RENGANATHAN, Gunarajulu; TANNERU, Narasimhaswamy; MADURAI, Suguna Lakshmi. Orthopedical and biomedical applications of titanium and zirconium metals. In: PREETHA, Balakrishnan; SREEKALA, M S; SABU, Thomas (editores). **Fundamental Biomaterials: Metals**. 1st ed. Cambridge: Elsevier Ltd., 2018. p. 211–241. DOI: 10.1016/B978-0-08-102205-4.00010-6. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00010-6>. Acesso em: 18 nov. 2021.

ROBERTSON, I. M.; SCHAFFER, G. B. Comparison of sintering of titanium and titanium hydride powders. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 12–19, 2010. DOI: 10.1179/003258909X12450768327063.

ROBIN, A.; CARVALHO, O. A. S. Influence of pH and fluoride species on the corrosion behavior of ti-xnb-13zr alloys in ringer's solution. **Advances in Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 2013, 2013. DOI: 10.1155/2013/434975.

ROBINSON, Scott K.; PAUL, Matthew R. Debinding and sintering solutions for metals and ceramics. **Metal Powder Report**, [S. l.], v. 56, n. 6, p. 24–26, 2001. DOI: 10.1016/S0026-0657(01)80324-6.

RODRIGUEZ-CONTRERAS, Alejandra; MORUNO, Carles Mas; FERNANDEZ-FAIREN, Mariano; RUPÉREZ, Elisa; GIL, Francisco Javier; MANERO, José María. Other metallic alloys: tantalum-based materials for biomedical applications. In: WEN, Cuie (editor). **Structural Biomaterials: Properties, Characteristics, and Selection**. 1st ed. Cambridge: Elsevier, 2021. p. 229-273. DOI: 10.1016/b978-0-12-818831-6.00007-0.

RODRIGUEZ-CONTRERAS, Alejandra; PUNSET, Miquel; CALERO, José A.; GIL, Francisco Javier; RUPEREZ, Elisa; MANERO, José María. Powder metallurgy with space holder for porous titanium implants: A review. **Journal of Materials Science and Technology**, [S. l.], v. 76, p. 129–149, 2021. b. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.11.005.

RUPÉREZ, E.; MANERO, J. M.; RICCARDI, K.; LI, Yuping; APARICIO, C.; GIL, F. J. Development of tantalum scaffold for orthopedic applications produced by space-holder method. **Materials and Design**, [S. l.], v. 83, p. 112–119, 2015. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.067.

RYAN, Garrett; PANDIT, Abhay; APATSIDIS, Dimitrios Panagiotis. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, Surrey, v. 27, n. 13, p. 2651–2670, 2006. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.12.002. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205011610>. Acesso em: 4 set. 2014.

SATHISH, S.; GEETHA, M.; PANDEY, N. D.; RICHARD, C.; ASOKAMANI, R. Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 376–382, 2010. DOI: 10.1016/j.msec.2009.12.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2009.12.004>. Acesso em: 26 dez. 2021.

SENRA, Mônica Rufino; VIEIRA MARQUES, Maria de Fátima. Synthetic polymeric materials for bone replacement. **Journal of Composites Science**, [S. l.], v. 4, n. 4, 2020. DOI: 10.3390/jcs4040191.

SERAMAK, T.; SERBIŃSKI, W.; ZIELIŃSKI, A. Porous Biomaterial for Orthopaedic Implants Based on Titanium Alloy. **Advances in Materials Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 1, 2011. DOI: 10.2478/v10077-011-0003-y. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/adms.2011.11.issue-1/v10077-011-0003-y/v10077-011-0003-y.xml>. Acesso em: 26 abr. 2019.

SHAFAGHI, Romina; RODRIGUEZ, Omar; SCHEMITSCH, Emil H.; ZALZAL, Paul; WALDMAN, Stephen D.; PAPINI, Marcello; TOWLER, Mark R. A review of materials for managing bone loss in revision total knee arthroplasty. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 104, n. July, p. 109941, 2019. DOI: 10.1016/j.msec.2019.109941. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109941>. Acesso em: 19 jun. 2021.

SHARMA, M.; GUPTA, G. K.; MODI, O. P.; PRASAD, B. K. PM processed titanium foam: influence of morphology and content of space holder on microstructure and mechanical properties. **Powder Metallurgy**, [S. l.], v. 56, n. 1, p. 55–60, 2013. DOI: 10.1179/1743290112Y.0000000036. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743290112Y.0000000036>. Acesso em: 16 jan. 2019.

SHEN, Chia Chieh; WU, Kwen Chou. Pressure-composition isotherm curves of a Ti-H system above the eutectoid temperature. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 113, p. 150–153, 2016. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.10.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.024>. Acesso em: 11 ago. 2021.

SILVA, Cristina Socorro da. **Balanco Mineral Brasileiro - 2001 (Nióbio) Departamento Nacional de Produção Mineral**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niobio/view>. Acesso em: 10 out. 2021.

SINGH, R.; LEE, P. D.; DASHWOOD, R. J.; LINDLEY, T. C. Titanium foams for biomedical applications: a review. **Materials Technology**, [S. l.], v. 25, n. 3–4, p. 127–136, 2010. DOI: 10.1179/175355510X12744412709403. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/175355510X12744412709403>. Acesso em: 13 maio 2019.

SINGH, Shweta; BHATNAGAR, Naresh. A survey of fabrication and application of metallic foams (1925–2017). **Journal of Porous Materials**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 537–554, 2018. DOI: 10.1007/s10934-017-0467-1.

SPEIRS, M.; VAN HUMBEECK, J.; SCHROOTEN, J.; LUYTEN, J.; KRUTH, J. P. The effect of pore geometry on the mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr scaffolds. *In: PROCEDIA CIRP 2013, Anais [...].* : Elsevier, 2013. p. 79–82. DOI: 10.1016/j.procir.2013.01.016. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2212827113000176>. Acesso em: 13 jun. 2016.

SUKUMAR, Vignesh Raja; GOLLA, Brahma Raju; SHAIK, Mahammad Ali; YADAV, Ankit; DONGARI TARAKA, Sarath Chandra; KHAPLE, Shivkumar. Modeling and Characterization of Porous Tantalum Scaffolds. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, [S. l.], v. 72, n. 4, p. 935–949, 2019. DOI: 10.1007/s12666-018-01556-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12666-018-01556-1>. Acesso em: 20 dez. 2021.

SURESH, K. S.; GEETHA, M.; RICHARD, C.; LANDOULSI, J.; RAMASAWMY, H.; SUWAS, S.; ASOKAMANI, R. Effect of equal channel angular extrusion on wear and corrosion behavior of the orthopedic Ti-13Nb-13Zr alloy in simulated body fluid. **Materials Science and Engineering C**, [S. l.], v. 32, n. 4, p. 763–771, 2012. DOI: 10.1016/j.msec.2012.01.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2012.01.022>. Acesso em: 04 abr. 2020.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, Londres, v.46, n. 1-2, p. 1-184, 2001. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642599000109>. Acesso em: 12 dez. 2014.

TANG, Guoke; LIU, Zhiqin; LIU, Yi; YU, Jiangming; WANG, Xing; TAN, Zhihong; YE, Xiaojian. Recent Trends in the Development of Bone Regenerative Biomaterials. **Frontiers in Cell and Developmental Biology**, [S. l.], v. 9, n. May, p. 1–18, 2021. DOI: 10.3389/fcell.2021.665813.

TANG, P.; PURI, V. M. Methods for minimizing segregation: A review. **Particulate Science and Technology**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 321–337, 2004. DOI: 10.1080/02726350490501420.

TANZI, Maria Cristina; FARÈ, Silvia; CANDIANI, Gabriele. Biomaterials and Applications. *In*: TANZI, Maria Cristina; FARÈ, Silvia; CANDIANI, Gabriele. **Foundations of Biomaterials Engineering**. [s.l.] : Elsevier, 2019. v. 506p. 199–287. DOI: 10.1016/B978-0-08-101034-1.00004-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010341000049>. Acesso em: 18 set. 2021.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. London: Dorwyn Ltd., 1993.

TORRES, Y.; PAVÓN, J. J.; RODRÍGUEZ, J. A. Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder. **Journal of Materials Processing Technology**, [S. l.], v. 212, n. 5, p. 1061–1069, 2012. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2011.12.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.12.015>. Acesso em: 18 jan. 2019.

UPADHYAYA, Anish; UPADHYAYA, G. S. **Powder metallurgy: science, technology and materials**. 1st ed. Himayatnagar: Universities Press (India) Private Limited, 2011.

URBAŃCZYK, Ewelina; KRZĄKAŁA, Agnieszka; KAZEK-KĘSIK, Alicja; MICHALSKA, Joanna; STOLARCZYK, Agnieszka; DERCZ, Grzegorz; SIMKA, Wojciech. Electrochemical modification of Ti–13Nb–13Zr alloy surface in phosphate based solutions. **Surface and Coatings Technology**, [S. l.], v. 291, p. 79–88, 2016. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.025. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897216300871>. Acesso em: 15 set. 2016.

VAN VUUREN, David S. Direct titanium powder production by metallothermic processes. *In*: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. v. 2p. 69–93. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00005-8. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00005-8>. Acesso em: 15 maio 2019.

WANG, Chunming; ZHANG, Yanan; XIAO, Sufen; CHEN, Yungui. Sintering densification of titanium hydride powders. **Materials and Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 32, n. 5, p. 517–522, 2017. DOI: 10.1080/10426914.2016.1244833. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2016.1244833>. Acesso em: 04 abr. 2020.

WANG, Chunming; ZHANG, Yeguang; WEI, Yuhang; MEI, Libo; XIAO, Sufen; CHEN, Yungui. XPS study of the deoxidization behavior of hydrogen in TiH₂ powders. **Powder Technology**, [S. l.], v. 302, p. 423–425, 2016. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.09.005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.005>. Acesso em: 04 abr. 2020.

WANG, Kun; KONG, Xiangcheng; DU, Junlin; LI, Chonghe; LI, Zhilin; WU, Zhu. Thermodynamic description of the Ti-H system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 317–323, 2010. DOI: 10.1016/j.calphad.2010.07.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.001>. Acesso em: 11 ago. 2021.

WANG, Niyou; THAMEEM DHEEN, S.; FUH, Jerry Ying Hsi; SENTHIL KUMAR, A. A review of multi-functional ceramic nanoparticles in 3D printed bone tissue engineering. **Bioprinting**, [S. l.], v. 23, n. April, p. e00146, 2021. DOI: 10.1016/j.bprint.2021.e00146. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2021.e00146>. Acesso em: 19 jun. 2021.

WANG, Xiaojian; LI, Yuncang; XIONG, Jianyu; HODGSON, Peter D.; WEN, Cui'e. Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications. **Acta biomaterialia**, [S. l.], v. 5, n. 9, p. 3616–24, 2009. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.06.002. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19505597>. Acesso em: 9 jan. 2015.

WEBER, Markus; RENKAWITZ, Tobias; VOELLNER, Florian; CRAIOVAN, Benjamin; GREIMEL, Felix; WORLICEK, Michael; GRIFKA, Joachim; BENDITZ, Achim. Revision Surgery in Total Joint Replacement Is Cost-Intensive. **BioMed Research International**, [S. l.], v. 2018, 2018. DOI: 10.1155/2018/8987104.

WEN, C.; MABUCHI, M.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 45, n. 10, p. 1147–1153, 2001. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)01132-0. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646201011320>. Acesso em: 06 dez. 2018.

WILSON, J. Metallic biomaterials. In: PREETHA, Balakrishnan; SREEKALA, M S; SABU, Thomas (editores). **Fundamental Biomaterials: Metals**. 1st ed. Cambridge: Elsevier Ltd., 2018. p. 1–33. DOI: 10.1016/B978-0-08-102205-4.00001-5. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102205-4.00001-5>. Acesso em: 06 dez. 2018.

WITHERS, James C. Production of titanium powder by an electrolytic method and compaction of the powder. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. p. 33–49. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00003-4. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00003-4>. Acesso em: 15 maio 2019.

XIANG, Changshu; ZHANG, Yan; LI, Zengfeng; ZHANG, Hanliang; HUANG, Yuanping; TANG, Huiping. Preparation and compressive behavior of porous titanium prepared by space holder sintering process. **Procedia Engineering**, [S. l.], v. 27, n. 2011, p. 768–774, 2012. DOI: 10.1016/j.proeng.2011.12.518.

YOLTON, C. F.; FROES, Francis H. (Sam). Conventional titanium powder production. In: QIAN, Ma; FROES, Francis H. (Sam) (editors). **Titanium Powder Metallurgy**. 1st ed. Waltham: Elsevier Inc., 2015. p. 21–32. DOI: 10.1016/B978-0-12-800054-0.00002-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0/00002-2>. Acesso em: 15 maio 2019.

YU, Xiaohua; TANG, Xiaoyan; GOHIL, Shalini V.; LAURENCIN, Cato T. Biomaterials for Bone Regenerative Engineering. **Advanced healthcare materials**, [S. l.], v. 4, n. 9, p. 1268–85, 2015. DOI: 10.1002/adhm.201400760. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/adhm.201400760>. Acesso em: 23 mar. 2018.

ZANDER, D.; OLSON, D. L.; ELIEZER, D. Mutual effects of hydrogenation and deformation in Ti-Nb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, [S. l.], v. 34 A, n. 10, p. 2199–2206, 2003. DOI: 10.1007/s11661-003-0283-x.

ZHANG, Lai Chang; CHEN, Liang Yu. A Review on Biomedical Titanium Alloys: Recent Progress and Prospect. **Advanced Engineering Materials**, [S. l.], v. 21, n. 4, p. 1–29, 2019. DOI: 10.1002/adem.201801215.

ZHANG, Yanan; GUO, Xing; CHEN, Yungui; LI, Qiangguo. Effect of compaction pressure on the densification, microstructure, and mechanical properties of Ti-1Al-8V-5Fe alloy based on TiH₂ and HDH-Ti powders. **Micro and Nano Letters**, [S. l.], v. 14, n. 8, p. 906–910, 2019. DOI: 10.1049/mnl.2018.5736.

ZHANG, Yeguang; WANG, Chunming; LIU, Yang; LIU, Shaopeng; XIAO, Sufen; CHEN, Yungui. Surface characterizations of TiH₂ powders before and after dehydrogenation. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 410, p. 177–185, 2017. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.077. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.077>. Acesso em: 04 abr. 2020.

ZHANG, Yuelan; LIU, Huashan; JIN, Zhanpeng. Thermodynamic Assessment of the Nb-Ti System. **Calphad**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 305–317, 2001.

ZHAO, Biao; GAIN, Asit Kumar; DING, Wenfeng; ZHANG, Liangchi; LI, Xianying; FU, Yucan. A review on metallic porous materials: pore formation, mechanical properties, and their applications. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S. l.], v. 95, n. 5–8, p. 2641–2659, 2018. DOI: 10.1007/s00170-017-1415-6.

ZHAO, Xingke; SUN, Hongbo; LAN, Lan; HUANG, Jihua; ZHANG, Hua; WANG, Yu. Pore structures of high-porosity NiTi alloys made from elemental powders with NaCl temporary space-holders. **Materials Letters**, [S. l.], v. 63, n. 28, p. 2402–2404, 2009. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.07.069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2009.07.069>. Acesso em: 20 jan. 2019.

ZHOU, Li; LIU, Hui Jie. Effect of hydrogenation on microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy. **Advanced Materials Research**, [S. l.], v. 750–752, p. 596–602, 2013. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.596.

ZHOU, Libo; YUAN, Tiechui; LI, Ruidi; TANG, Jianzhong; WANG, Guohua; GUO, Kaixuan; YUAN, Jiwei. Densification, microstructure evolution and fatigue behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy processed by selective laser melting. **Powder Technology**, [S. l.], v. 342, p. 11–23, 2019. a. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.09.073. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.09.073>. Acesso em: 18 jan. 2019.

ZHOU, Libo; YUAN, Tiechui; LI, Ruidi; TANG, Jianzhong; WANG, Minbo; LI, Lanbo; CHEN, Chao. Microstructure and mechanical performance tailoring of Ti-13Nb-13Zr alloy fabricated by selective laser melting after post heat treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 775, p. 1164–1176, 2019. b. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.10.030. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.030>. Acesso em: 18 jan. 2019.

ZHOU, Libo; YUAN, Tiechui; LI, Ruidi; TANG, Jianzhong; WANG, Minbo; MEI, Fangsheng. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted biomaterial Ti-13Nb-13Zr compared to hot-forging. **Materials Science and Engineering A**, [S. l.], v. 725, n. October 2017, p. 329–340, 2018. a. DOI: 10.1016/j.msea.2018.04.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.001>. Acesso em: 18 jan. 2019.

ZHOU, Libo; YUAN, Tiechui; LI, Ruidi; TANG, Jianzhong; WANG, Minbo; MEI, Fangsheng. Anisotropic mechanical behavior of biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy manufactured by selective laser melting. **Journal of Alloys and Compounds**, [S. l.], v. 762, p. 289–300, 2018. b. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.05.179. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.179>. Acesso em: 26 abr. 2019.

ZHOU, Libo; YUAN, Tiechui; TANG, Jianzhong; LI, Lanbo; MEI, Fangsheng; LI, Ruidi. Texture evolution, phase transformation and mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr. **Materials Characterization**, [S. l.], v. 145, n. August, p. 185–195, 2018. c. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.08.053. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.08.053>. Acesso em: 26 abr. 2019.

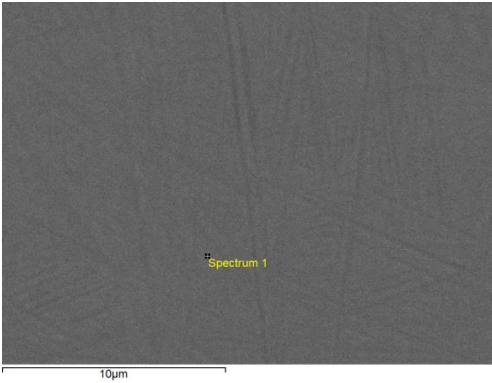
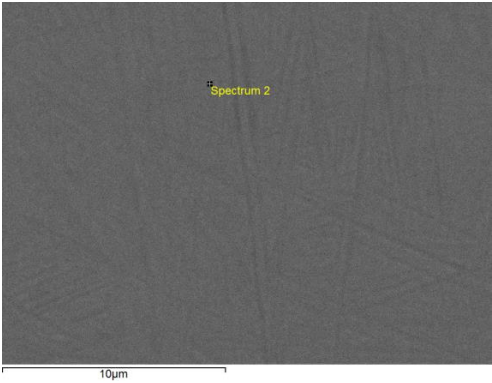

Apêndice A – Descrição do cálculo de tamanho de partícula

Para o cálculo de tamanho de partícula carregou-se as imagens no programa ImageJ, ampliou-se as mesmas na região da escala com apoio do comando “*magnifying glass*”, e utilizando-se o comando “*straight*” desenhou-se uma linha sobre a barra de escala. Na aba “*Analyze*” selecionou-se “*Set Scale*”, abrindo-se uma janela onde em “*known distance*” inseriu-se a distância conhecida na barra de escala em μm , unidade escolhida também em “*Unit of length*”, selecionou-se também “*Global*” e clicou-se em “*Ok*”.

Após o ajuste da unidade de medida, duplicou-se a imagem, removeu-se as informações e barra de escalas da imagem de forma a ficarem só as partículas de pó, transformou-se a imagem em 8 bit indo na aba “*Image*” selecionando-se “*Type*” e “*8-bit*”, e nesta mesma aba em “*Adjust*” selecionou-se “*threshold*” e ajustou-se este para que as partículas ficassem pintadas de vermelho, e clicou-se em “*apply*” de forma que o fundo ficou branco e as partículas pretas. Como após este comando os aglomerados de partículas ficaram parecendo uma única partícula, decidiu-se na aba “*process*” selecionar-se “*binary*” e “*watershed*” o qual aplicou-se um tratamento na imagem para dividir as partículas.

