

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

OBTENÇÃO DE TITÂNIO PARTICULADO PELO PROCESSO
HIDRETAÇÃO-DEHIDRETAÇÃO

Cristine Machado Schwanke

Tese para obtenção do título de Doutorado
em Engenharia

Porto Alegre
2000

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

OBTENÇÃO DE TITÂNIO PARTICULADO PELO PROCESSO
HIDRETAÇÃO-DEHIDRETAÇÃO

Cristine Machado Schwanke
Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação

Porto Alegre
2000

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia de Transformação. e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Lírio Schaeffer

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira -COPPE/UFRRJ

Prof. Dr. Ing. Luís Frederico Pinheiro Dick - PPGEM/UFRGS

Dr. Ing. Rodinei Medeiros Gomes - LdTM/UFRGS

Prof. Dr. Arão de Matos Dias - ULBRA

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

Dedico ao meu esposo, meus pais, amigos
e colegas

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao Professor Dr. Ing. Lirio Schaeffer pela orientação e apoio na execução deste trabalho.

Ao Dr. Rodinei M. Gomes pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado.

Aos colegas Julio C. Menegotto, Tiago V. Capellari, Elias, André R. Milke, Eduardo C. Milke, Marcelo Rei, Alexandre Galio, Andréia Schaeffer, Dra. Dalva e Prof. Júpiter P. de Souza, pelas sugestões e observações valiosas.

Ao Professor Dr. J. Breme e seu grupo (Universidade de Saarland) pelas valiosas contribuições.

Ao DLR/Alemanha pelo financiamento referente aos equipamentos empregados na execução deste trabalho.

A Empresa TiBrasil Ltda. pela doação da matéria-prima empregada neste trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
SUMÁRIO.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XIV
RESUMO.....	XV
ABSTRACT.....	XVI
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	2
2.1.1 Características Metalúrgicas.....	2
2.1.2 Classificação do Titânio e suas Ligas.....	5
2.1.3 Propriedades Mecânicas.....	8
2.1.4 Propriedades Físicas.....	11
2.1.5 Resistência à Corrosão.....	13
2.1.6 Sistema Ti-H.....	14
2.2 PRODUÇÃO DE PÓ DE TITÂNIO.....	16
2.2.1 Cominuição.....	17
2.2.2 Atomização.....	20
2.2.3 Processo Hurd	24
2.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO.....	25
2.3.1 Características dos Pós Metálicos	25
2.4 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO E SUAS LIGAS.....	35
2.4.1 Fabricação de Componentes através da Metalurgia do Pó Convencional.....	36
2.4.2 Fabricação de Componentes através do Processo de Moldagem de Pós por Injeção.....	36
2.4.3 Sinterização.....	42
2.4.4 Pós usados na Metalurgia do Pó e Moldagem de Pós por Injeção	46
2.5 APLICAÇÃO DO Ti E SUAS LIGAS.....	47
3 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	50

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	50
3.2 PRODUÇÃO DO PÓ.....	53
3.2.1 Preparação das Amostras.....	53
3.2.2 Processo HDH.....	53
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO HDH.....	57
3.4 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO HDH POR METALURGIA DO PÓ CONVENCIONAL (MP).....	62
3.5 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO HDH POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI).....	67
3.6 TESTE PILOTO DE PÓ DE TITÂNIO HDH NA ÁREA MÉDICA.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	72
4.2 PRODUÇÃO DO PÓ-HDH.....	72
4.2.1 Hidratação.....	73
4.2.2 Cominuição.....	75
4.2.3 Dehidratação.....	76
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ HDH.....	78
4.4 PROCESSAMENTO POR METALURGIA DO PÓ CONVENCIONAL DO PÓ DE TITÂNIO HDH.....	88
4.5 PROCESSAMENTO POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO HDH.....	93
4.6 TESTE PILOTO DO PÓ DE TITÂNIO TI-HDH NA ÁREA MÉDICA.....	95
5 CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
APÊNDICES.....	105

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1.1 - Formas cristalinas do titânio.....	2
Figura 2.1.2 - O efeito dos elementos de ligação sobre o diagrama de fase do titânio.....	3
Figura 2.1.3 - Diagrama de fase Ti-O.....	4
Figura 2.1.4 - Efeito da concentração de oxigênio sobre as propriedades mecânicas do titânio	10
Figura 2.1.5 - Influência da concentração de oxigênio na dureza em titânio	10
Figura 2.1.6 - Coeficientes de difusão de oxigênio em titânio nas estruturas alfa e beta.....	11
Figura 2.1.7 - Características corrosão do titânio em solução aquosa NaCl.....	14
Figura 2.1.8 - Diagrama de fases do sistema Ti-H.....	15
Figura 2.2.1 - Micrografia do pó produzido pelo processo HDH (MEV).....	20
Figura 2.2.2 - Diagrama esquemático do processo HDH.....	20
Figura 2.2.3 - Diagrama esquemático da atomização à gás para ligas de titânio.....	21
Figura 2.2.4 - Processo de atomização por indução de gotejamento do fundido.....	22
Figura 2.2.5 - Micrografia do pó obtido através do processo de eletrodo rotatório à plasma da liga Ti6Al4V obtida através do processo de eletrodo.....	23
Figura 2.2.6 - Diagrama esquemático do processo de eletrodo rotatório à plasma com sistema de limpeza.....	23
Figura 2.2.7 - Micrografia de partículas de pó Ti6Al4V selecionadas diretamente de mistura de cloretos.....	25
Figura 2.3.1 - Desenho esquemático de algumas possíveis formas de pó e sua descrição qualitativa.....	29
Figura 2.3.2 - Micrografias (MEV mostrando tamanhos e formas diferentes de pós.....	29
Figura 2.3.3 - Diagrama esquemático mostra várias formas de estrutura de poro interno em uma partícula de pó.....	35
Figura 2.4.1 - Desenho esquemático dos passos do processo MPI.....	37
Figura 2.4.2 - Esquema ilustrativo dos mecanismos de auto difusão em processos de sinterização.....	42
Figura 2.5.1 - Exemplos de implantes poro-depositados.....	49