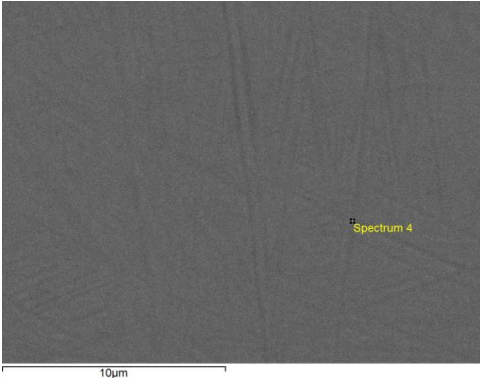
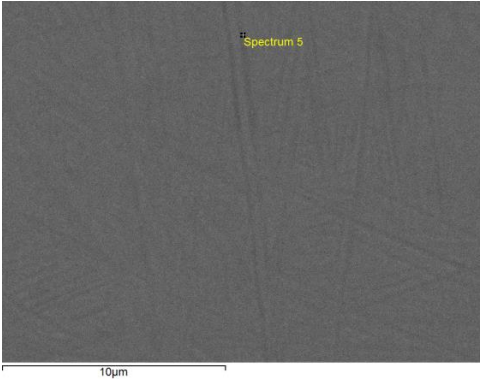
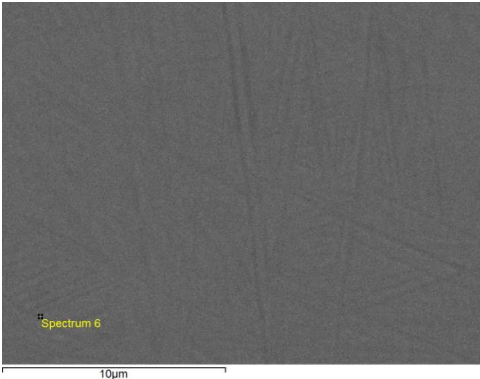
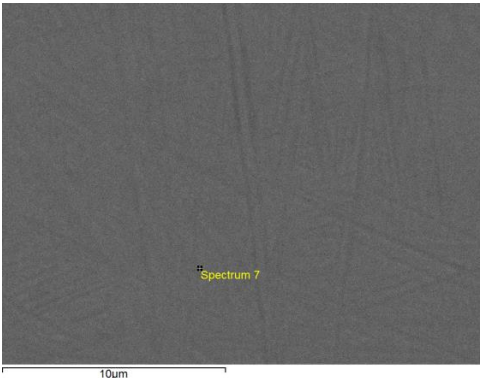
Apêndice B – Resultados da análise de EDS da amostra bruta de Fusão

Tabela 12 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 9 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra bruta de fusão da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Espectro	Ti	Zr	Nb
1		(%p) 73,215 (%at) 84,004	13,798 8,313	12,987 7,682
2		(%p) 73,024 (%at) 83,873	13,967 8,424	13,009 7,703
3		(%p) 73,708 (%at) 84,34	13,681 8,22	12,611 7,44

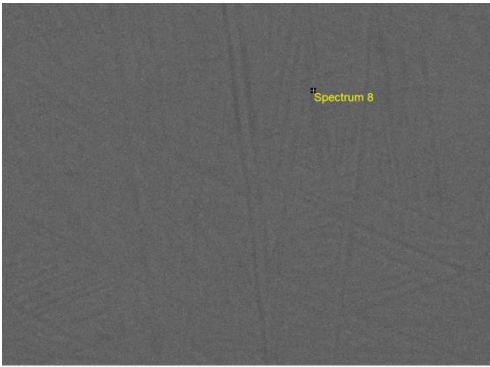
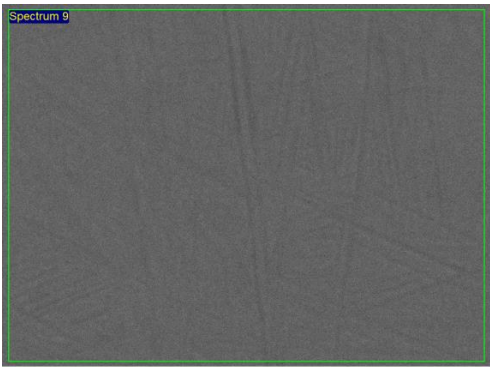
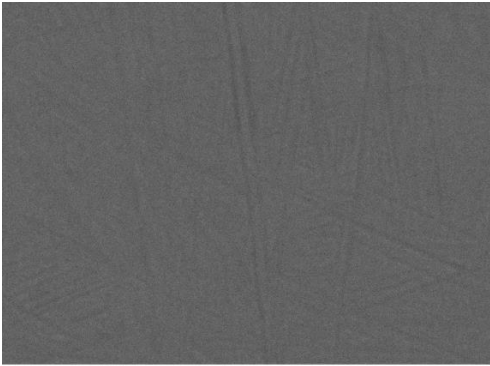
Continua

Continuação

Espectro		Ti	Zr	Nb	
4		(%p)	73,509	14,379	12,111
		(%at)	84,199	8,649	7,152
5		(%p)	72,352	14,397	13,251
		(%at)	83,409	8,715	7,876
6		(%p)	72,312	13,891	13,797
		(%at)	83,386	8,411	8,203
7		(%p)	73,436	13,669	12,896
		(%at)	84,155	8,225	7,619

Continua

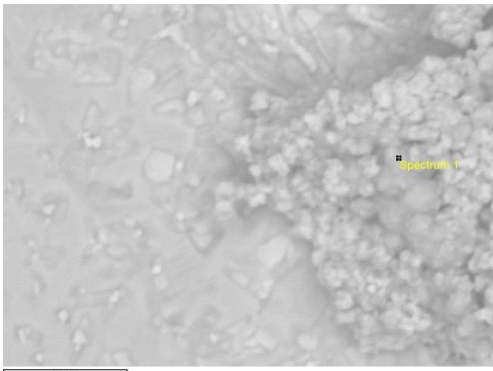
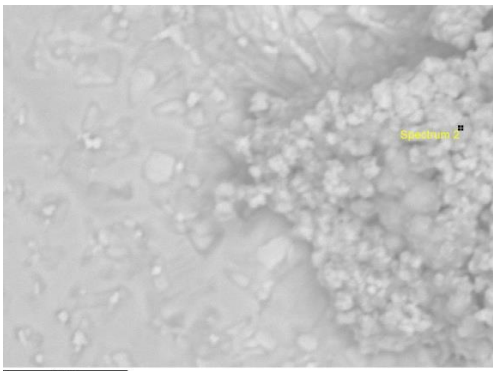
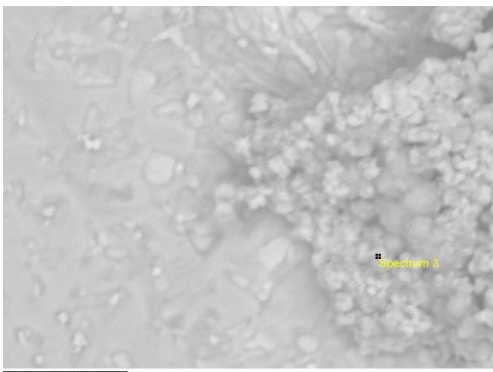
Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb
8		(%p) 73,624 (%at) 84,279	14,12 8,487	12,256 7,234
9		(%p) 72,357 (%at) 83,412	14,376 8,702	13,267 7,885
Mapeamento		(%p) 73,196 (%at) 83,99	13,937 8,398	12,867 7,612
	Média das 8 análises por ponto	(%p) 73,148	13,988	12,865
	Média das duas análises por área	(%p) 72,777	14,157	13,067
	Média de todas análises realizadas	(%p) 73,073	14,022	12,905
	Composição da liga Ti-13Nb-13Zr segundo a norma ASTM F1713 – 08	(%p) Balanço	12.5 a 14.0	12.5 a 14.0
	Tolerância segundo a norma ASTM F1713 – 08		(±0,4)	(±0,3)

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra bruta de fusão, obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 9000x e detector de EDS. Os resultados foram normalizados.

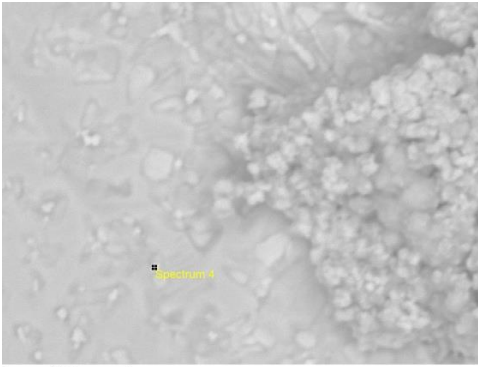
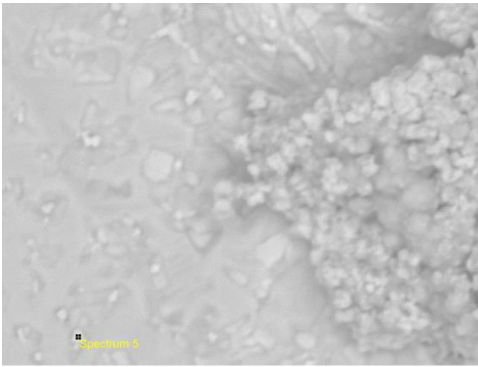
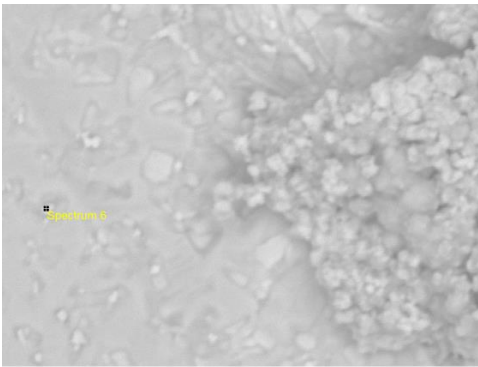
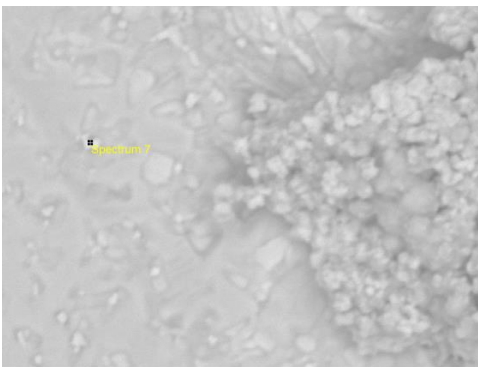
Apêndice C – Resultados da análise de EDS da amostra de cavacos da 3ª hidrogenação oxidados e não oxidados

Tabela 13 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 13 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de cavaco da 3ª hidrogenação não oxidados da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Espectro	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
1		59,121	2,774	5,647	32,457	
2		48,706			51,294	
3		42,996			57,004	

Continua

Continuação

Espectro	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
4	62,684			25,312	12,004
					
5	70,414			13,963	15,623
					
6	71,079			13,482	15,439
					
7	70,485			14,484	15,031
					

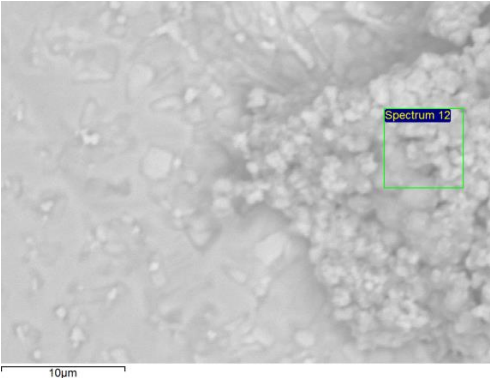
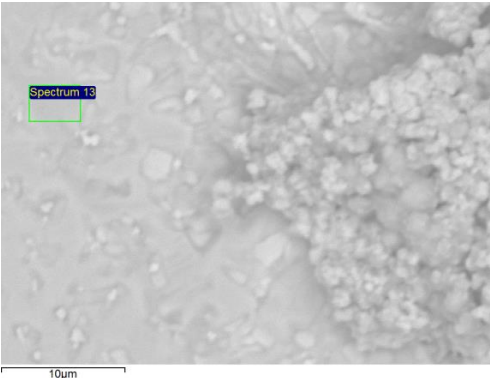
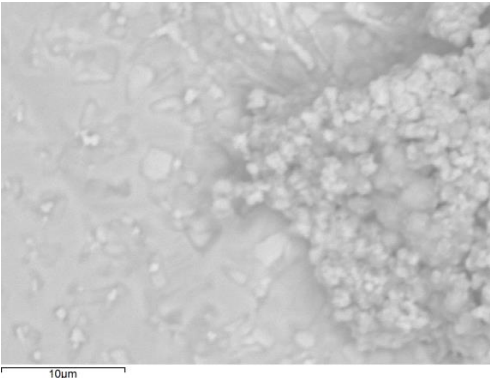
Continua

Continuação

Espectro	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
8	72,402			12,817	14,781
9	71,742			13,071	15,187
10	71,069			14,526	14,406
11	71,467			13,423	15,111

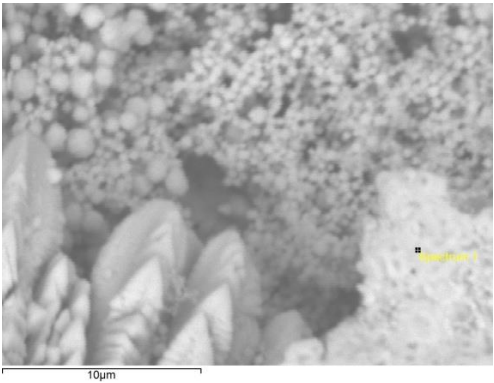
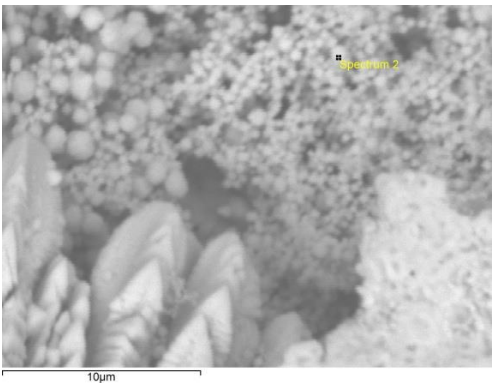
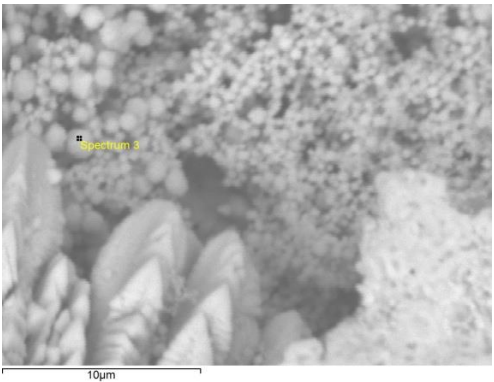

Continua

Conclusão

	Espectro	Ti	Cr	Fe	Zr	Nb
12		53,214			46,786	
13		70,866			14,097	15,037
Mapeamento		68,598			17,376	14,025
	Média dos espectros 1, 2, 3 e 12	51,009			46,885	
	Média dos espectros 9, 10, 11 e 13	71,286			13,779	14,935
	Composição da liga Ti-13Nb-13Zr segundo a norma ASTM F1713 – 08				12.5 – 14.0	12.5 – 14.0
	Tolerância segundo a norma ASTM F1713 – 08				(±0,4)	0.30

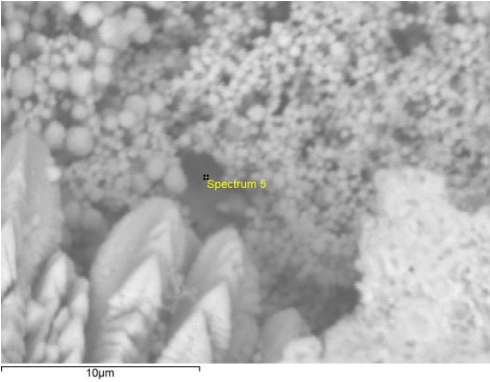
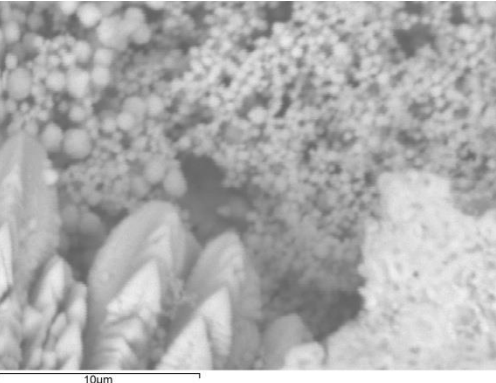

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de cavaco da 3ª hidrogenação não oxidado, obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 5000x e detector de EDS. Valores normalizados e apresentados em %p.

Tabela 14 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 5, 7, e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de cavaco da 3ª hidrogenação oxidados da liga Ti-13Nb-13Zr.

	Espectro	Ti	Zr	Nb
1*		(%p) (%at)	100,0 100,0	
2		(%p) (%at)	32,382 47,699	67,618 52,301
3		(%p) (%at)	33,279 48,715	66,721 51,285
4*		(%p) (%at)	9,991 17,450	90,009 82,550

Continua

Conclusão

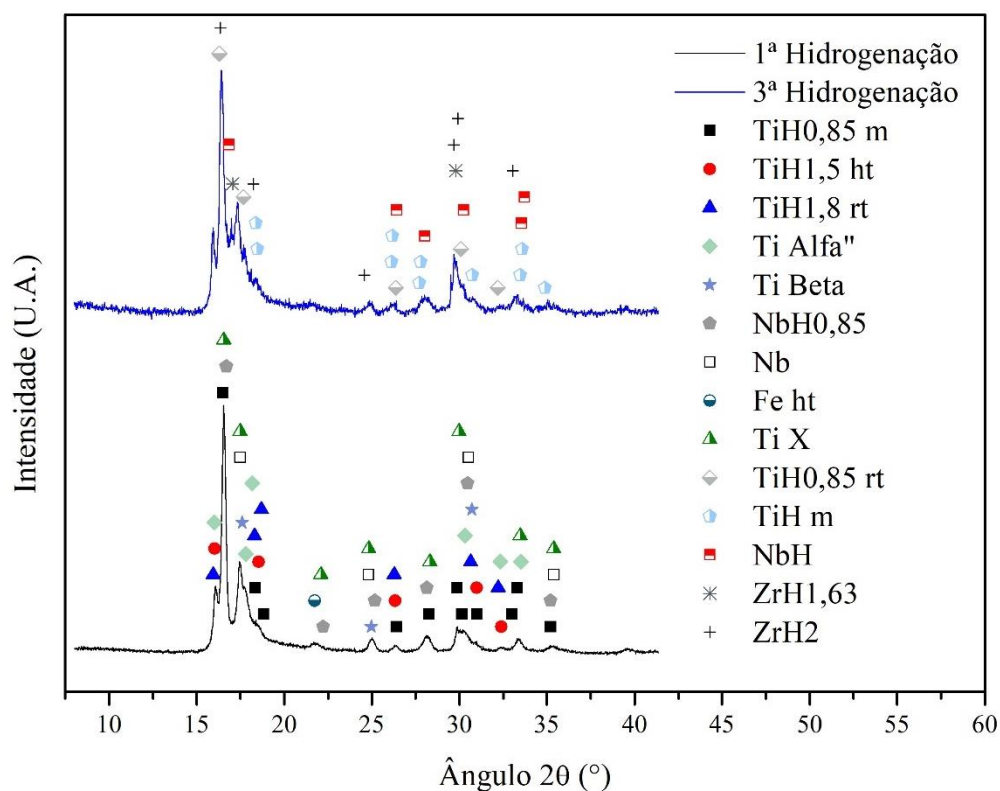
	Espectro	Ti	Zr	Nb
5		(%p) 36,640 (%at) 52,410	63,360 47,590	
Mapea Mento*		(%p) 6,108 (%at) 11,029	90,336 85,660	3,557 3,311
7		(%p) 38,063 (%at) 53,924	61,937 46,076	

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de cavaco da 3ª hidrogenação oxidado, obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 10.000x e detector de EDS. Os pontos indicados com * são pontos em que se detectou a presença de oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência sofrido por este elemento e consequente ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se remove-lo do cálculo. Todos os resultados foram normalizados.

Apêndice D – Resultados das 1ª e 3ª hidrogenações

Na Figura 54 estão apresentados os resultados das análises de difração de raios X das amostras de pó, obtidas da moagem de cavacos hidrogenados nas 1ª e 3ª hidrogenações. Os difratogramas experimentais estão representados na Figura 54 pelas curvas sólidas em preto e azul, referentes a amostra de pó obtida da moagem de cavacos da 1ª e 3ª hidrogenações, respectivamente. Os demais símbolos representam as posições dos picos, obtidos com apoio do programa *Pearson's Crystal Data*, dos elementos que coincidiram com as posições dos picos experimentais em cada difratograma. Os dados das fases metaestáveis Ti α' e Ti α'' foram obtidos trabalhos de Geetha *et al.* (2001), Gutiérrez Moreno *et al.* (2017), e Pathak *et al.* (2014), e da fase Ti X do trabalho de Popov *et al.* (1997) A identificação dos picos dos difratogramas experimentais foi realizada seguindo-se a mesma metodologia para gerar-se a Figura 24.

Figura 54 – Difratogramas das amostras de pós da liga Ti-13Nb-13Zr, hidrogenada nas 1ª e 3ª hidrogenações, e moídas.



Fonte: Próprio Autor. Na figura acima estão apresentados os difratogramas das amostras hidrogenadas e moídas na 1ª e 3ª hidrogenações representadas pelas curvas em preto e azul, respectivamente. Foram adicionados na forma de símbolos as fases as quais apresentaram picos coincidentes com os picos experimentais.

Observando-se a curva preta da Figura 54 é possível verificar que no pó da liga Ti-13Nb-13Zr, resultante da 1ª hidrogenação seguida de moagem, estão presentes as estruturas: $\text{TiH}_{0,85}$ m; $\text{TiH}_{1,5}$ ht; $\text{TiH}_{1,8}$ rt; $\text{Ti } \alpha''$; $\text{Ti } \beta$; Ti X ; $\text{NbH}_{0,85}$; Nb; e Fe ht. A hidrogenação foi realizada à temperatura de 950°C, acima da temperatura de transição da fase α para a fase β da liga Ti-13Nb-13Zr, na qual o hidrogênio apresenta maior difusividade, o que se esperava que facilitaria o processo de hidrogenação e formação da fase δ . Segundo o estudo de Popov *et al.*, (1997) para ligas com até 9,6 %a de Nb a quantidade de TiH_2 que pode ser formada é considerável para o sistema Ti-Nb-H, e então com 8%a (correspondente a 13%p) de Nb e inserção de hidrogênio pode-se esperar a presença das fases TiH_2 ($\text{Ti } \delta$), $\text{Ti } \alpha''$, $\text{Ti } \beta$, e Ti X , dependendo da taxa de resfriamento utilizada e quantidade de hidrogênio inserida. No resfriamento no equilíbrio parte da fase $\text{Ti } \beta$ se decompõe em $\text{Ti } \alpha$, e caso a quantidade de hidrogênio exceda o limite de solubilidade em ambas as fases, segundo Zhou e Liu (2013) a fase $\text{Ti } \delta$ se precipita nos contornos de grão crescendo para o interior do grão, que teve seu limite de solubilização de hidrogênio excedido. No resfriamento rápido, dependendo da taxa de resfriamento e da quantidade de hidrogênio inserido, a fase $\text{Ti } \beta$ pode ficar retida ou se decompor nas fases $\text{Ti } \alpha''$, Ti X , e $\text{Ti } \delta$ (se o limite de solubilidade do hidrogênio for excedido) inclusive devido à falta de tempo para que o hidrogênio se difunda para as outras fases durante o resfriamento.

Porém verifica-se na curva preta da Figura 54 a presença das estruturas $\text{TiH}_{0,85}$ m, $\text{TiH}_{1,5}$ ht, e $\text{TiH}_{1,8}$ rt, logo sugerindo-se que não se inseriu quantidade de hidrogênio suficiente para formar TiH_2 , apesar das estruturas próximas a esta composição serem consideradas fase δ . Por ter-se realizado a têmpera, a presença das estruturas $\text{Ti } \alpha''$ e $\text{Ti } \beta$ na curva preta da Figura 54 também eram esperadas segundo Froes; Senkov; Qazi (2004) e Popov *et al.* (1997), pois o hidrogênio é um elemento β estabilizador favorecendo a formação da fase β metaestável após têmpera, e ele reduz a temperatura crítica de formação martensítica, portanto favorecendo a formação da fase martensítica ortorrômbica α'' preferencialmente à fase martensítica hexagonal α' , e precipitação da fase $\text{Ti } \delta$. Ainda é importante destacar que a presença de Nb na liga também favorece a formação da fase martensítica α'' e da fase β .

A presença da estrutura de $\text{NbH}_{0,85}$ na curva preta da Figura 54 indica que nos cavaços hidrogenados ainda havia Nb não reagido após a fusão e tratamento térmico de solubilização realizados. Segundo POPOV *et al.* (1997) o aumento da quantidade de Nb tende a estabilizar a fase TiH e não a fase TiH_2 , o que reduz a quantidade de hidrogênio necessária para estabilização da fase Ti X . Assim como neste pó teve a presença de Nb não reagido, é provável que haja partículas que contenham regiões ricas em Nb, e que nas suas vizinhanças

acabou precipitando a fase Ti X, além de ter favorecido a formação da fase $\text{TiH}_{0,85}$ m que apresentou picos mais intensos no difratograma. Da mesma forma o Nb não reagido pode ter hidrogenado parcialmente gerando a fase $\text{NbH}_{0,85}$.

A presença de picos de Nb na curva preta da Figura 54 indica, indica que houve introdução de contaminação das esferas de moagem que eram de Nb. Como este pó tem mais presença de $\text{TiH}_{0,85}$ m, isso significa que absorveu menos hidrogênio se tornando mais dúctil do que se apenas apresentasse a estrutura Ti δ (TiH_2), e desse modo tem maior tendência de gerar desgaste do meio de moagem por ser mais abrasivo.

A presença da estrutura Fe ht na curva preta da Figura 54 indica que ocorre, pois o reator era feito de aço inoxidável, o qual também hidrogenou e soltou pó após o resfriamento, que se misturou com os cavacos de Ti hidrogenados. Tentou-se separar com um ímã os cavacos do pó de Fe formados a partir do reator, porém a presença da estrutura Fe ht mostra que essa separação pode não ter sido suficiente.

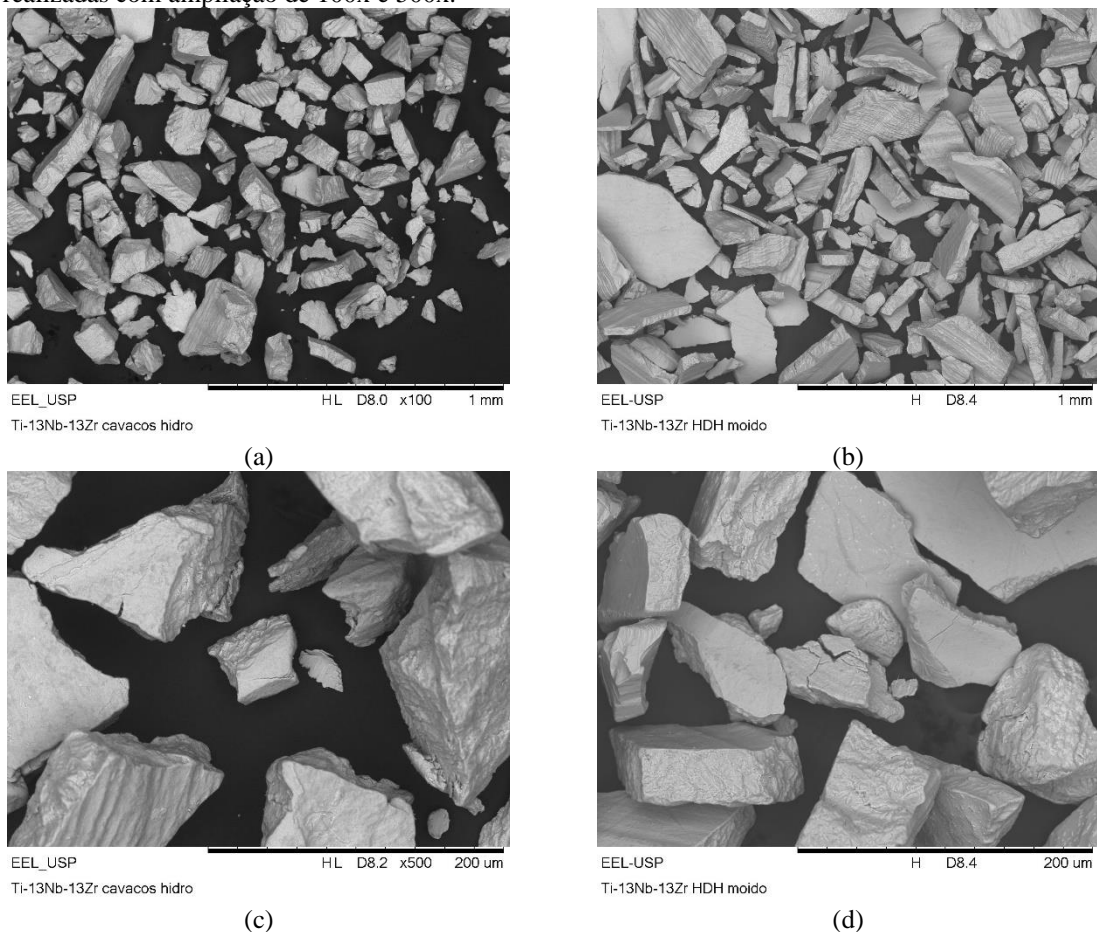
Como na 2ª hidrogenação ainda houve formação de estruturas fora da estequiometria TiH_2 , nas terceira e quarta hidrogenações decidiu-se verificar se o tempo ou a temperatura teriam maior impacto na inserção de hidrogênio. Assim na 3ª hidrogenação aumentou-se o tempo de hidrogenação para 7h30 min e reduziu-se a pressão para $3,1 \text{ kgf/cm}^2$, como pode ser observado nas Tabela 5. Na curva azul da Figura 54 é possível verificar que na terceira hidrogenação houve a formação das estruturas: $\text{TiH}_{0,85}$ m; $\text{TiH}_{0,85}$ rt; TiH m; $\text{TiH}_{1,8}$ rt; Ti β ; Ti X; Nb; NbH; $\text{ZrH}_{1,63}$ e ZrH_2 . O pico mais intenso do difratograma coincide com as estruturas $\text{TiH}_{0,85}$ m e $\text{TiH}_{0,85}$ rt, com pouca formação de $\text{TiH}_{1,8}$ rt, o que indica que a inserção de hidrogênio aproximou-se mais do que ocorreu na 1ª hidrogenação. Houve a formação da fase Ti β metaestável, e nenhuma ao menos em quantidade suficiente para serem detectadas das fases Ti α ou Ti α'' .

No difratograma da 3ª hidrogenação representado pela curva azul da Figura 54, ocorreu a presença das estruturas NbH, $\text{ZrH}_{1,63}$ e ZrH_2 , pois nos cavacos provavelmente ainda havia Nb e Zr não reagidos durante a fusão e tratamento térmico de solubilização. Logo semelhantemente ao pó produzido na 1ª hidrogenação, pode haver partículas contendo regiões ricas em Nb, que favoreceram a precipitação da fase de Ti X e formação das fases $\text{TiH}_{0,85}$ m, $\text{TiH}_{0,85}$ rt e TiH m, as quais coincidiram com o pico de maior intensidade no difratograma. A presença de picos da estrutura de Nb ocorre, visto que (semelhante ao que aconteceu no pó gerado da 1ª hidrogenação) observou-se pelo difratograma maior quantidade de $\text{TiH}_{0,85}$ m, $\text{TiH}_{0,85}$ rt e TiH, portanto ele é mais dúctil e abrasivo em relação aos pós que apresentam apenas TiH_2 . Desse modo o pó gerado da 3ª hidrogenação também é mais abrasivo e por

consequência desgastam mais o meio de moagem, no caso as esferas confeccionadas de Nb, sendo contaminado pelo mesmo. Então na 3ª hidrogenação produziu-se um pó com características semelhantes à da 1ª hidrogenação.

Nas Figura 55 (a) e (c) estão apresentadas micrografias da amostra de pó obtida por meio da moagem dos cavacos hidrogenados na 1ª hidrogenação, obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação de 100x e 500x, respectivamente. Nas Figura 25 (a) e (c) estão apresentadas micrografias da amostra de pó obtida por meio da moagem dos cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação, obtidas em MEV Hitachi 3000 com ampliação de 100x e 500x, respectivamente.

Figura 55 – Imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 1ª e 3ª hidrogenações realizadas com ampliação de 100x e 500x.



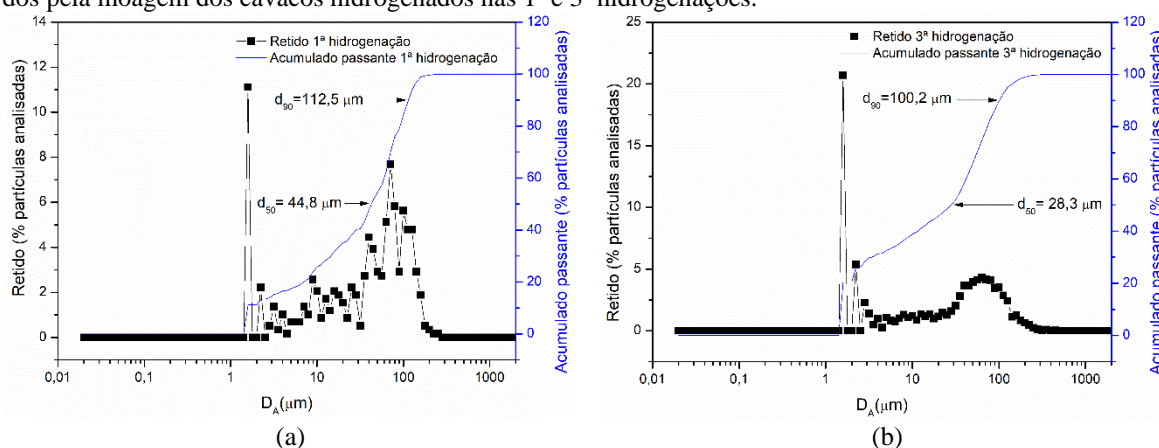
Fonte: Próprio Autor. Imagens (a) e (c) obtidas da amostra de pó da 1ª hidrogenação com ampliações de 100x e 500x, respectivamente. Imagens (b) e (d) obtidas da amostra de pó da 3ª hidrogenação com ampliações de 100x e 500x, respectivamente.

Analisando-se as Figura 55 (a) a (d) podemos observar que todas as partículas geradas pela moagem de cavacos da 1ª e 3ª hidrogenações tem formato angular, característico do

processo de hidrogenação e moagem. Porém visualmente verifica-se uma variação no tamanho de partícula dos pós gerados, sendo que as partículas da 1ª hidrogenação estão menores que as da 3ª hidrogenação, de modo que ambas estão maiores que as partículas dos pós gerados na 2ª e 4ª hidrogenações.

Na Figura 56 (a) a (b) estão apresentados gráficos de tamanho de partículas da 1ª e 3ª hidrogenações, que foram gerados a partir do cálculo do tamanho de partícula por meio de imagens de MEV e apoio do programa ImageJ, conforme já descrito na seção 5.3.

Figura 56 – Gráficos de cálculo de tamanho de partículas obtidos a partir de imagens de MEV dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados nas 1ª e 3ª hidrogenações.



Fonte: Próprio Autor. As imagens para cálculo de tamanho de partícula foram obtidas no MEV HITACHI 3000, com ampliação de 100x. Os gráficos são resultados do cálculo de diâmetro de uma esfera, que possui área projetada em 2D equivalente à área calculada das partículas nas imagens de MEV, das amostras de pó obtidas por meio da moagem dos cavacos (a) da 1ª hidrogenação e (b) da 3ª hidrogenação.

Pelas Figura 26 (a) e (b) e Figura 56 (a) a (b) verificamos que 90% das partículas (d_{90}) dos pós obtidos da moagem dos cavacos da 1ª, 2ª, 3ª e 4ª apresentam tamanho inferior a 112,5 μm , 3,9 μm , 100,2 μm , e 11,3 μm , respectivamente, sendo que realmente o pó gerado da 2ª hidrogenação está mais fino, seguido do pó da 4ª hidrogenação. Porém, apesar da 3ª hidrogenação ter gerado pó mais fino que a 1ª hidrogenação por essa análise, a diferença é pouca e estes foram os pós mais grossos gerados. Ainda podemos observar pela Figura 26 (a) e (b) e Figura 56 (a) a (b) que a distribuição do tamanho de partícula para todos os pós é polimodal.

Ainda observamos dos difratogramas apresentados na Figura 54 que o pó gerado na 1ª hidrogenação apresentou picos mais intensos de $\text{TiH}_{0,85}$ m, e picos menores de $\text{TiH}_{1,5}$ ht e $\text{TiH}_{1,8}$ rt, o que teoricamente indica que os cavacos desta hidrogenação absorveram a menor quantidade de hidrogênio entre as amostras. Por meio do difratograma representado pela

curva em azul na Figura 54, referente ao pó gerado da moagem dos cavacos da 3ª hidrogenação, observamos os picos mais intensos de $\text{TiH}_{0,85}$ m, $\text{TiH}_{0,85}$ rt, e TiH m, e picos de $\text{TiH}_{1,8}$ rt menos intensos, apesar destes serem mais intensos que os picos desta fase presente no pó da 1ª hidrogenação, e desta forma os cavacos da 3ª hidrogenação absorveram menor quantidade de hidrogênio que os da 2ª e 4ª hidrogenações respectivamente, e mais que os cavacos da 1ª hidrogenação. Porém pela análise micrográfica e cálculo do tamanho de partícula percebemos que a diferença de tamanho entre as partículas do pó da 1ª e 3ª hidrogenações é pequena, e em ambos foram as mais grosseiras obtidas. Mei *et al.* (2018) afirmam que o $\text{TiH}_{1,5}$ é mais compressível que TiH_2 . Desse modo podemos supor que a presença da fase TiH deixa os cavacos menos frágeis, bem como gera-se pós com partículas maiores utilizando-se as mesmas condições de moagem.