Figura 3.1.1 - Fluxograma de Trabalho.....	52
Figura 3.2.1 - Matéria-prima	53
Figura 3.2.2 - Equipamento do processo Hidretação-Dehidretação.....	54
Figura 3.2.3 - Curva de aquecimento da etapa de hidretação	55
Figura 3.2.4 - Moinho de bolas usado para a cominuição das amostras.....	56
Figura 3.2.5 - Comportamento do nível de vácuo em função do tempo e temperatura de dehidretação.....	56
Figura 3.3.1 - Matriz para teste de densidade aparente pelo método Arnold.....	58
Figura 3.3.2 - Representação esquemática do ensaio de ângulo de repouso	59
Figura 3.4.1 - Ciclo de dehidretação aplicado as amostras de Ti-HDH-sint.....	65
Figura 3.4.2 - Ciclo de sinterização aplicado as amostras de Ti-HDH-sint.....	65
Figura 3.4.3 - Ciclo de dehidretação/sinterização aplicado as amostras de Ti-H ₂ -sint.....	66
Figura 3.5.1 - Equipamentos destinados à moldagem de pós metálicos por injeção à baixa pressão.....	68
Figura 3.5.2 - Matriz destinada à injeção da carga injetável de corpos de prova de compressão	68
Figura 3.5.3 - Ciclo térmico usado nas amostras para extração térmica.....	70
Figura 3.5.4 - Curva de aquecimento usada na sinterização das amostras moldadas.....	70
Figura 4.2.1 - Difração de raio-x da matéria-prima.....	74
Figura 4.2.2 - Típica micrografia da fase hidreto, TiH ₂	74
Figura 4.2.3 - Difração de raio-x do material após a hidretação em 650°C por 60 min.....	75
Figura 4.2.4 - Difração de raio-x do material após a dehidretação.....	77
Figura 4.2.5 - Difração de raio-x: (a) póhidretado (TiH ₂) e (b) pó hidretado (Ti-HDH).....	77
Figura 4.3.1 - Tamanho médio de partícula em função do tempo de moagem.....	83
Figura 4.3.2 - Pós de Ti-HDH, com diferentes granulometrias, do grosseiro ao fino.....	83
Figura 4.3.3 - Pó angular (Ti-HDH).....	84
Figura 4.3.4 - Distribuição granulométrica do pó em um tempo de moagem de 4h., produzindo um tamanho médio de partículas de 45 µm.....	85
Figura 4.3.5 - Concentração de oxigênio (% em peso) em função do tamanho médio de partículas.....	86
Figura 4.3.6 - Comportamento da compressibilidade do pó de titânio TiH ₂ -sint. com tamanho médio de 45 µm	87

Figura 4.3.7 - Comportamento da compressibilidade do pó de titânio-HDH-sint. com tamanho médio de 45 μm	87
Figura 4.4.1 - Micrografia dos sinterizados.....	90
Figura 4.4.2 - Microdureza Vicker's em função da concentração estimada de oxigênio.....	92
Figura 4.6.1 - Fêmures do camundongo com implante.....	95
Figura 4.6.2 - Fêmures em corte (início de ósseointegração).....	96
Figura 4.6.3 - Fêmures em corte (crescimento de uma espécie de calo).....	96

LISTA DE TABELAS

Pág.

Tabela 2.1.1 - Efeitos do oxigênio, nitrogênio e carbono na resistência à tração máxima.....	4
Tabela 2.1.2 - Exemplos de ligas de titânio de acordo com sua classificação.....	5
Tabela 2.1.3 - Requisitos ASTM para os diferentes graus de titânio.....	7
Tabela 2.1.4 - Propriedades mecânicas do titânio e suas ligas forjadas.....	8
Tabela 2.1.5 - Relação de energia de ativação e ganho de dureza com a concentração de oxigênio para uma liga Ti-6Al2Sn4Zr2Mo1.....	11
Tabela 2.1.6 - Propriedades físicas do titânio.....	12
Tabela 2.1.7 - Propriedades físicas do titânio e suas ligas forjadas.....	13
Tabela 2.2.1 - Comparação de pó de titânio produzido por diferentes processos.....	16
Tabela 2.3.1 - Teste de peneiras de acordo com as séries Tyler	26
Tabela 2.3.2 - Composição nominal do pó de titânio e liga Ti-6Al-4V.....	33
Tabela 2.4.1 - Alguns aglutinantes usados para processamento da carga injetável.....	38
Tabela 2.4.2 - Classificação esquemática dos tipos de remoção de aglutinantes baseados nos processos de remoção térmica e por solventes.....	41
Tabela 3.2.1 - Composição Química (% peso) do material inicial.....	53
Tabela 3.4.1 - Identificação das amostras.....	63
Tabela 3.4.2 - Reagente utilizado na revelação dos grãos para análise micrográfica.....	67
Tabela 3.5.1 - Componentes da carga injetável.....	67
Tabela 4.2.1 - Teores de hidreto de titânio TiH ₂	73
Tabela 4.3.1 - Densidade Aparente do pó Ti-HDH (≈ 45 μm).....	78
Tabela 4.3.2 - Densidade Aparente do pó Ti-HDH (≈ 20 μm).....	78
Tabela 4.3.3 - Ângulo de repouso do pó de Ti-HDH (≈ 45 μm) lido, através de instrumento de medida (transferidor).....	79
Tabela 4.3.4 - Ângulo de repouso do pó de Ti-HDH (≈ 20 μm) lido, através de instrumento de medida (transferidor).....	79
Tabela 4.3.5 - Resultados de Densidade Batida do pó Ti-HDH (≈ 45μm).....	80
Tabela 4.3.6 - Resultados de Densidade Batida do pó Ti-HDH (≈ 20 μm).....	80