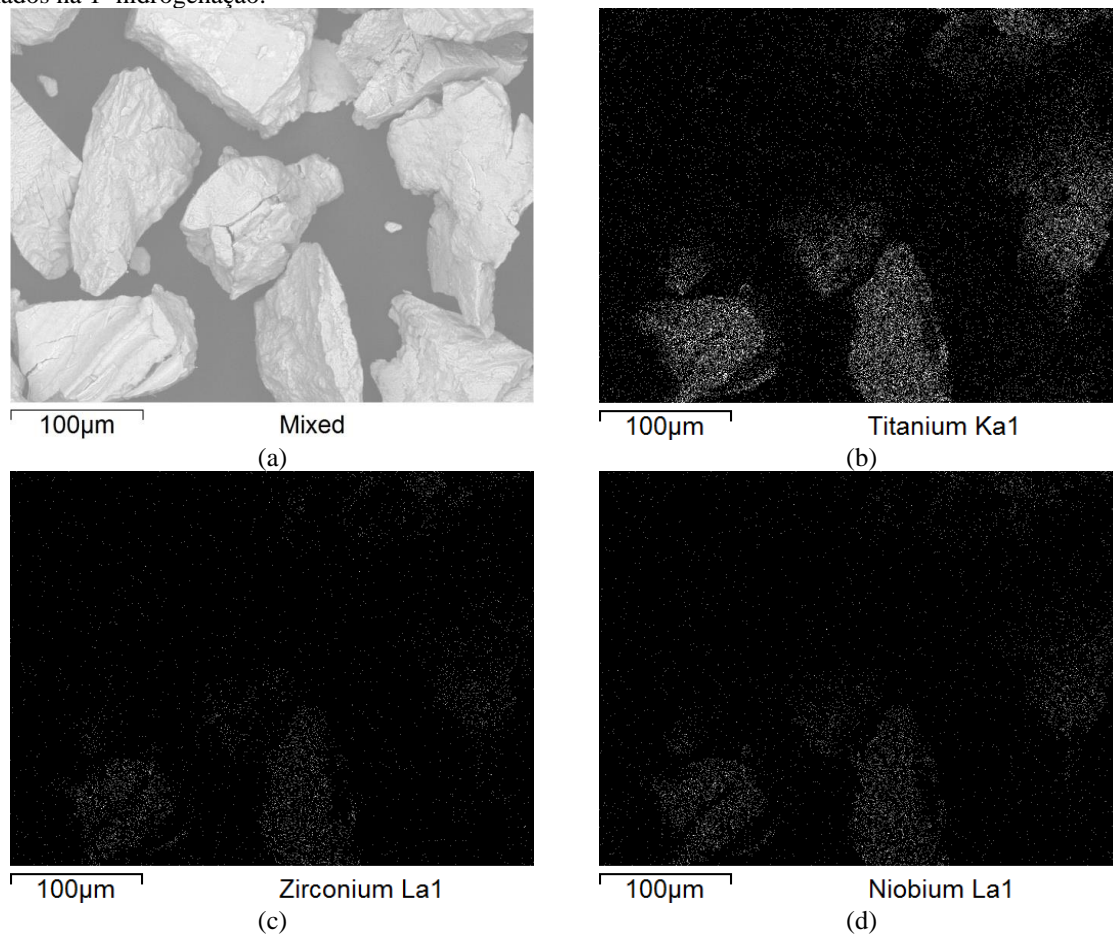
Na Figura 57 (a) a (d) estão apresentadas micrografias da amostra de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada obtida a partir da moagem de cavacos hidrogenados da mesma liga na 1ª hidrogenação. Elas foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 500x. A Figura 57 (a) foi obtida com detector de BSD e as Figura 57 (b), (c) e (d) foram obtidas com o detector de EDS fazendo-se um mapeamento dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente.

Analisando as Figura 57 (a) a (d) verifica-se que os elementos estão homoganeamente distribuídos pelas partículas, com maior presença do titânio, o que é esperado pois ele é o elemento majoritário na liga. Desse modo observa-se que para a 1ª hidrogenação, aparentemente conseguiu-se obter um pó com homogeneidade na distribuição dos elementos de liga pelas partículas analisadas. Pela análise dos resultados de EDS apresentados na Tabela 15, verificamos que há uma variação na porcentagem em peso dos elementos de liga em cada partícula, sendo que a quantidade de Ti varia entre aproximadamente 71%p e 87%p, a de Zr entre aproximadamente 5%p e 14%p, e a de Nb entre aproximadamente 8%p e 17%p. O resultado do mapeamento de toda área indicou a composição contendo 76,387%p de Ti, 10,775%p de Zr e 12,839%p de Nb.

A norma ASTM F1713-08, que define os requisitos químicos, mecânicos e metalúrgicos para produção da liga Ti-13Nb-13Zr para confecção de implantes, informa que a variação na concentração em %p do Nb e do Zr deve estar no intervalo entre 12,5 e 14, com tolerância de 0,3 e 0,4 ou para cima ou para baixo para o Nb e Zr, respectivamente. Portanto podemos inferir que a composição total para este pó pela análise de EDS diferiu um pouco da composição da liga Ti-13Nb-13Zr (porcentagens em peso) que se desejava. Tal variação

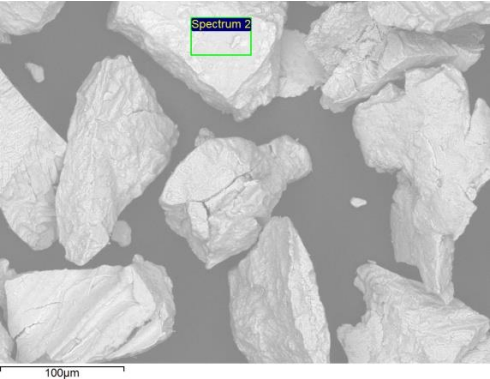
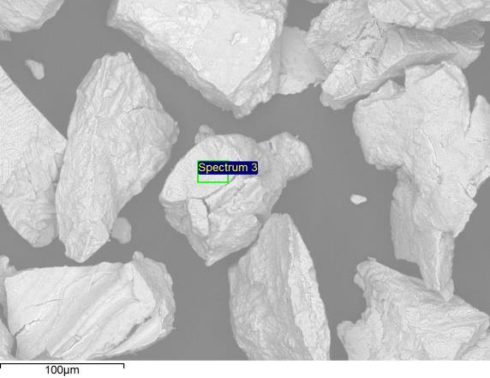
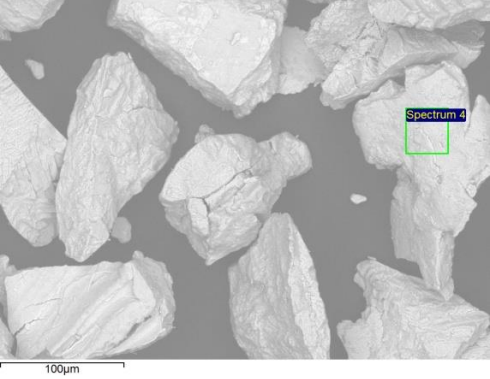
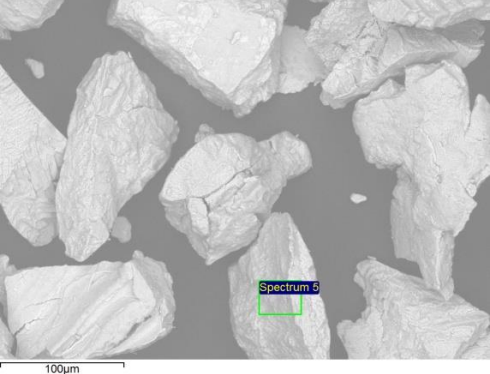
pode estar ligado ao fato de que a análise de EDS não possui resolução para analisar hidrogênio, que segundo aos resultados de DRX está presente devido a identificação de hidretos.

Figura 57 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 1ª hidrogenação.



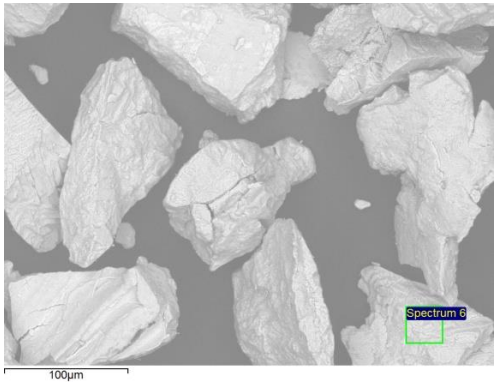
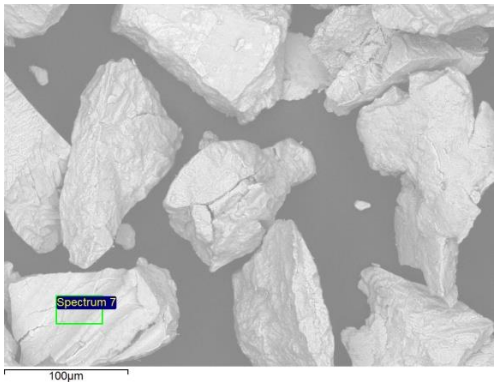
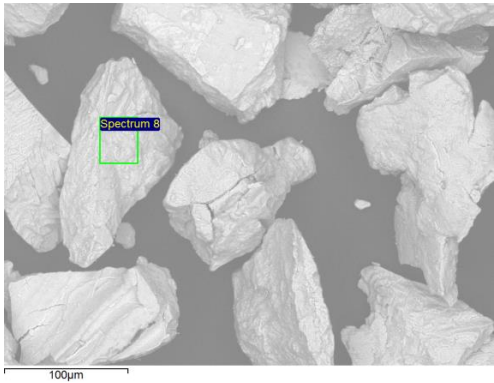
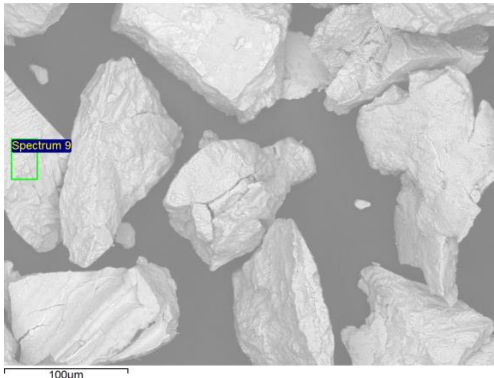
Fonte: Próprio Autor. Imagem obtida no MEV Hitachi 3000, tensão do feixe de 15kV, ampliação 500x, no modo COMPO. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de BSD. As figuras (b), (c) e (d) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, zircônio e nióbio, respectivamente, na área da figura (a).

Tabela 15 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 2 a 10, e 12 a 20 realizados, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 1ª hidrogenação.

	Espectro		Ti	Zr	Nb
2		(%p)	82,452	7,288	10,261
		(%at)	90,044	4,179	5,777
3		(%p)	81,361	8,978	9,662
		(%at)	89,352	5,177	5,471
4		(%p)	84,122	4,830	11,048
		(%at)	91,086	2,746	6,168
5		(%p)	71,598	12,873	15,529
		(%at)	82,902	7,827	9,271

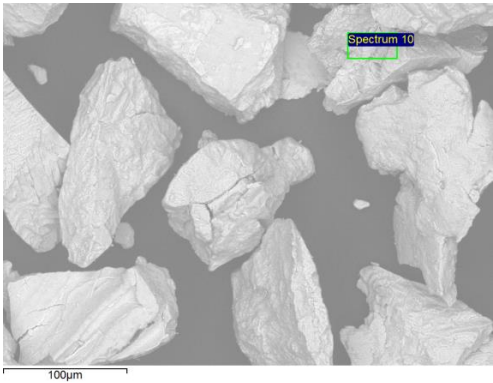
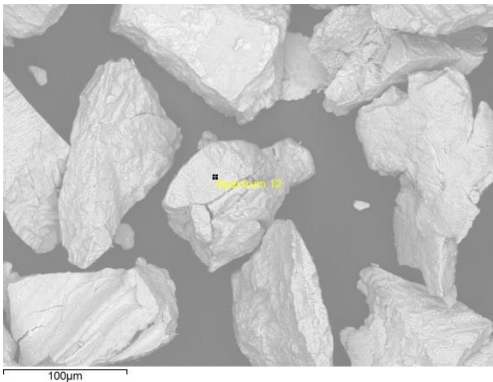
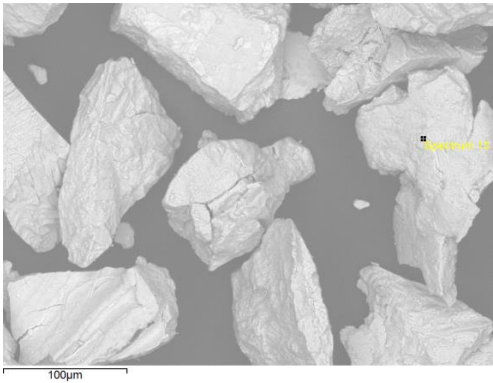
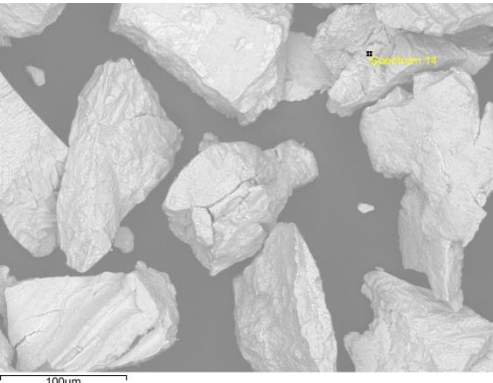
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
6		(%p) 84,477 (%at) 91,288	6,179 3,506	9,344 5,206
7		(%p) 71,830 (%at) 83,057	13,621 8,27	14,549 8,673
8		(%p) 75,007 (%at) 85,232	11,656 6,955	13,337 7,813
9		(%p) 79,434 (%at) 88,142	8,784 5,118	11,782 6,74

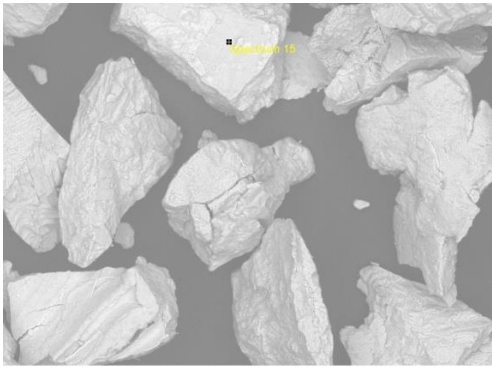
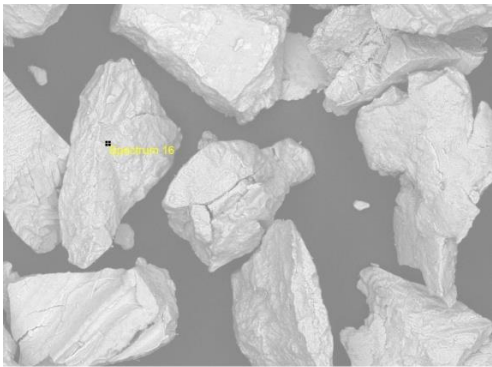
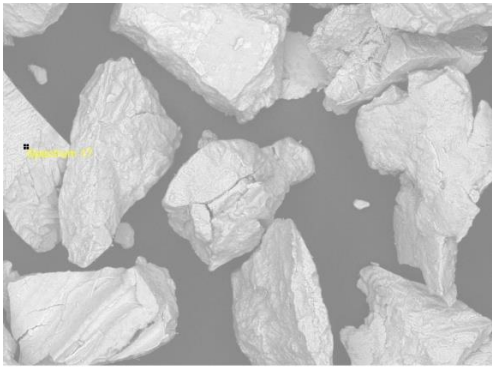
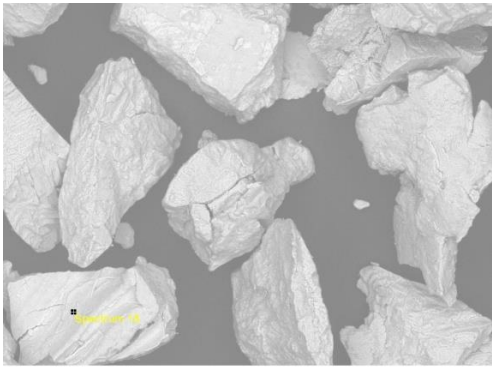
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
10		(%p) 77,448 (%at) 86,851	10,275 6,051	12,276 7,098
12		(%p) 81,408 (%at) 89,39	8,080 4,659	10,512 5,951
13		(%p) 85,772 (%at) 92,074	5,051 2,847	9,177 5,079
14		(%p) 72,531 (%at) 83,542	13,253 8,016	14,216 8,442

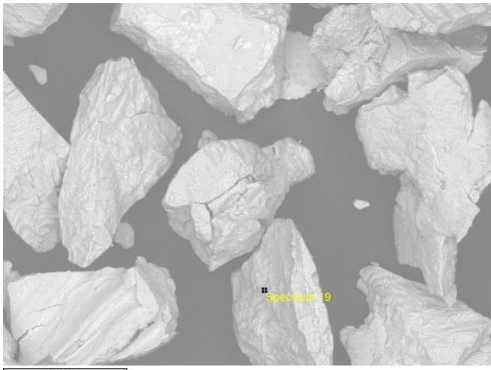
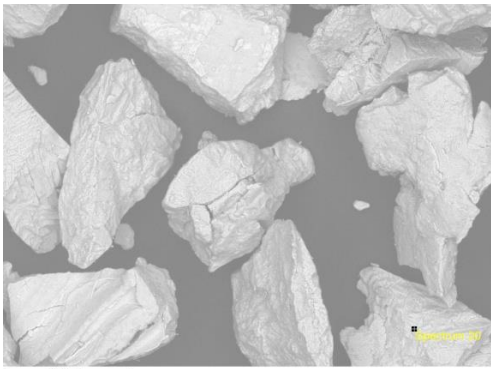
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
15		(% p) 82,508 (% at) 90,069	8,294 4,754	9,198 5,177
16		(% p) 71,507 (% at) 82,856	11,068 6,734	17,425 10,409
17		(% p) 74,162 (% at) 84,651	13,138 7,874	12,700 7,474
18		(% p) 71,841 (% at) 83,072	12,672 7,694	15,488 9,234

Continua

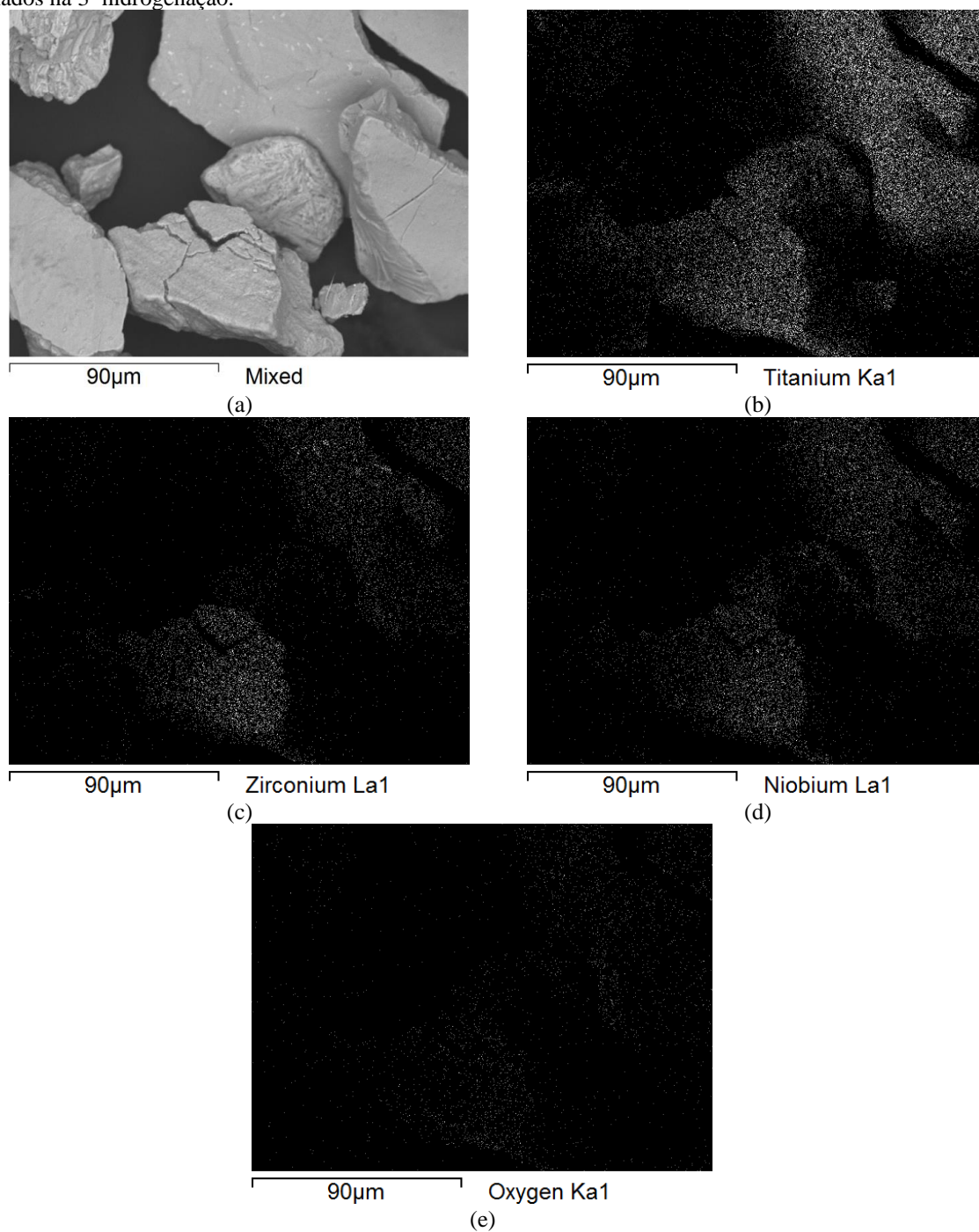
Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb
19		(%p) 70,314 (%at) 81,998	13,868 8,492	15,818 9,51
20		(%p) 87,321 (%at) 92,989	4,910 2,746	7,769 4,266
	Mapeamento	(%p) 76,387 (%at) 86,153	10,775 6,381	12,839 7,466
	média dos espectros 2 a 10	(%p) 78,637 (%at) 87,550	9,387 5,537	11,976 6,913
	média dos espectros 12 a 20	(%p) 77,485 (%at) 86,738	10,037 5,980	12,478 7,282

Fonte: Próprio Autor. Imagens e análise química quantitativa obtidas no MEV HITACHI modelo 3000 com ampliação 500x e detector de EDS. Apenas no espectro 14 não se detectou a presença do oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência sofrido por este elemento e por consequência ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se remove-lo dos cálculos na quantificação dos elementos dos demais espectros. Todos os resultados foram normalizados.

Nas Figura 58 (a) a (e) estão apresentadas micrografias da amostra de pó da liga Ti-13Nb-13Zr hidrogenada, obtida pela moagem de cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação. As imagens foram obtidas em MEV Hitachi 3000, com ampliação de 1000x. A Figura 58 (a) foi gerada utilizando-se o detector de BSD, e as Figura 58 (b), (c), (d) e (e) foram obtidas com detector de EDS no modo mapeamento de elementos, mapeando-se os elementos titânio, zircônio, nióbio e oxigênio. Pode-se observar na Figura 58 (b), (c) e (d) que os elementos titânio, zircônio e nióbio estão homogeneamente distribuídos pelas partículas de pó, sendo que o titânio está presente em maior quantidade, o que já era esperado pois ele é o elemento majoritário da liga.

Figura 58 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos dos pós gerados pela moagem dos cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação.

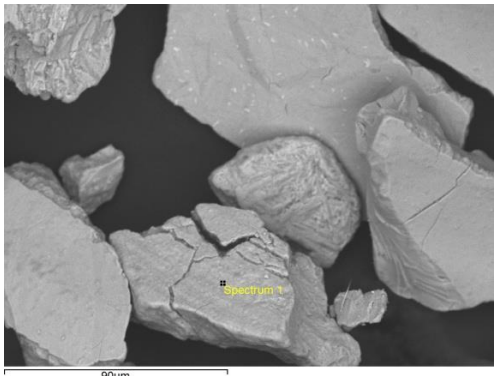
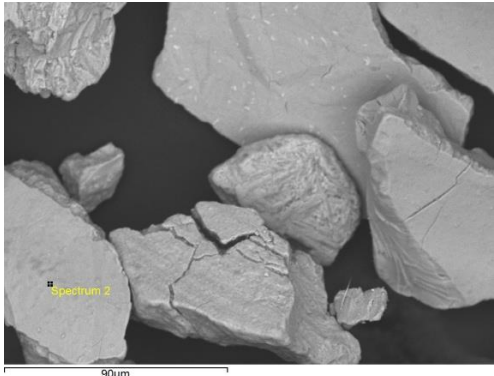
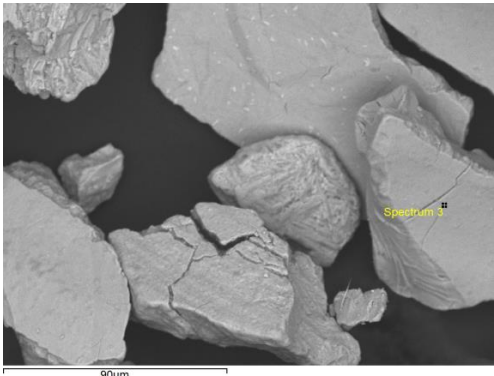
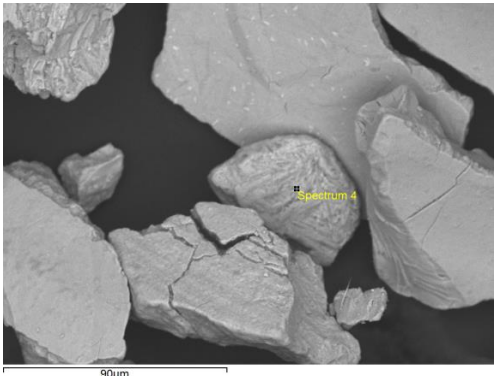


Fonte: Próprio Autor. Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura de bancada da marca HITACHI, modelo 3000, tensão do feixe de 15kV, ampliação 1000x. A figura (a) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b), (c), (d) e (e) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos titânio, zircônio, nióbio e oxigênio, respectivamente, na área analisada.

Já o oxigênio, como pode ser observado na Figura 58 (e), está presente em maior quantidade em algumas partículas, que coincidem com os pontos em que se detectou oxigênio na análise quantitativa de EDS apresentada na Tabela 16. Todavia devido ao efeito de fluorescência não foi possível quantificá-lo. Ainda dos resultados de EDS apresentados na Tabela 16, verificamos que os espectros 1 e 12 realizados na mesma partícula, apresentaram uma grande quantidade de Zr, podendo ser indicio de que pode ser zircônio parcialmente reagido durante o processo de fusão para obtenção da liga.

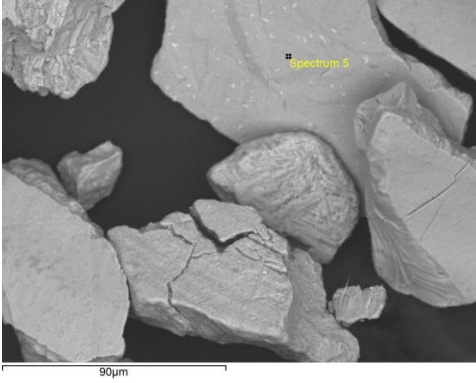
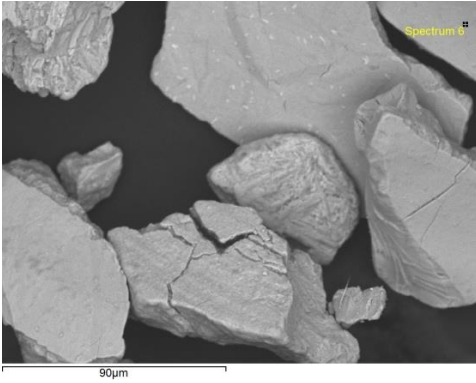
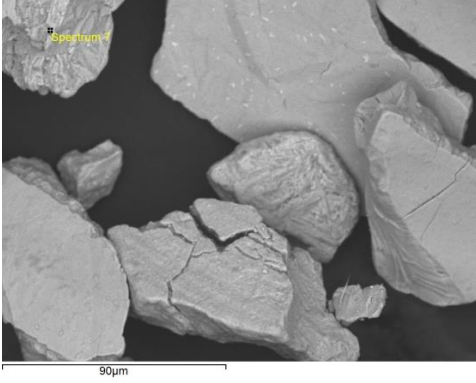

Com exceção dos espectros 1 e 12, podemos observar na Tabela 16, que a concentração de Ti variou entre 70%p e 80%p, a de Zr entre 3%p e 15%p, e a de Nb entre 8%p e 16%p, sendo a média das análises pontuais de 74,675%p de Ti, 13,230%p de Zr e 12,095%p de Nb, e a média das análises por área de 74,697%p de Ti, 12,946%p de Zr, e 12,357%p de Nb. A média total de todas as análises de EDS realizadas na amostra obtida a partir dos cavacos hidrogenados na 3ªhidrogenação apresentou 74,547%p Ti, 13,228%p de Zr e 12,225%p de Nb, logo composição bem próxima à da liga Ti-13Nb-13Zr (porcentagens em peso) segundo a norma ASTM F1713-03, em relação as amostras obtidas a partir dos cavacos hidrogenados na 1ªhidrogenação (76,387%p de Ti, 10,775%p de Zr e 12,839%p de Nb), e na 2ªhidrogenação (76,005%p de Ti, 9,706 %p de Zr e 14,289%p de Nb). Esta diferença entre a quantidade de elementos nas 3 hidrogenações analisadas, pode estar ocorrendo devido a não homogeneização dos elementos de liga durante a etapa de fusão, ou talvez devido a segregação principalmente do Zr, durante a hidrogenação dos cavacos, como já discutido na seção 5.2.

Tabela 16 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 18, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hydrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 3ªhidrogenação.

	Espectro		Ti	Zr	Nb
1*		(%p)	46,645	42,500	10,855
		(%at)	62,561	29,932	7,506
2		(%p)	78,082	11,222	10,696
		(%at)	87,253	6,585	6,162
3*		(%p)	83,568	5,429	11,003
		(%at)	90,744	3,096	6,160
4		(%p)	88,200	3,559	8,241
		(%at)	93,514	1,982	4,505

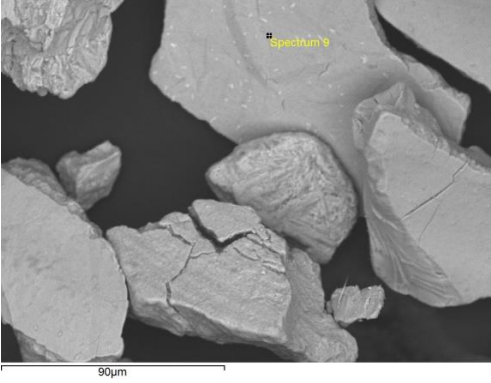

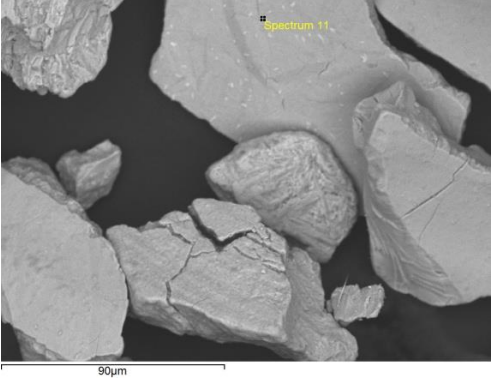
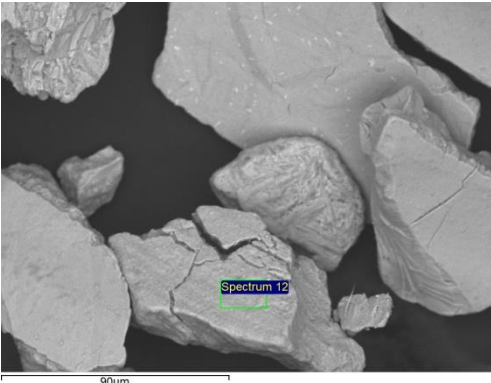
Continua

Continuação

	Espectro		Ti	Zr	Nb
5		(%p) (%at)	75,062 85,267	11,768 7,019	13,170 7,714
6*		(%p) (%at)	69,511 81,417	15,299 9,410	15,190 9,173
7		(%p) (%at)	72,782 83,701	14,633 8,837	12,585 7,462
8		(%p) (%at)	72,316 83,409	11,667 7,066	16,017 9,525

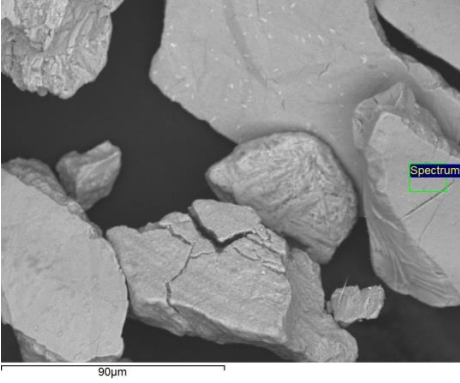
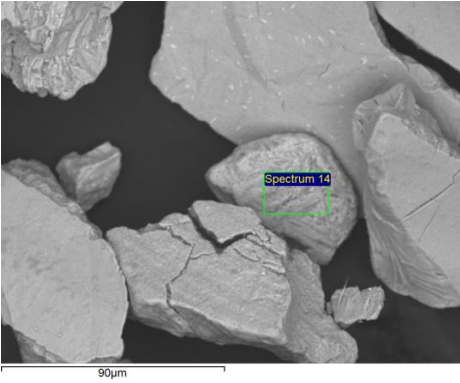
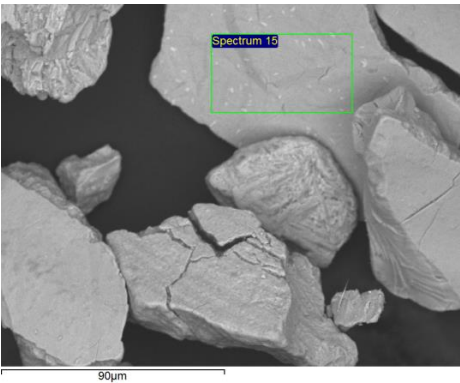
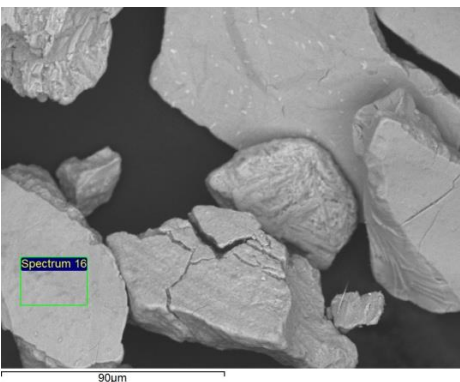
Continua

Continuação

	Espectro		Ti	Zr	Nb
9		(%p)	77,548	10,842	11,610
		(%at)	86,911	6,380	6,708
10		(%p)	78,555	10,326	11,119
		(%at)	87,566	6,044	6,390
11		(%p)	79,159	8,286	12,555
		(%at)	87,971	4,835	7,193
12*		(%p)	54,018	34,385	11,596
		(%at)	69,207	23,133	7,660

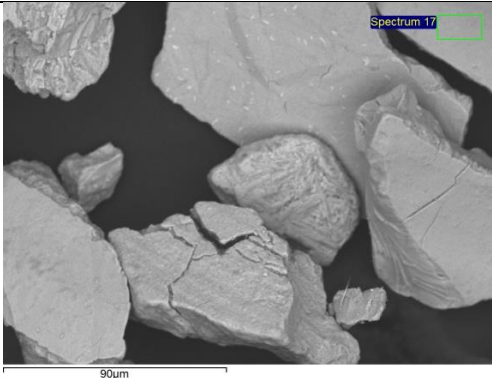
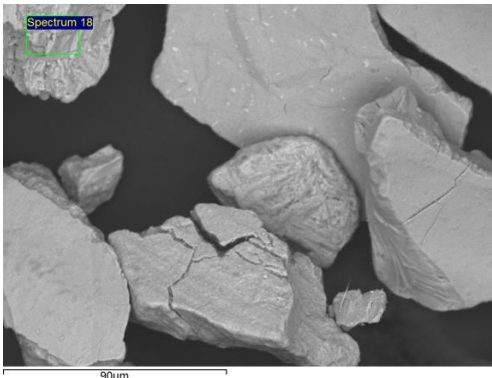
Continua

Continuação

Espectro		Ti	Zr	Nb
13*		(%p) 82,258 (%at) 89,932	6,443 3,699	11,299 6,369
14*		(%p) 87,910 (%at) 70,232	2,951 14,589	9,139 15,178
15		(%p) 70,232 (%at) 81,933	14,589 8,937	15,178 9,129
16		(%p) 79,497 (%at) 88,173	9,776 5,694	10,726 6,134

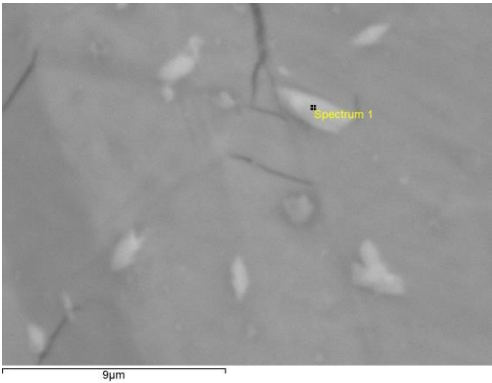
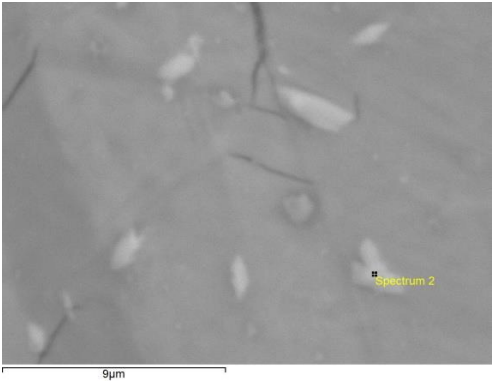
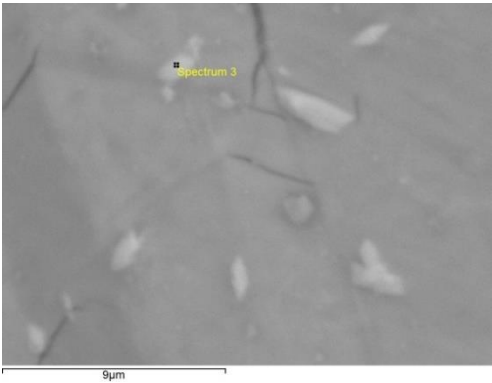
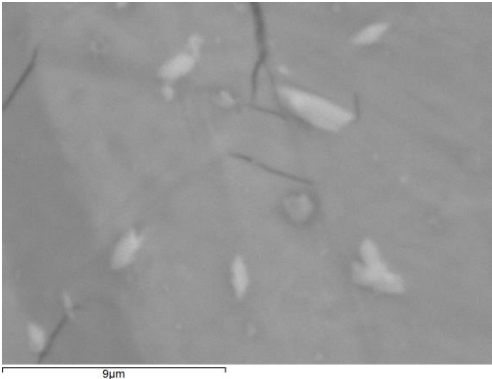
Continua

Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb
17*		(%p) 75,606 (%at) 85,647	9,780 5,818	14,613 8,535
18*		(%p) 73,357 (%at) 84,111	12,697 7,644	13,946 8,244
	Mapeamento*	(%p) 72,083 (%at) 83,217	15,186 9,206	12,730 7,577
	Média dos espectros 1 a 11	(%p) 74,675 (%at) 84,574	13,230 8,290	12,095 7,136
	Média dos espectros 12 a 18	(%p) 74,697 (%at) 84,622	12,946 8,082	12,357 7,296
	Média total dos espectros	(%p) 74,547 (%at) 84,520	13,228 8,261	12,225 7,218

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de pó hidrogenado obtidas no MEV HITACHI 3000, com ampliação 1000x e detector de EDS. Os pontos indicados com * são pontos em que se detectou a presença de oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência sofrido por este elemento e por consequência ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se remove-lo do cálculo. Todos os resultados foram normalizados.

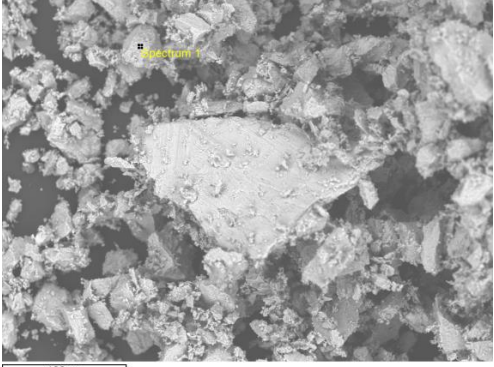
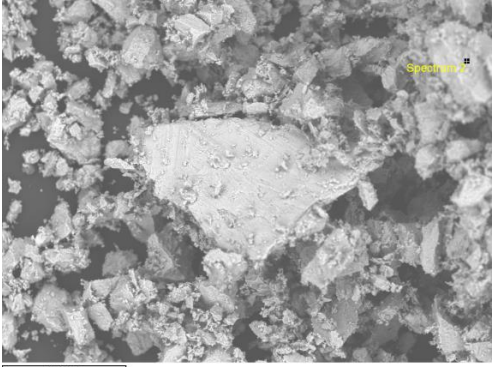
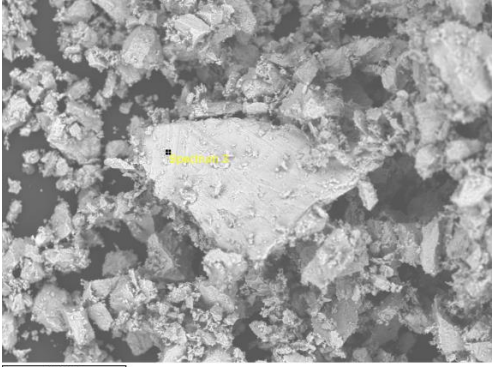
Tabela 17 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 3 e mapeamento, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 3ª hidrogenação.