Tabela 4.3.7 - Composição química do pó TiH_2 (% em peso).....	81
Tabela 4.3.8 - Composição química do pó TiH_2 -sint. (% em peso), amostras sinterizadas.....	81
Tabela 4.3.9 - Composição química do pó Ti-HDH-sint. (% em peso).....	82
Tabela 4.4.1 - Comportamento da densidade das amostras TiH_2 -sint.....	88
Tabela 4.5.1 - Redução em massa após a extração química/térmica.....	94
Tabela 4.5.2 - Redução em massa após a sinterização.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ccc - cúbico de corpo centrado

μm - Micrômetro

Å - Ângstron

α - Alfa (tipo de estrutura cristalina)

β - Beta (tipo de estrutura cristalina)

M_s , M_f - Temperaturas de início e fim da transformação martensítica

MPa - Megapascal = 10^6 Pa

GPa - Gigapascal = 10^{12} Pa

J - Joule

ppm - Partes por milhão

Ca - cerca de

% atm. - Percentual atômico

> - maior do que

< - menor do que

M - metal

ρ - densidade

Ψ - ângulo de repouso

\approx - aproximadamente

\pm - mais ou menos

% - percentual

δ - delta (tipo de estrutura cristalina)

HDH - Hidratação-dehidratação

Q -energia de ativação

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MIP - Moldagem por injeção de pós

MP - Metalurgia do pó

RESUMO

A alta resistência combinada à baixa densidade e resistência à corrosão do titânio e suas ligas apresentam-se de grande importância para indústrias química, automobilística, aeronáutica e biomédica. Todavia, a produção e processamento do titânio possui custos elevados. Consequentemente, muitos esforços tem sido despendidos para reduzir o custo de peças de titânio. Uma alternativa de redução de custo foi produzir peças pela técnica de metalurgia do pó, sem a necessidade de operações secundárias.

Atualmente os métodos usados para produzir pós de titânio são os processos de eletrodo rotatório à plasma e hidratação-dehidratação.

O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar os pós de titânio comercialmente puro, obtidos a partir de sucata de processos de conformação, usando o processo de hidratação-dehidratação (HDH). Sua processabilidade foi testada através das técnicas de moldagem por injeção de pós e metalurgia do pó convencional.

A morfologia, microestrutura e composição dos pós foram caracterizados pelas análises de difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e analisador elementar de hidrogênio. Os resultados mostraram que o processo HDH combinado com a moagem mecânica é capaz de produzir partículas de pó de titânio com tamanho médio na faixa de 7-45 μm , que podem ser usadas nas técnicas de moldagem por injeção de pós e metalurgia do pó convencional, respectivamente.

ABSTRACT

High strength combined with superior corrosion resistance and low density of titanium and its alloys has a great relevance for the chemical, automobile, aeronautic and biomedical industries. However, the titanium production and processing are expensive. Consequently, much effort has been expended to reduce the cost of titanium parts. One alternative of cost reduction has been to produce near-net-shape parts by powder metallurgy technique. Currently, the methods used to produce titanium powders are the plasma rotating electrode and hydride-dehydride processes.

The aim of this work was to produce and characterize pure commercial titanium powder, obtained from scraps of forming processes, using the hydride-dehydride (HDH) process. Its processability was tested by conventional powder metallurgy and powder injection moulding techniques.

Powders microstructure, morphology and composition were characterised by X-ray diffraction, SEM analyses and elemental analysis of hydrogen. The results showed that HDH process combined with mechanical milling are capable of producing titanium particles with a diameter ranging between 7 and 45 μ m, which can be used for the conventional powder metallurgy and injection moulding techniques.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais empregados na fabricação de implantes são alvo de grande controvérsia, devido principalmente à dificuldade de realizar testes de corrosão acelerados em laboratório que simulem um meio semelhante ao encontrado no corpo humano, de tal modo que a seleção de materiais biocompatíveis seja mais eficiente. Diferentes materiais já foram usados, incluindo prata, níquel, aços-carbono, alumínio, latão e cobre e, por análise, destes materiais implantados, tiveram seu uso desaconselhado. Atualmente o aço inoxidável e ligas a base de Co são os mais extensivamente usados, devido aos menores custos envolvidos, porém estas ligas ainda possuem resistência à corrosão e biocompatibilidade limitada. Uma classe de material que vem apresentando excelente biocompatibilidade é o titânio e suas ligas, devido principalmente à alta estabilidade química e termodinâmica da camada de óxido de titânio. Hoje, estas ligas são usadas em uma diversidade de implantes cirúrgicos. Entretanto, quando estas ligas são processados pelas técnicas convencionais que empregam o processo de fundição e usinagem, têm um alto custo de fabricação, o que acarreta diretamente numa redução de mercado.

Baseado nisso, o objetivo deste trabalho é apresentar um processo alternativo para produção de componentes de titânio a um custo competitivo. Dentre os processos de fabricação utilizados para o processamento de componentes estruturais, incluindo também implantes médicos, optou-se pela metalurgia do pó devido a sua grande versatilidade. A redução de custo utilizando-se este processo está fundamentada nos seguintes fatores:

- Domínio da tecnologia de produção de pó de titânio pelo processo HDH;
- Otimização das condições de sinterização, principalmente atmosfera e temperatura de sinterização.

Foi utilizado titânio comercialmente puro, na forma de chapas, como material de partida para o processo de hidretação-dehidretação (HDH). A confecção do produto final foi realizada tanto através da metalurgia do pó convencional como também pela técnica de moldagem de pós por injeção. O emprego da técnica de moldagem por injeção para processamento de pós de titânio está fundamentado no fato de que uma grande classe de implantes, principalmente implantes dentários, possuem geometrias complexas, sendo, portanto, adequadas a serem produzidas por esta técnica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO TITÂNIO E SUAS LIGAS

2.1.1 Características Metalúrgicas

O titânio possui dois estados cristalinos: em baixa temperatura, o titânio tem estrutura cristalina hexagonal compacta ($Ti\alpha$), com $a=2.9505 \text{ \AA}$ e $c=4.6826 \text{ \AA}$; e em alta temperatura, o titânio assume a forma alotrópica beta ($Ti\beta$) de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado com $a = 3.3065 \text{ \AA}$ (Fig. 2.1.1). A transformação alotrópica entre estas duas fases ocorre a $880 \pm 2^\circ\text{C}$ em titânio puro. Esta transformação permite formar ligas compostas de microestruturas α , β , α - β e ainda formação de compostos [1].

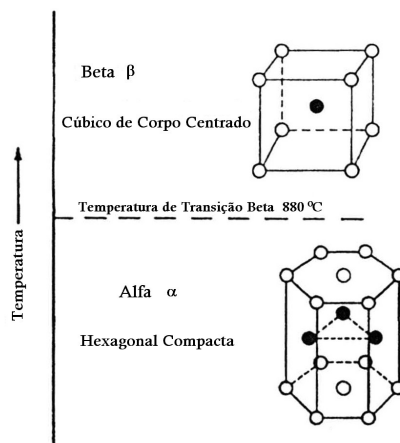


Figura 2.1.1 Formas cristalinas do titânio. [1]

Devido a sua estrutura eletrônica, o titânio pode formar soluções sólidas com a maior parte dos elementos substitucionais, possibilitando muitas ligações, tais como misturas metálicas, covalentes e iônicas. Outras reações podem também ocorrer com elementos intersticiais, tais como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. [1]

A escolha dos elementos de ligação é determinada pela habilidade destes em estabilizar as fases α ou β , pois eles modificam a temperatura de transição α - β . Elementos que elevam esta temperatura são chamados estabilizadores- α , enquanto elementos que a diminuem, estabilizadores- β ; estes podem ainda formar outro sistema binário do tipo eutetóide- β e isomorfo- β . Os elementos isomorfos- β limitam a solubilidade α e quando em

maior quantidade, diminuem a temperatura de transformação. Os elementos eutetóides- β formam compostos intermetálicos pela decomposição da fase β em $Ti\alpha$ e $Ti\delta$ (hidreto de titânio, TiH_2) [2, 3]. Os diagramas de fase binários ilustram estes três tipos de sistemas conforme mostrado na figura 2.1.2

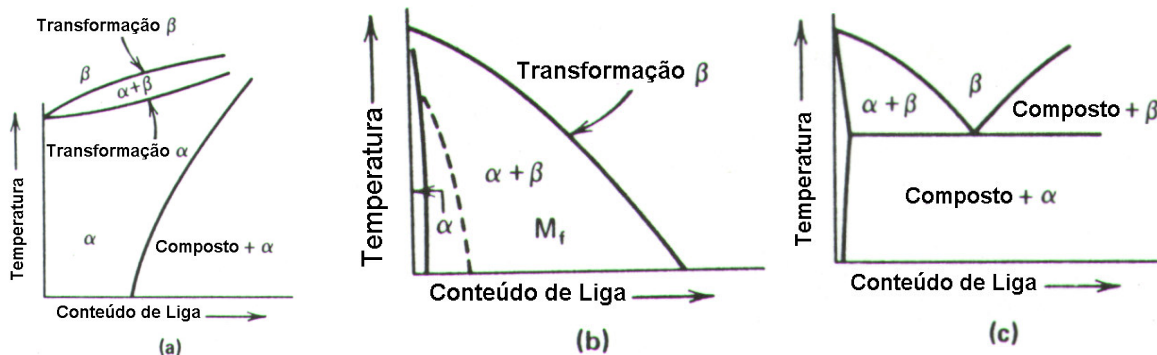


Figura 2.1.2 O efeito dos elementos de ligação sobre o diagrama de fase do titânio. [3]

(a) sistema estabilizador- α , (b) sistema estabilizador- β e (c) sistema eutetóide- β .

Entre os mais importantes elementos de liga estabilizadores da fase α estão incluídos o alumínio, o estanho, o zircônio e os elementos intersticiais, sendo os mais comuns o oxigênio, o nitrogênio e o carbono. Os elementos de liga intersticiais estão normalmente presentes em baixos teores, são considerados como impurezas e possuem grande influência no sentido de reduzir a ductilidade e aumentar a resistência mecânica das ligas à temperatura ambiente. [3]

A tabela 2.1.1 mostra estes efeitos na resistência à tração e alongamento. Estes elementos estão sempre presentes e são de difícil controle. O nitrogênio pode estar presente sob a forma de inclusões de nitreto (TiN), que são prejudiciais para aplicações estruturais aeroespaciais, e portanto seu teor deve ser inferior a 0,05% (em peso). O carbono em concentrações acima de 0,25% (em peso), devido à formação de carbeto de titânio (TiC), aumenta a resistência mecânica e reduz drasticamente a ductilidade. Por este motivo, seu teor é normalmente limitado a aproximadamente 0,08% (em peso) [4]. O oxigênio também tem suas influências de acordo com sua concentração, no diagrama de fase $Ti-O$ da figura 2.1.3, pode ser observado as temperaturas de difusão deste em titânio, conforme suas concentrações; enquanto, nas figuras 2.1.4, 2.1.5 e 2.1.6 a influência deste sobre as propriedades mecânicas pode ser vista.

Os diferentes graus das ligas de titânio são determinados em função do teor residual de oxigênio e ferro (Tab. 2.1.3). Ligas com baixo conteúdo de oxigênio são acompanhadas pela designação ELI (elementos intersticiais extrabaixos) [3, 4].