	Espectro	Ti	Zr	Nb
1*		(%p) 44,886 (%at) 60,8	55,114 39,2	
2		(%p) 35,899 (%at) 51,609	64,101 48,391	
3		(%p) 73,245 (%at) 84,031	13,190 7,946	13,565 8,023
Mapeamento		(%p) 75,000 (%at) 85,219	12,487 7,451	12,512 7,33

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de pó hidrogenado obtidas no MEV HITACHI 3000, com ampliação 10.000x e detector de EDS. Todos os resultados foram normalizados.

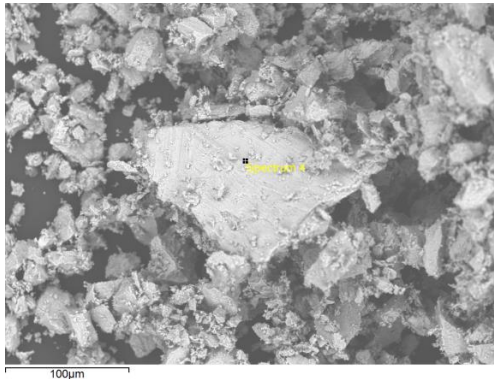
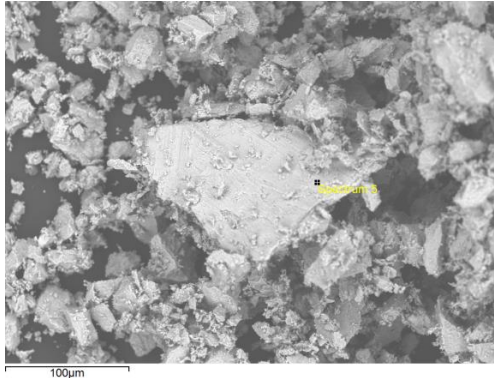
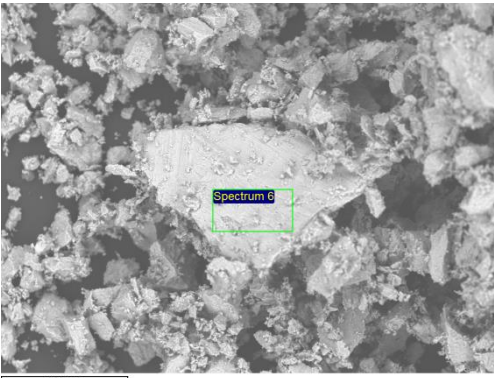
Apêndice E – Resultados da análise de EDS da amostra de pó hidrogenados e moídos na 2ª e 4ª hidrogenações

Tabela 18 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 6, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hidrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 2ª hidrogenação.

	Espectro		Ti	Zr	Nb
1		(%p)	77,806	7,206	14,989
		(%at)	87,112	4,236	8,652
2		(%p)	79,457	7,82	12,723
		(%at)	88,165	4,556	7,279
3		(%p)	77,796	6,221	15,983
		(%at)	87,114	3,658	9,227

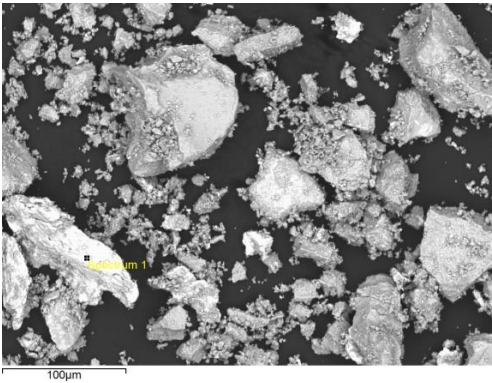
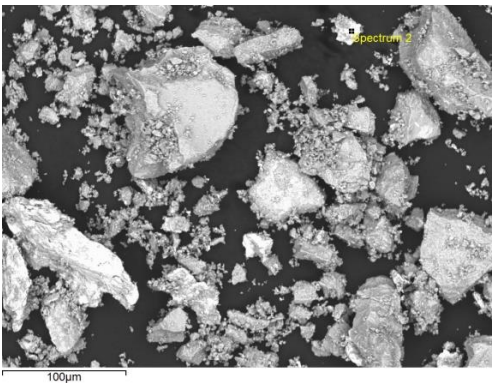
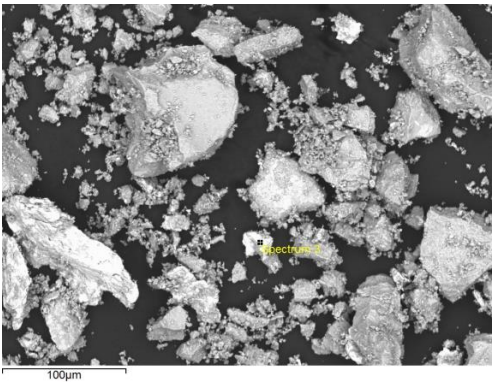
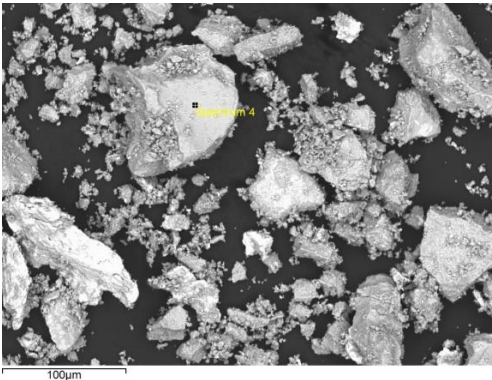
Continua

Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb
4		(%p) 74,391 (%at) 84,835	9,909 5,934	15,7 9,231
5		(%p) 70,544 (%at) 82,151	14,686 8,981	14,77 8,868
6		(%p) 76,037 (%at) 85,908	12,393 7,352	11,57 6,739
	Média	(%p) 76,00517 (%at) 85,88083	9,705833 5,786167	14,28917 8,332667

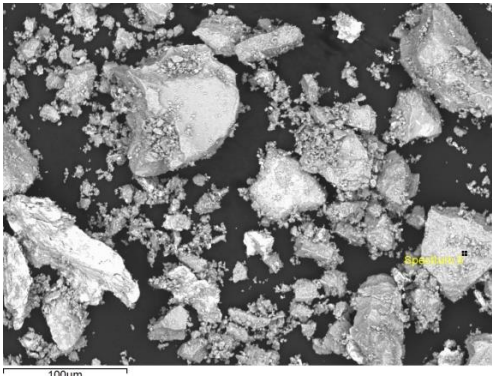
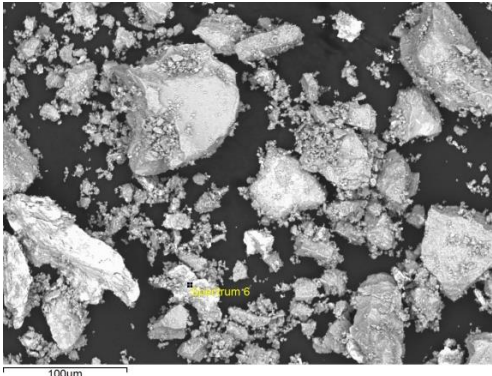
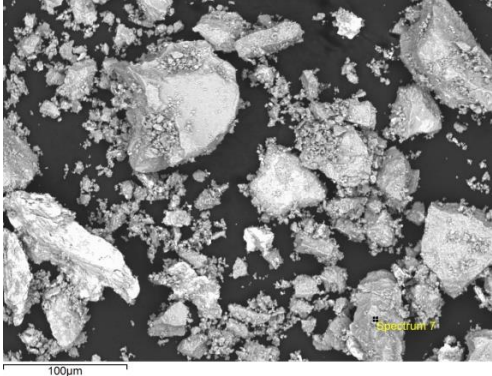
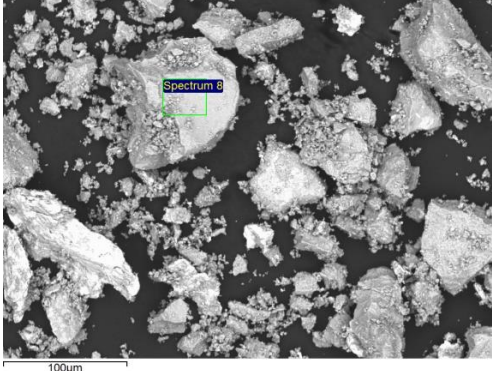
Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de pó hidrogenado obtidas no MEV HITACHI 3000, com ampliação 500x e detector de EDS. Em todos os espectros detectou-se a presença do oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência sofrido por este elemento e conseqüentemente ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se remove-lo dos cálculos na quantificação dos elementos. Todos os resultados foram normalizados.

Tabela 19 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 13, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra de pó hydrogenado, gerado a partir da moagem cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr da 4ª hydrogenação.

	Espectro	Ti	Zr	Nb	Ta
1		(%p) 12,694 (%at) 24,168	1,12 1,119	65,483 64,279	20,703 10,434
2		(%p) 3,457 (%at) 7,222		75,154 80,949	21,389 11,829
3		(%p) 11,568 (%at) 20,237		88,432 79,763	
4		(%p) 91,727 (%at) 95,529	2,887 1,579	5,386 2,892	

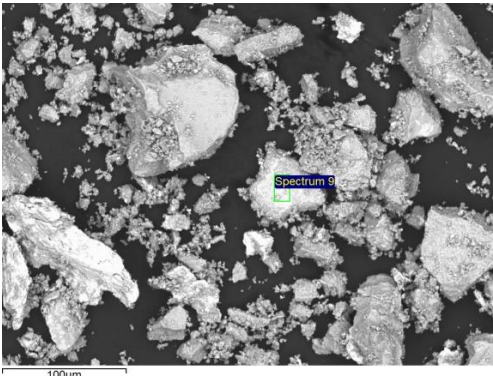
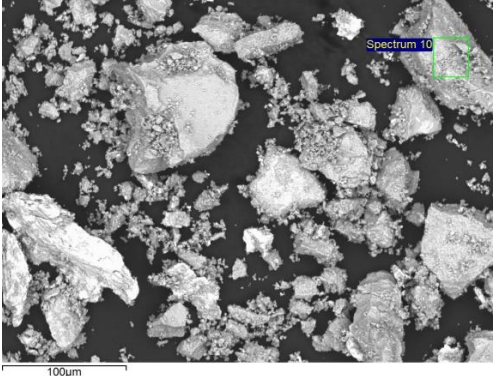
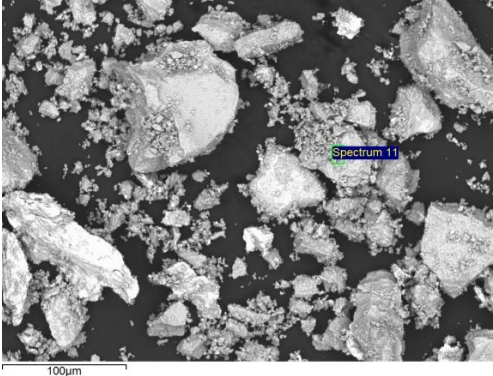
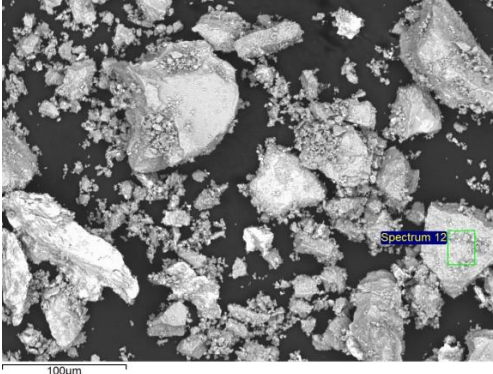
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb	Ta
5		(%p) 71,496 (%at) 82,825	13,612 8,28	14,892 8,895	
6		(%p) 53,708 (%at) 69,178	6,612 4,472	39,68 26,35	
7		(%p) 69,438 (%at) 81,376	14,172 8,721	16,39 9,903	
8		(%p) 81,019 (%at) 89,153	7,507 4,338	11,474 6,51	

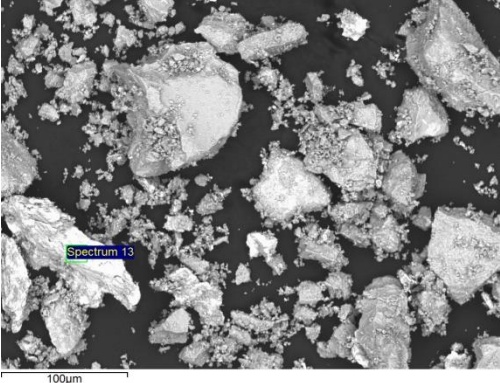
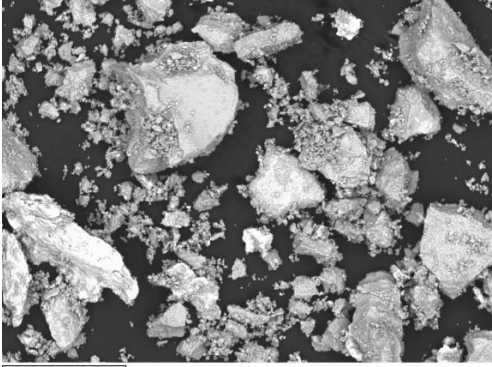
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb	Ta
9		(%p) 53,523 (%at) 68,797	32,89 22,199	13,587 9,004	
10		(%p) 69,604 (%at) 81,5	13,422 8,252	16,974 10,247	
11		(%p) 70,215 (%at) 81,933	13,28 8,137	16,505 9,93	
12		(%p) 70,727 (%at) 82,292	13,29 8,12	15,983 9,588	

Continua

Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb	Ta
13		(%p) 7,237 (%at) 14,687	0,361 0,385	69,305 72,519	23,09 12,41
Mapeamento		(%p) 62,801 (%at) 77,103	11,097 7,154	23,572 14,921	2,53 0,822

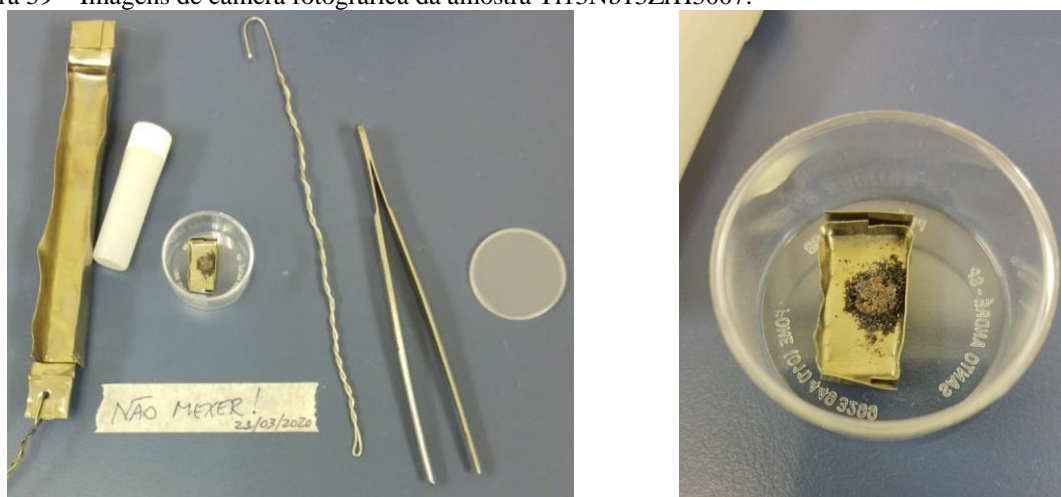
Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra de pó hidrogenado obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 500x e detector de EDS. Em todos os espectros detectou-se a presença do oxigênio, porém devido ao efeito de fluorescência sofrido por este elemento, e conseqüente ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se remove-lo dos cálculos na quantificação dos elementos. Todos os resultados foram normalizados.

Apêndice F – Resultados das amostras Ti13Nb13ZrH3007 e Ti13Nb13ZrH3005

A Figura 59 foi obtida com a câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal, e é referente ao sétimo arcabouço obtido pela mistura do pó gerado da moagem de cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação, misturado com naftaleno e ligante, prensado e sinterizado gerando a amostra Ti13Nb13ZrH3007. Utilizou-se os mesmos procedimentos de mistura e prensagem para obtenção das peças Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002.

A Figura 60 (a) a (f) são referentes ao arcabouço obtido pela mistura do pó gerado da moagem de cavacos hidrogenados na 3ª hidrogenação, misturado com naftaleno e ligante, prensado e sinterizado gerando a amostra Ti13Nb13ZrH3005. Utilizou-se os mesmos procedimentos das etapas de mistura de pó e prensagem realizados para obtenção das peças Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002. A sinterização foi realizada em 4 etapas, sob vácuo melhor que 10^{-5} mbar, fez-se um patamar a 115°C por 30 min, 300°C por 24h, seguido de um patamar a 900°C por 7h, e por fim um terceiro patamar a 1000°C por 1h. A Figura 60 (a) é referente a amostra assim que saiu do forno, realizada com câmera digital do aparelho Samsung Galaxy J7 metal. As imagens (b), (c), (d), (e) e (f) foram realizadas no MEV HITACHI 3000, tensão do feixe de 15kV, e com ampliações de 30x para a Figura 60 (b) e (c), 100x para a Figura 60 (d), 500x para a Figura 60 (e) e 1000x para a Figura 60 (f).

Figura 59 – Imagens de câmera fotográfica da amostra Ti13Nb13ZrH3007.

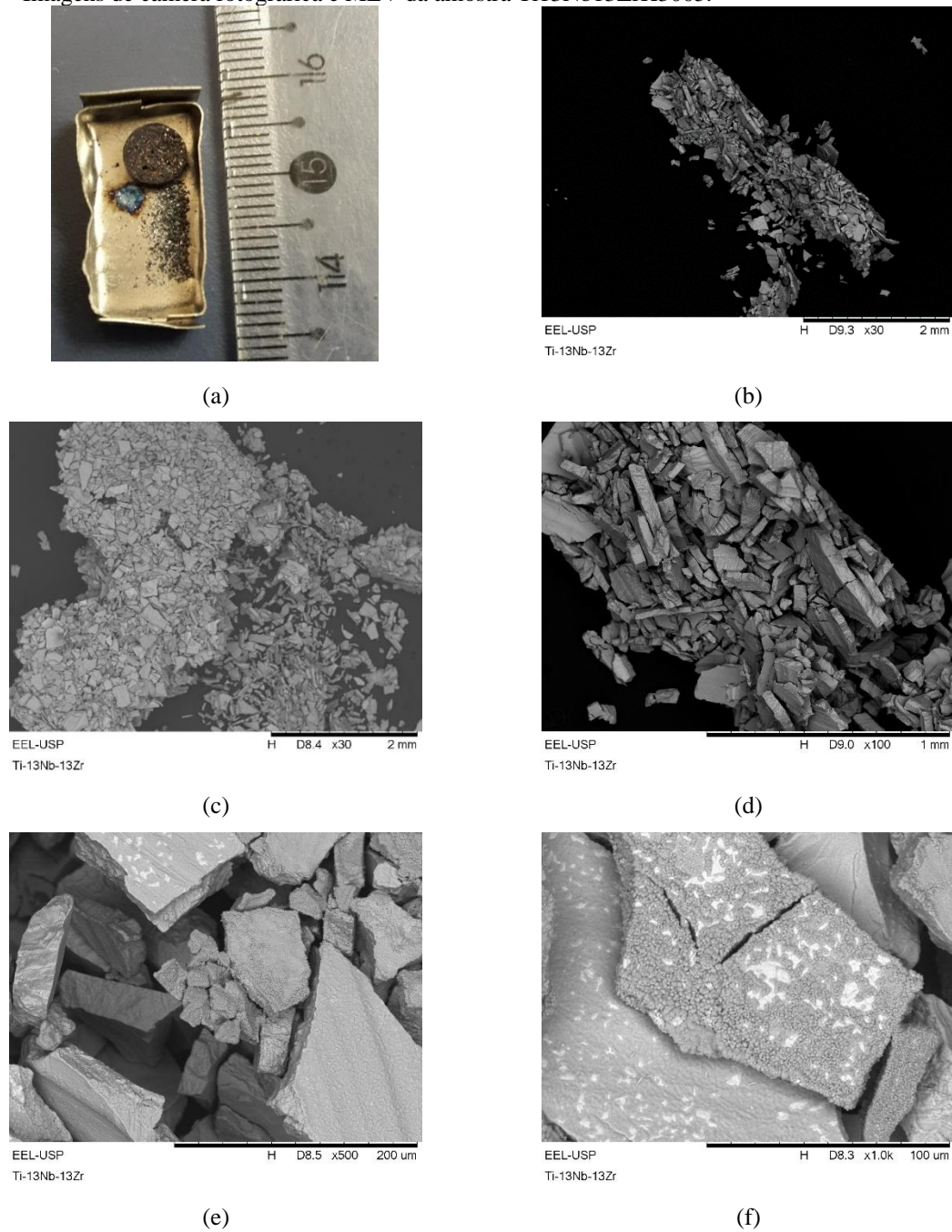


(a)

(b)

Fonte: Próprio Autor. Utilizou-se o mesmo procedimento de prensagem para obtenção das peças Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002. As imagens (a) e (b) são referentes a amostra assim que saiu do forno. A imagem (b) foi feita com maior aumento na região da foto (a) onde se encontra a amostra.

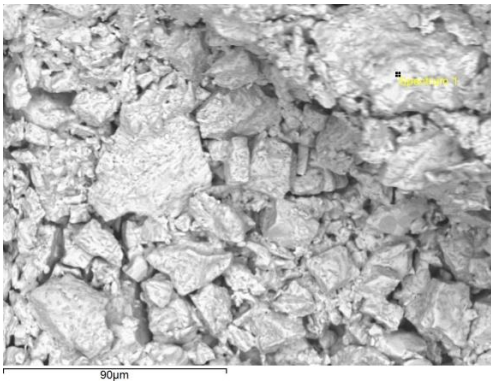
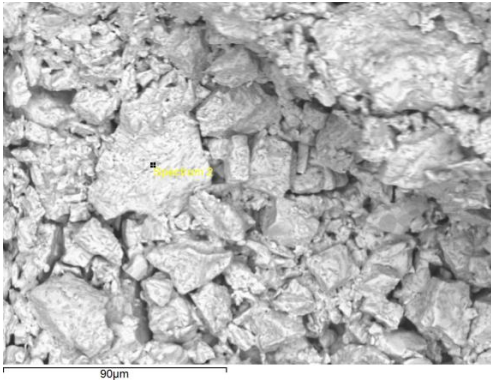
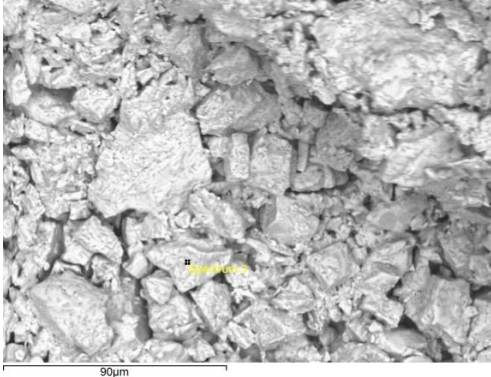
Figura 60 – Imagens de câmera fotográfica e MEV da amostra Ti13Nb13ZrH3005.



Fonte: Próprio Autor. Utilizou-se o mesmo procedimento de prensagem para obtenção das peças Ti13Nb13ZrH2009 e Ti13Nb13ZrH4002. A sinterização foi realizada em 4 etapas, sob vácuo melhor que 10-5 mbar, fez-se um patamar a 115°C por 30 min, 300°C por 24h, o seguido de um a 900°C por 7h, e por fim um terceiro a 1000°C por 1h. A imagem (a) é referente a amostra assim que saiu do forno. As imagens (b), (c), (d), (e) e (f) foram realizadas em no MEV HITACHI 3000 com ampliações de 30x para (b) e (c), 100x para (d), 500x para (e) e 1000x para (f).

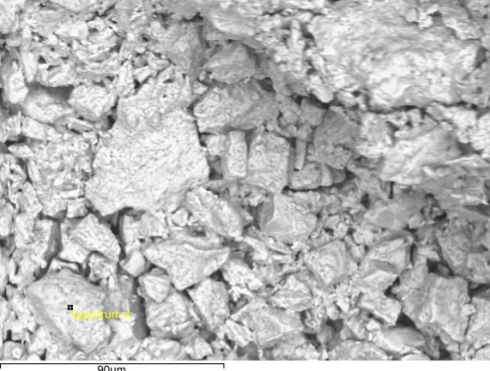
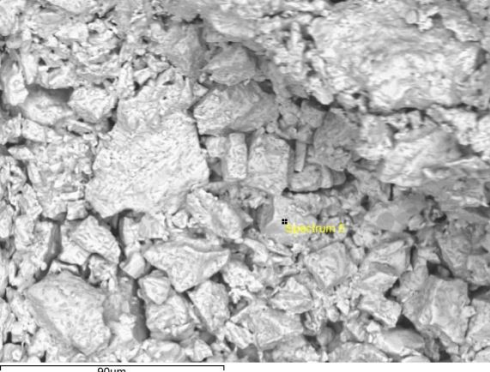
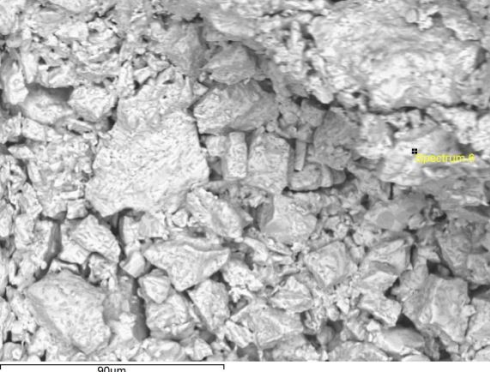
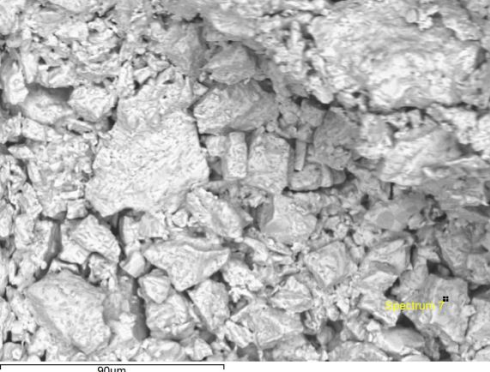
Apêndice G – Resultados da análise de EDS dos arcabouços

Tabela 20 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 11, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro na amostra Ti13Nb13ZrH2009 fraturada.

	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb	W
1		66,6		0,68	1,31	12,56	18,43	0,42
2		81,43				10,84	7,73	
3		68,49		0,86	1,76	9,71	19,17	

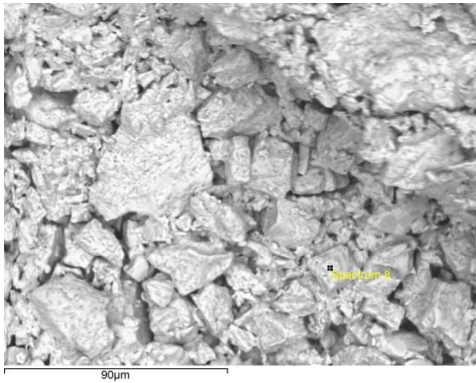
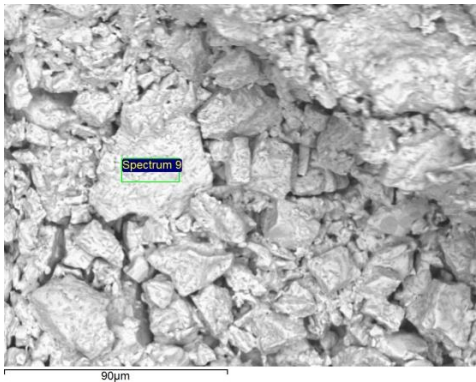
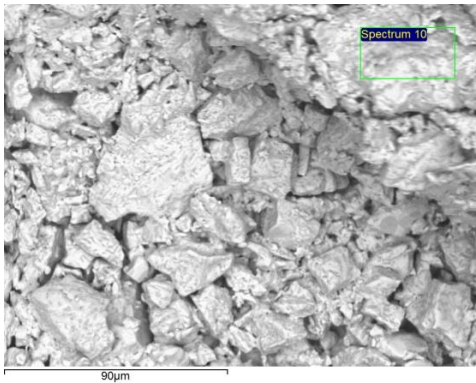
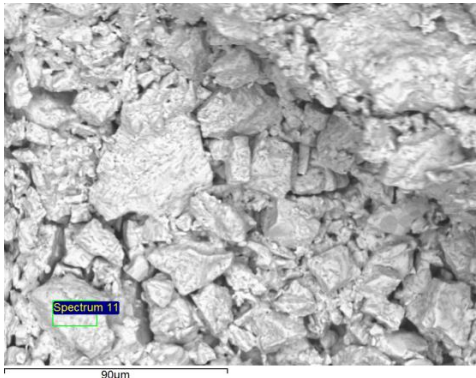
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb	W
4		69,49	0,62		2,51	10,31	17,07	
5		70,92			1,43	10,99	16,66	
6		67,15	0,89	0,67	2,43	10,29	18,57	
7**		74,94			1,06	10,44	13,56	

Continua

Continuação

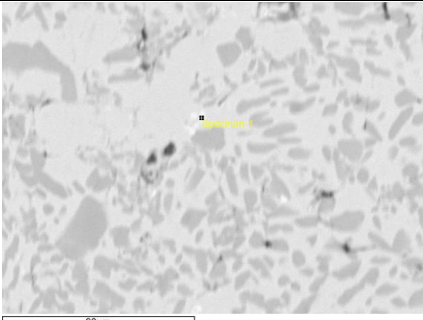
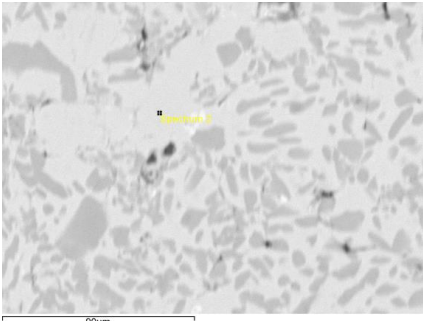
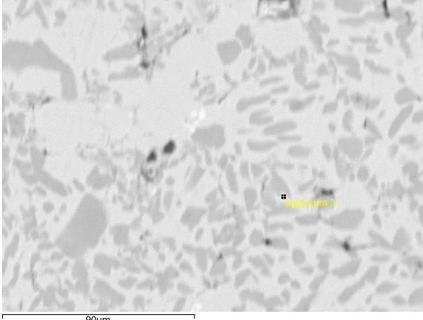
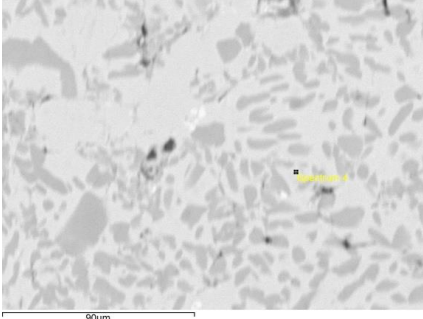
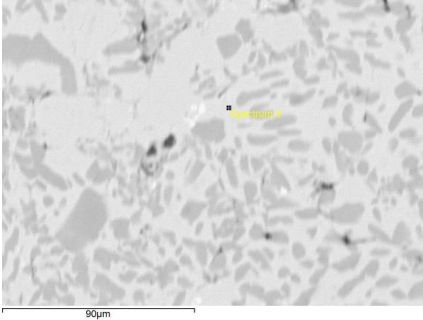
	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb	W
8**		83,94			0,74	5,79	9,53	
9		72,06		0,62	0,84	11,46	15,02	
10**		72,84			1,25	10,71	15,21	
11**		69,94	0,67		1,87	10,74	16,77	

Continua

Conclusão							
Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb	W
Mapeamento**	74,994		0,475	1,140	9,350	13,693	0,348
Média dos espectros 1 a 8	72,872	0,189	0,275	1,404	10,118	15,090	0,053
Média dos espectros 9 a 11 mais mapeamento	72,457	0,169	0,275	1,276	10,565	15,174	0,087
Média total dos espectros	72,734	0,182	0,275	1,361	10,267	15,118	0,064
Composição da liga Ti- 13Nb-13Zr segundo a norma ASTM F1713 – 08	balanço			0,25	12,5 - 14,0	12,5 - 14,0	
Tolerância segundo a norma ASTM F1713 – 08				(+0,10)	(±0,4)	(±0,3)	

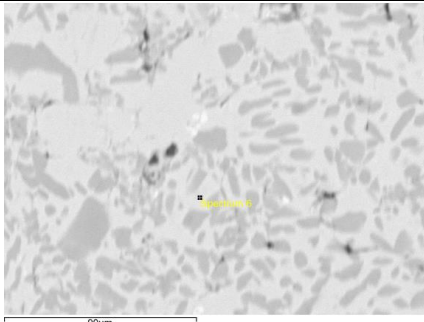
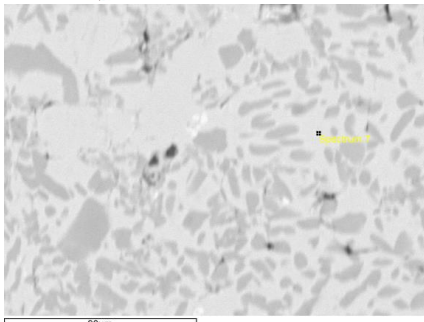
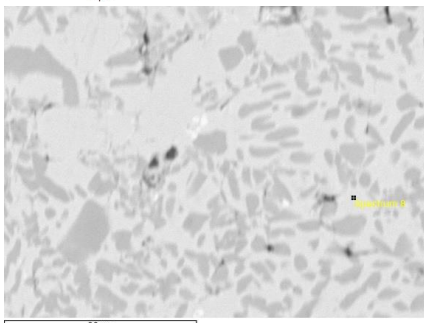
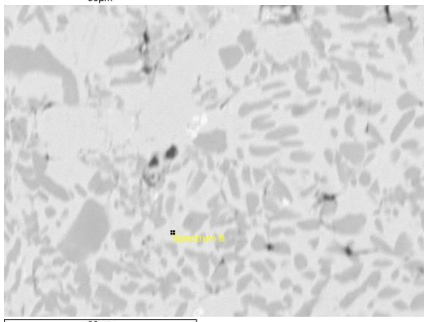
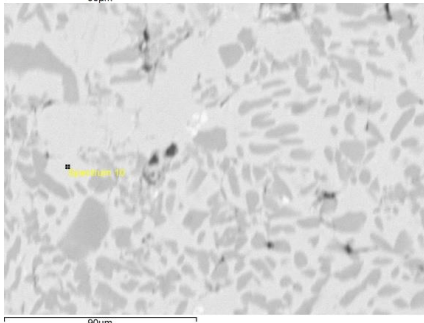
Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte inferior, realizadas na seção transversal apresentada nas Figura 32 (b) a (d), obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 1000x e detector de EDS. *Apenas no espectro 5 detectou-se a presença do oxigênio, ** Estes foram os únicos espectros em que não se detectou carbono. Porém devido ao efeito de fluorescência sofrido pelo C e O, e conseqüentemente ao erro na quantificação que este efeito causa, decidiu-se removê-los dos cálculos na quantificação dos elementos. Todos os resultados foram normalizados e apresentados em %p.

Tabela 21 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 20, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, seção longitudinal apresentada na Figura 39 (a) e (b).

	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb
1		56,86	0,66		2,29	25,35	14,84
2		66,82	1,10		2,96	10,58	18,54
3		78,44			1,1	9,87	10,59
4		69,56	0,87		2,50	10,17	16,91
5		77,79			1,37	9,90	10,93

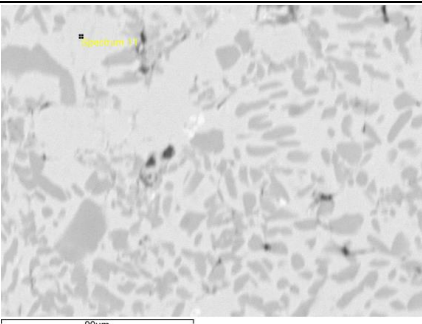
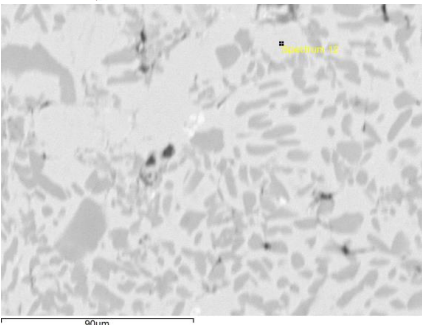
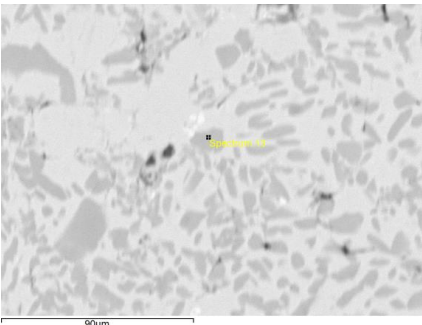
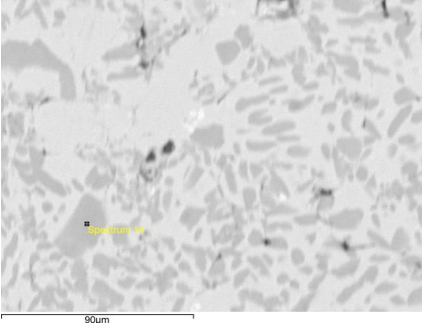
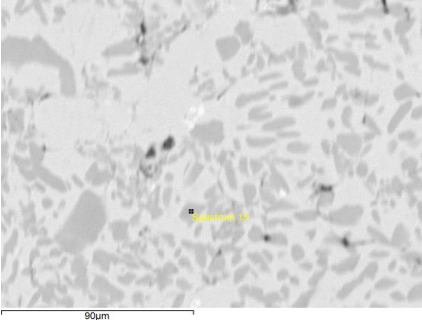
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb
6		71,19	0,63		2,20	10,42	15,56
7		81,66				9,32	9,02
8		80,24			0,90	9,06	9,80
9		80,28			0,87	10,04	8,81
10		66,49	0,96	0,61	2,9	10,35	18,68