Tabela 2.1.1 Efeitos do oxigênio, nitrogênio e carbono na resistência à tração máxima. [3]

Concentração de impurezas, % (em peso)	Oxigênio		Nitrogênio		Carbono	
	Resist. à tração máx., MPa	Along., %	Resist. à tração máx., MPa	Along., %	Resist. à tração máx., MPa	Along., %
0.025	330	37	380	35	310	40
0.05	365	35	460	28	330	39
0.1	440	30	550	20	370	36
0.15	490	27	630	15	415	32
0.2	545	25	700	13	450	26
0.3	640	23	Frágil		500	21
0.5	790	18			520	18
0.7	930	8			525	17

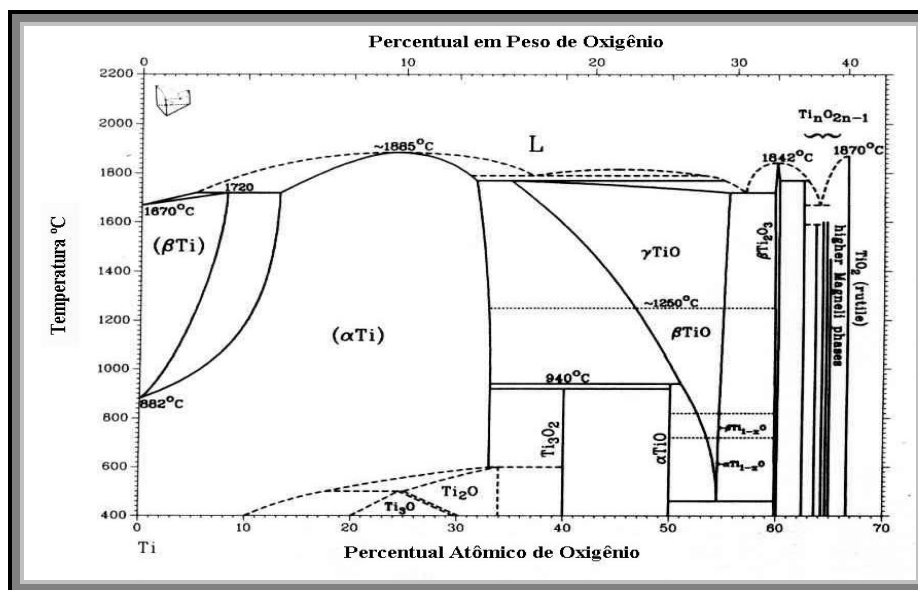


Figura 2.1.3 - Diagrama de fase Ti-O.[72]

Dos elementos estabilizadores da fase α , o considerado mais importante é o alumínio, pois quando adicionado à liga, por seu peso atômico ser menor que o do titânio, diminui a densidade, proporcionando um aumento na relação resistência mecânica/peso da liga. Porém, embora a faixa de solubilidade do alumínio chegue a 27% (em peso), em adições acima de 7,5% (em peso) a liga torna-se frágil, e conseqüentemente, apresenta dificuldades de fabricação. A fragilização é causada pela formação de intermetálicos frágeis do tipo Ti_3Al . A

formação destes intermetálicos ocorre também em sistemas com outros elementos estabilizadores α [3, 4]. Assim é apresentada abaixo, uma equação empírica que visa evitar a formação destes intermetálicos. [2]

$$\% \text{ Al (em peso)} + \frac{\% \text{ Sn (em peso)}}{3} + \frac{\% \text{ Zr (em peso)}}{6} + 10 \times \% \text{ O (em peso)} \leq 9$$

Nos elementos de ligação estabilizadores- β , destacam-se o vanádio, molibdênio, tântalo e nióbio, que são do tipo isomorfo- β ; e manganês, ferro, cromo, cobalto, níquel, cobre e silício do tipo eutetóide- β . As ligas do tipo β são caracterizadas por terem uma densidade mais alta do que a do titânio, sendo facilmente fabricadas e tratadas termicamente. Logo, o propósito da adição de estabilizadores β é produzir microestruturas constituídas por uma mistura de fase α e β , chamadas microestruturas dúplex α - β , ou microestruturas formada totalmente de fase β . A presença de β permite à liga a realização de tratamentos térmicos de têmpera e revenido, resultando em ligas com propriedades mecânicas superiores. Entre os estabilizadores β , o vanádio é o elemento comercial de maior importância. [3, 4]

2.1.2 Classificação do Titânio e suas Ligas

As ligas de titânio são convenientemente classificadas em função das fases presentes em sua microestrutura (tabela 2.1.2):

Tabela 2.1.2 Exemplos de ligas de titânio de acordo com sua classificação. [2]

Tipo α	Tipo próxima- α	Tipo (α + β)	Tipo β
Ti puro	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0,1Si	Ti-6Al-4V	Ti-13V-11Cr-3Al
Ti-5Al-2,5 Sn	Ti-8Al-1Mo-1V	Ti-6Al-6V-2Sn	Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al
-	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr
-	-	Ti-8Mn	Ti-4Mo-4Al-2Sn
-	-	-	Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn

2.1.2.1 Tipo α

São ligas simples com microestrutura predominantemente α , em temperaturas acima de 540°C. A classe principal de ligas α é a família do titânio não ligado,

chamado de titânio "puro", que possui esta microestrutura em baixas temperaturas, transformando-se em uma estrutura β (ccc) acima de 880°C. Outras ligas α contêm adições tais como Al e Sn (Ti5Al2,5Sn e Ti6Al2Sn4Zr2Mo). Ti-5Al-2.5Sn é uma composição freqüentemente utilizada, possuindo boas propriedades criogênicas, soldabilidade e resistência à fluência.[5]

Este material é empregado em uma grande variedade de equipamentos em função da excelente resistência à corrosão, boa soldabilidade e fácil fabricação, sendo fornecido em diferentes formas de produtos (tubos, chapas, fundidos, etc). Entretanto, do ponto de vista de resistência, é bastante limitado, apresentando uma resistência à tração normalmente inferior a 520 MPa. São usualmente recozidas e recristalizadas para remover tensões de trabalho a frio, exibindo pequeno endurecimento por tratamento térmico. [5]

Melhorias sensíveis na resistência mecânica são também obtidas pela adição de um estabilizador α , como alumínio e estanho, os quais produzem aumento de resistência por solução sólida, sem reduzir significativamente a ductilidade.

O titânio "puro", divide-se de acordo com os graus de pureza. Os quatro primeiros graus de titânio puro comercialmente se diferem em conteúdo de oxigênio e ferro, como mostra a tabela 2.1.3. O titânio puro comercialmente de grau 1 tem mais alta pureza e mais baixa resistência (a resistência é controlada pelo nível de impurezas). As duas outras ligas que fazem parte deste grupo são a de grau 7, Ti-0.2Pd e grau 12, Ti-0.8Ni-0.3Mo. Este grupo se distingue pela excelente soldabilidade, formabilidade e resistência à corrosão.

O titânio puro comercial de grau 1 é usado onde a alta pureza é desejada; no entanto o de grau 2 é usado com mais freqüência em virtude de suas propriedades mecânicas superiores e menor custo. Os graus 3 e 4 são versões de mais alta resistência do que o de grau 2, enquanto os graus 7 e 12 têm melhor resistência à corrosão do que o grau 2 em ácidos de redução e clorídricos.

Tabela 2.1.3 Requisitos ASTM para os diferentes graus de titânio. [3]

Elementos	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4	Grau 7	Grau 12
Nitrogênio, máx	0.03	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03
Carbono, máx	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08
Hidrogênio, máx	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Ferro, máx	0.20	0.30	0.30	0.50	0.30	0.30
Oxigênio, máx	0.18	0.25	0.35	0.40	0.25	0.25
Paládio	-	-	-	-	0.12-0.25	-
Molibdênio	-	-	-	-	-	0.2-0.4
Níquel	-	-	-	-	-	0.6-0.9
Total residuais, máx	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Titânio	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.	Bal.

Existem outras classes de liga de titânio para aplicações especiais, tais como ligas de alta resistência à fluência para aplicações a temperaturas elevadas, conferida pela presença de finos intermetálicos de aluminetos ($TiAl$ e Ti_3Al); ligas de supercondução (tipo $Ti-Nb$); ligas com efeito memória ($Ti-Ni$); e ligas para armazenamento de hidrogênio ($Fe-Ti$). A liga $Ti-Fe$ é uma forte candidata para armazenamento de hidrogênio, devido a sua alta solubilidade de hidrogênio na forma hidreto, $FeTiH_2$, a baixas temperaturas. [2, 3]

2.1.2.2 Tipo Próxima- α

São ligas com pequena quantidade de β na microestrutura (tipicamente menos de 2-3% β) e têm um comportamento semelhante às ligas α . Apresentam elevadas propriedades mecânicas para operarem em altas temperaturas (resistência à fluência). Têm sua aplicação em componentes rotatórios de turbinas como palhetas e discos. [3]

2.1.2.3 Tipo (α - β)

São ligas com microestrutura $\alpha+\beta$, obtidas através da adição de estabilizadores da fase β , sendo a liga $Ti-6Al-4V$ a mais usada comercialmente, possuindo uma boa combinação de resistência e ductilidade, podendo ser endurecida por tratamento térmico de solubilização e precipitação [4, 8]. Esta liga é muito utilizada na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas de avião, discos e lâminas de compressores, ventiladores e discos de rotação para aplicações em baixas temperaturas e também para produção de implantes ortopédicos e dentários [3, 5]. Nesta categoria enquadra-se a maior parte das ligas comerciais disponíveis. Outros exemplos de ligas $\alpha-\beta$ são $Ti-3Al-2,5V$, $Ti-$

6Al-6V-2Sn e Ti-10V-2Fe-3Al, como mostrado nas tabelas 2.1.2 e 2.1.4. Com o aumento do constituinte β , torna-se mais difícil a soldabilidade dessas ligas, bem como a sua fabricação sob a forma de lâminas, chapas e tubos. [3]

2.1.2.4 Tipo β

São ligas com mais conteúdo de estabilizadores β e menos α do que as ligas α - β . Têm bons níveis de resistência, alta dureza e densidade, resultado da retenção da fase β com partículas α dispersas. Quando solubilizadas, com posterior tratamento de precipitação, têm boa forjabilidade e conformação a frio, porém baixa resistência fluência. São preferidas quando alta resistência é necessária em temperaturas baixas [5].

2.1.2.5 Aluminetos de Titânio

Froes e Suryanarayana [1] relatam em sua revisão de processamento de pó de ligas de titânio que as convencionais têm capacidade máxima de uso em torno de 595°C, porém os componentes intermetálicos de aluminetos de titânio Ti_3Al (α_2) e $TiAl$ (δ) podem ser aplicadas em temperaturas mais altas do que 900°C, sem perda de suas propriedades mecânicas; como no caso de máquinas de turbinas a gás, que operam em altas temperaturas, aumentando mesmo assim a sua eficiência. Por outro lado, possuem a desvantagem de baixa ductilidade em temperatura ambiente; entretanto *Froes e Suryanarayana*[1] encontram através de seus estudos que a combinação de controle microestrutural e a adição de nióbio ou ainda nióbio somado a outros estabilizadores β seriam uma boa saída para aumentar a ductilidade à temperatura ambiente. Portanto, em ligas Ti_3Al a ductilidade poderá ser elevada acima de 26%, enquanto, em composições de $TiAl$, as mudanças ocorrem nas características de resistência à fratura e de taxa de crescimento de trincas de fadiga. [1]