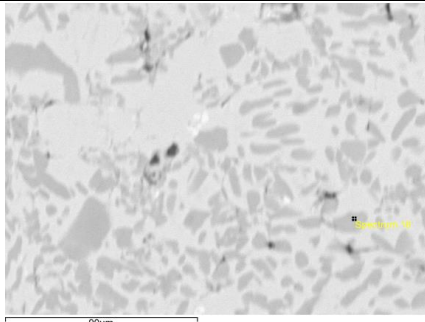
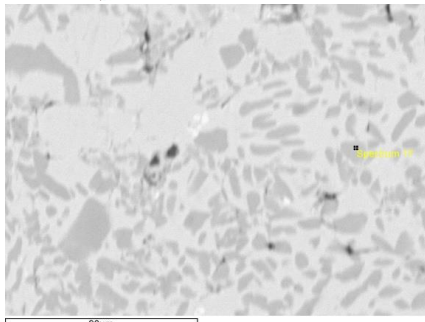
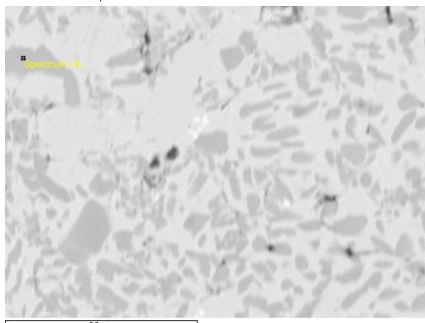
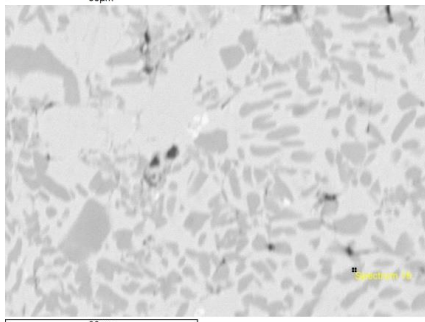
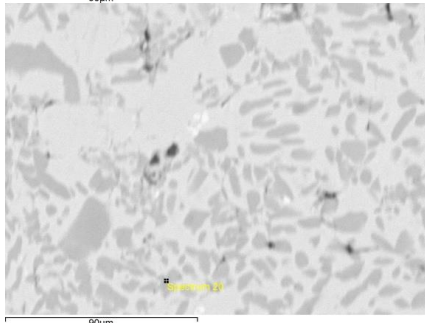
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb
11		86,33	0,99		2,16		10,51
12		73,57			2,02	10,12	14,29
13		66,50	0,88	0,65	3,09	10,29	18,59
14		68,67	0,81		2,72	10,48	17,31
15		69,60	1,03	0,69	2,06	10,28	16,33

Continua

Continuação

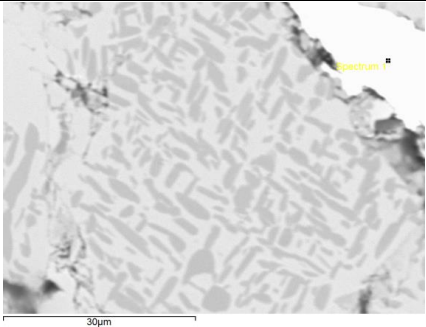
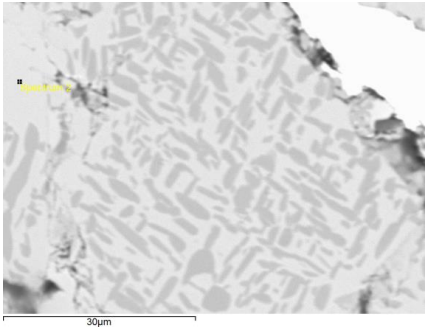
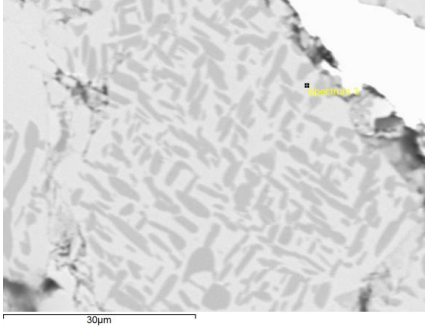
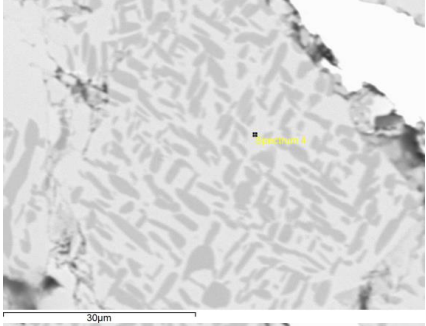
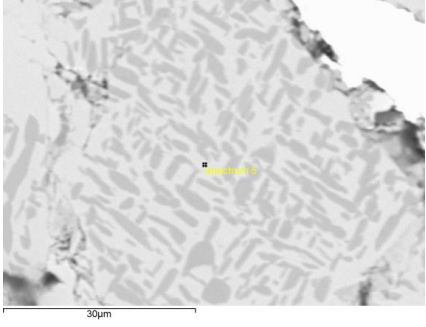
	Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb
16		67,19	0,98	0,67	2,55	10,83	17,79
17		68,12	0,84	0,99	2,04	10,57	17,43
18		76,08	0,54		1,71	9,15	12,53
19		68,95	0,65	0,65	2,67	10	17,09
20		66,21	0,76	0,77	3,14	10,21	18,91

Continua

Conclusão							
Espectro	Ti	Cr	Mn	Fe	Zr	Nb	
Mapeamento	72,54	0,57	0,49	1,77	10,31	14,32	
média dos espectros 2, 4 a 12	75,39	0,46	0,06	1,79	8,99	13,31	
média dos espectros 13 a 20	68,92	0,81	0,55	2,49	10,23	16,99	
Composição da liga Ti-13Nb-13Zr segundo a norma ASTM F1713 – 08	balanço			0,25	12,5 - 14,0	12,5 - 14,0	
Tolerância segundo a norma ASTM F1713 – 08				(+0,10)	(±0,4)	(±0,3)	

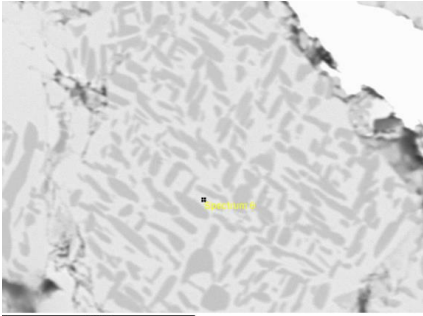
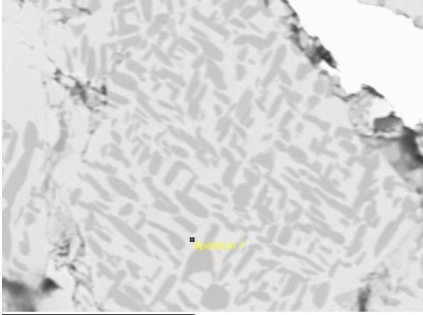
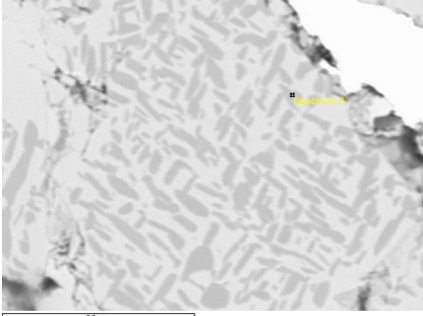
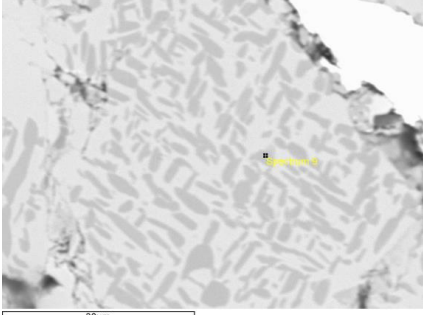
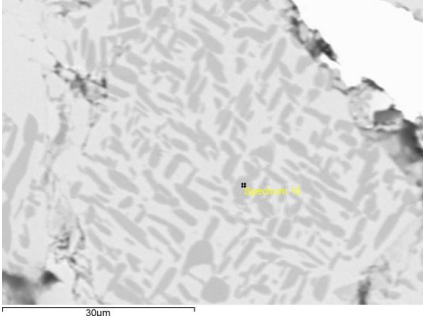
Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal, obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação de 1000x e detector de EDS. Todos os resultados foram normalizados e apresentados em %p.

Tabela 22 – Tabela de resultados das análises de EDS nos espectros de 1 a 22, com as respectivas imagens MEV indicando como e onde foi realizado cada espectro da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, seção apresentada na Figura 45 (c).

	Espectro	Ti	Zr	Nb
1		2,543		97,457
2		65,008	13,349	21,643
3		68,784	14,003	17,213
4		77,587	11,914	10,5
5		66,947	14,887	18,166

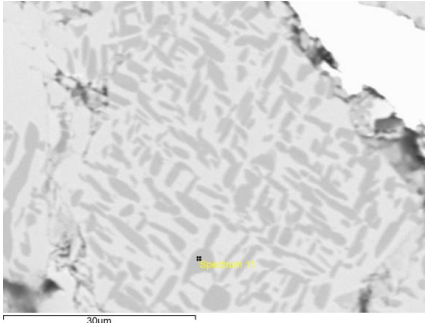
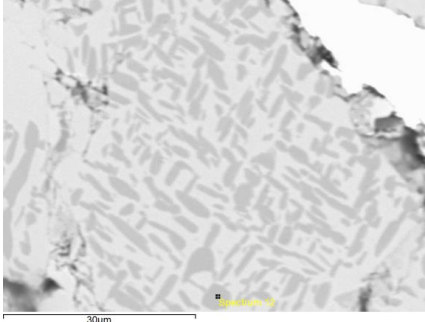
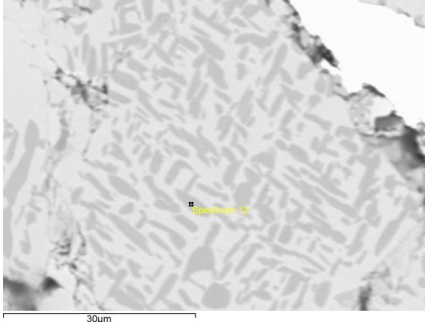
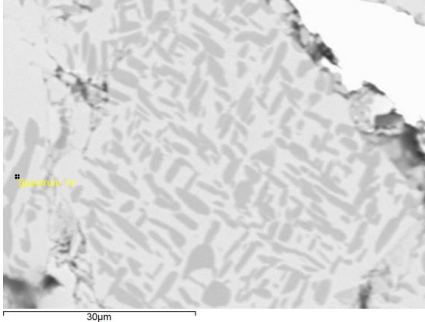
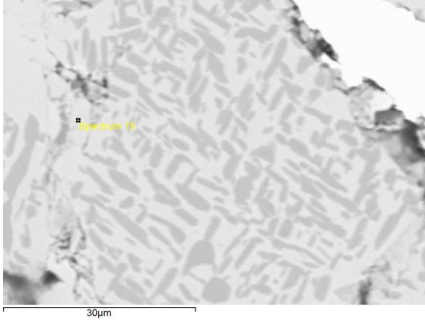
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
6		67,054	14,794	18,152
7		72,704	13,034	14,262
8		71,412	13,014	15,574
9		75,199	12,639	12,162
10		74,263	12,993	12,744

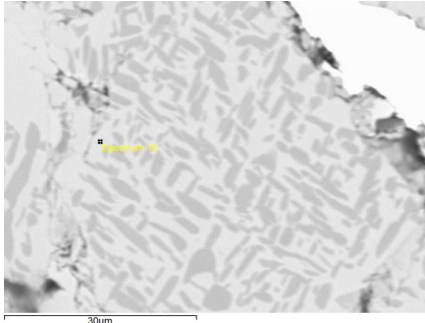
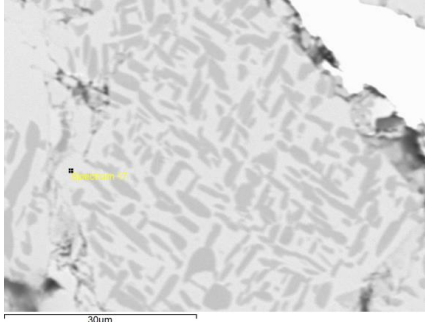
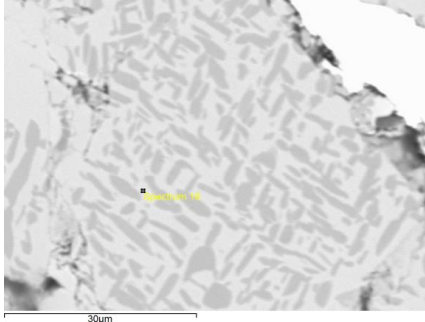
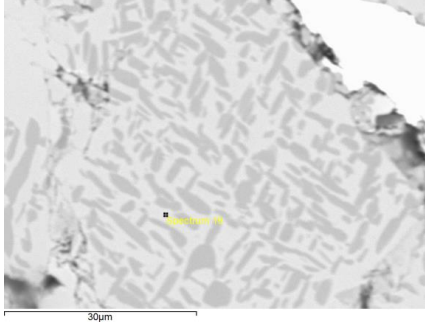
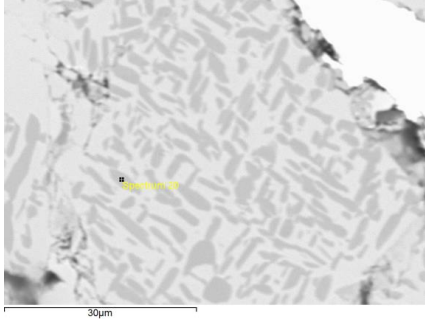
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
11		69,808	13,912	16,28
12		82,777	10,986	6,237
13		69,411	13,726	16,862
14		82,954	11,022	6,024
15		65,531	13,359	21,11

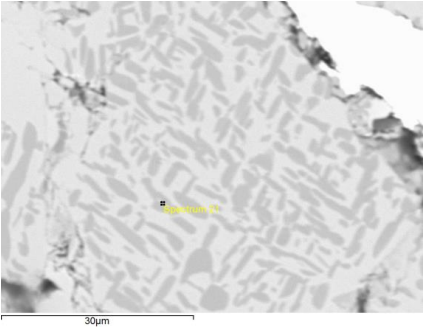
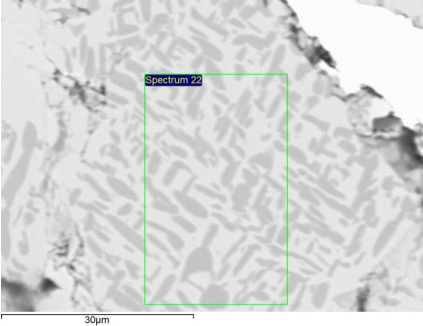
Continua

Continuação

	Espectro	Ti	Zr	Nb
16		65,082	14,522	20,396
17		64,115	15,072	20,813
18		75,482	12,653	11,865
19		63,853	15,728	20,418
20		77,616	12,102	10,282

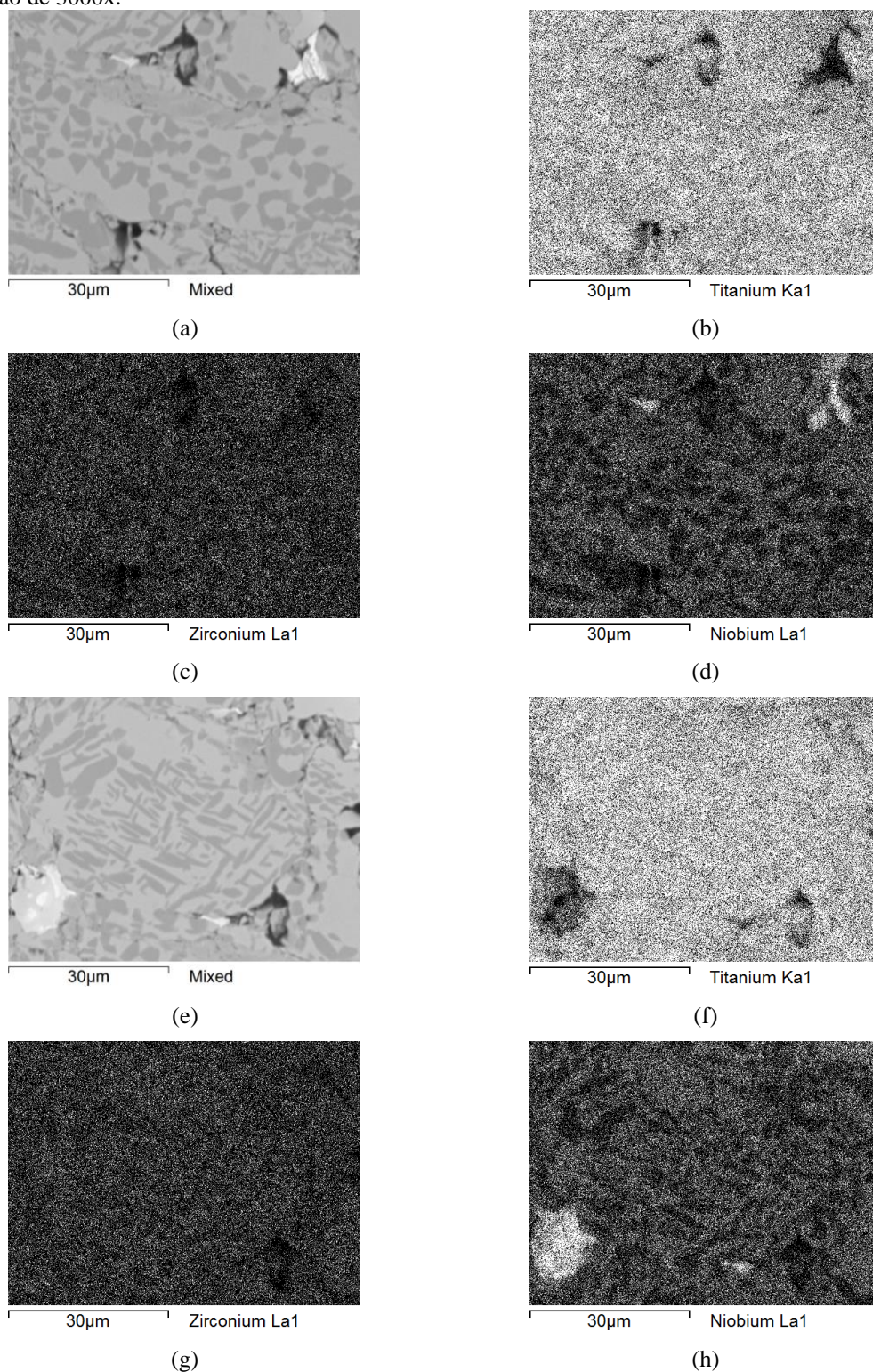
Continua

Conclusão

	Espectro	Ti	Zr	Nb
21		71,515	13,469	15,016
22		71,523	13,421	15,057
	Mapeamento	66,775	12,625	20,6
	média espectros 2 a 7, e 15 a 19, pontos cinza claros	68,377	13,938	17,685
	média espectros 8 a 14, 20 e 21, pontos cinza escuro	74,995	12,651	12,353
	Norma ASTM F1713-03	balanço	12,5-14,0 (±0,4)	12,5-14,0 (±0,3)

Fonte: Próprio Autor. Análise química quantitativa da amostra Ti13Nb13ZrH2009 parte superior, realizadas na seção longitudinal, obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 3000x e com detector de EDS. Os valores foram normalizados e estão apresentados em %p.

Figura 61 – Imagens de MEV e mapeamento de elementos da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior e ampliação de 3000x.



Fonte: Próprio Autor. Imagens da amostra Ti13Nb13ZrH4002 parte superior, realizadas na seção apresentada. As imagens foram obtidas no MEV HITACHI 3000 com ampliação 3000x e detector de EDS. As figuras (a) e (e) é uma imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. As figuras (b) a (d) e (f) a (h) são imagens obtidas com detector de EDS para mapeamento dos elementos. As figuras: (b) e (f) são referentes ao mapeamento do elemento titânio; (c) e (g) são referentes ao mapeamento do elemento zircônio; e (d) e (h) são referentes ao mapeamento do elemento nióbio.

Apêndice H – Análise química do gás hidrogênio fornecido pela *Air Liquide*

Tabela 23 – Tabela com os resultados de análise química da pureza do gás hidrogênio fornecido pela Air Liquide, utilizado no processo de hidrogenação dos cavacos da liga Ti-13Nb-13Zr.

Análise	Resultado
Pureza do gás	99,999 %
Nitrogênio (N ₂)	< 5,000 Micromol
Umidade	< 2,000 Micromol
THC	< 0,500 Micromol
Dióxido de Carbono (CO ₂)	< 1,000 Micromol
Oxigênio (O ₂)	< 1,000 Micromol

Fonte: Próprio Autor.