2.1.3 Propriedades Mecânicas

Na tabela 2.1.4 são apresentadas as propriedades mecânicas do titânio e de suas ligas, conforme especificação da liga e temperatura de aplicação:

Tabela 2.1.4 Propriedades mecânicas do titânio e suas ligas forjadas. [3]

Composição Nominal, % (em peso)	ASTM B-265	Propriedades Mecânicas								
		Temperatura ambiente				Temperaturas extremas				
		Resist. à tração, MPa	Limite de resist., MPa	Along., %	Redução em área, %	Teste em Temper., °C	Resist. à tração, MPa	Lim. de resist., MPa	Along., %	Redução em área, %
Comercialm. puro										
99.5	Grau 1	331	214	30	55	315	152	97	32	80
99.2	Grau 2	434	346	28	50	315	193	117	35	75
99.1	Grau 3	517	448	25	45	315	234	138	34	75
99.0	Grau 4	662	568	20	40	315	310	172	25	70
99.2	Grau 7	434	346	28	50	315	186	110	37	75
98.9		517	448	25	42	315	324	207	32	-
Ti-5Al-2,5Sn	Grau 6	862	807	16	40	315	565	448	18	45
Ti-8Al-1Mo, 1V		1000	952	15	28	540	621	517	25	55
Ti-6Al-2Sn, 4Zr-2Mo		979	896	15	35	540	648	490	26	60
Ti-3Al-2,5V		690	586	20	-	315	483	345	25	-
Ti-6Al-4V	Grau 5	993	924	14	30	540	531	427	35	50
Ti-6Al-6V, 2Sn		1069	1000	14	30	315	931	807	18	42
Ti-10V-2Fe, 3Al		1276	1200	10	19	315	1103	979	13	42

Tabela 2.1.4 Continuação

Composição Nominal, % (em peso)	ASTM B-265	Resist. ao impacto Charpy, J/m	Dureza
Comercialmente puro	Grau 1	-	HB 120
99.5		43	HB 200
99.2	Grau 2	38	HB 225
99.1	Grau 3	20	HB 265
99.0	Grau 4	43	HB 200
99.2	Grau 7	-	-
98.9		26	HRC 36
Ti-5Al-2,5Sn	Grau 6	33	HRC 35
Ti-8Al-1Mo, 1V			HRC 32
Ti-6Al-2Sn, 4Zr-2Mo		-	-
Ti-3Al-2,5V		19	HRC 36
Ti-6Al-4V	Grau 5	18	HRC 38
Ti-6Al-6V, 2Sn		-	-
Ti-10V-2Fe, 3Al		-	-

2.1.3.1 Efeito do Oxigênio

O oxigênio funciona como agente fragilizante na matriz de titânio, enquanto na figura 2.1.6 pode ser observado a difusão deste em titânio, a figura 2.1.4 mostra o efeito da concentração de oxigênio sobre as propriedades mecânicas do titânio [71]. A figura 2.1.5 e a tabela 2.1.5 ilustram o comportamento da concentração de oxigênio na dureza de uma liga Ti6Al2Sn4Zr2Mo e Ti CP.[66]

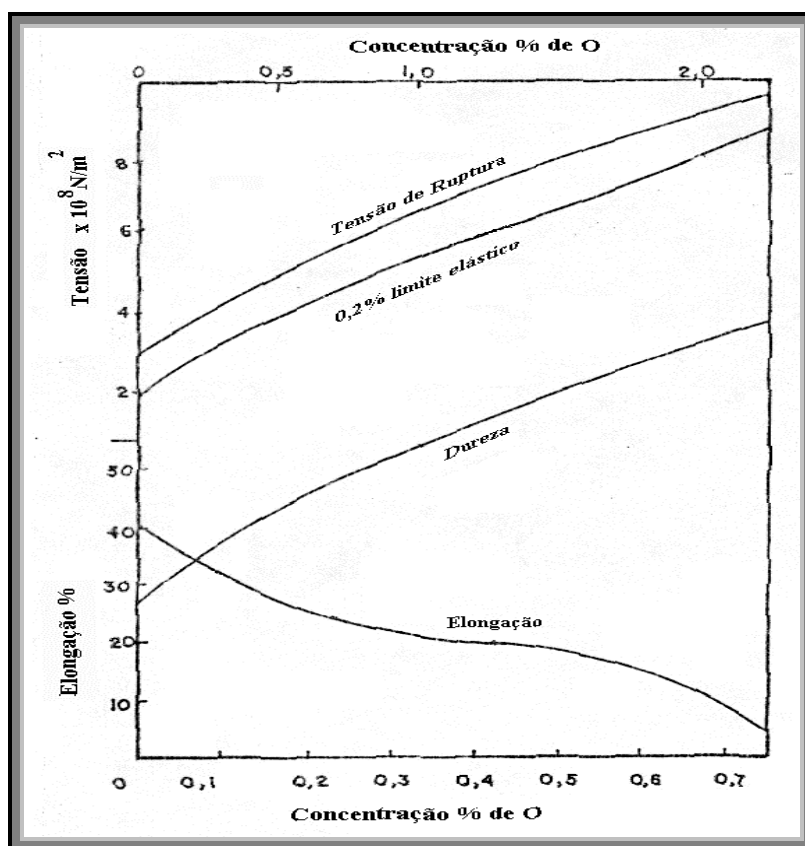


Figura 2.1.4 Efeito da concentração de oxigênio sobre as propriedades mecânicas do titânio[60].

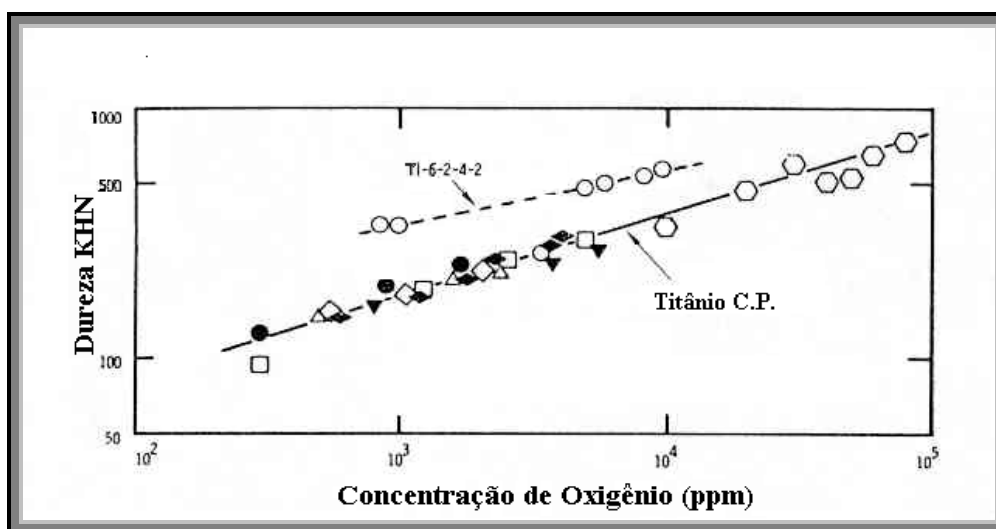


Figura 2.1.5 Influência da concentração de oxigênio na dureza em titânio [66]

Tabela 2.1.5 Relação de energia de ativação e ganho de dureza com a concentração de oxigênio para uma liga Ti-6Al2Sn4Zr2Mo [66].

Ganho de Dureza (Δ KHN)	Concentração de Oxigênio (ppm)	Energia de Ativação Calculada Q (cal/mol)
20	1.180	48.400
40	1.480	48.400
60	1.900	48.400
80	2.440	47.800
100	3.050	48.100
160	5.400	49.400
280	13.500	48.300

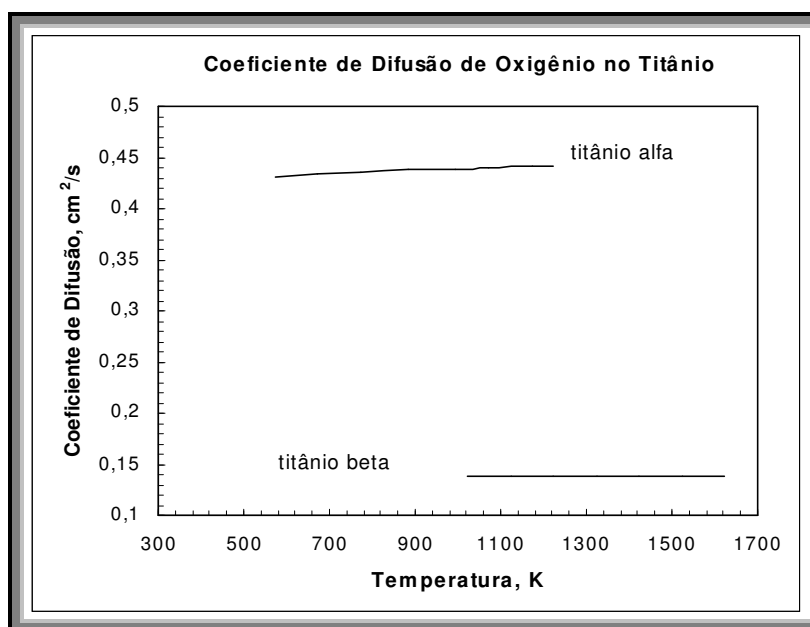


Figura 2.1.6 Coeficientes de difusão de oxigênio em titânio nas estruturas alfa e beta [72].

2.1.4 Propriedades Físicas

As mais importantes propriedades físicas de titânio do ponto de vista comercial é a alta razão entre a resistência mecânica e densidade (resistência máxima > 690 MPa e uma densidade de 4,507 g/cm³).

Em temperaturas na faixa de -200°C a 540°C , as ligas de titânio possuem uma relação resistência/densidade superior às ligas de aço, alumínio e níquel. À temperatura ambiente, esta relação é igual à do magnésio (Mg-9Zn-Al), 2 vezes maior do que a do aço inoxidável, 1,5 vezes maior do que a do alumínio e 3 vezes maior do que a do níquel.[3]

Por possuir alto ponto de fusão (1670°C), o titânio pode ser ligado para manter a resistência acima do limite útil das ligas de alumínio e magnésio, enquanto suas ligas podem ser produzidas com resistência equivalente ao aço de alta resistência, com densidades em torno de 60% das ligas de ferro. Essas propriedades fornecem ao titânio uma única posição em aplicações, entre $150-550^{\circ}\text{C}$, em que a razão resistência/peso é o único critério [3,4]. As propriedades físicas do titânio são apresentadas na tabela 2.1.6, enquanto a tabela 2.1.7 mostra as propriedades físicas do titânio e de suas ligas forjadas.

Tabela 2.1.6 Propriedades físicas do titânio. [3]

Propriedades		Valor
Ponto de fusão, $^{\circ}\text{C}$		1668 ± 5
Ponto de Ebulição, $^{\circ}\text{C}$		3260
Densidade, g/cm^3	Fase α em 20°C	4.507
	Fase β em 885°C	4.35
Transformação alotrópica, $^{\circ}\text{C}$		882.5
Calor latente de fusão, kJ/kg		440
Calor latente de transição, kJ/kg		91.8
Calor latente de vaporização, MJ/kg		9.83
Entropia a 25°C , J/K.mol		30.3
Coeficiente de expansão térmica em $20^{\circ}\text{C} / ^{\circ}\text{C}$		8.41×10^{-6}
Condutividade térmica em 25°C , W/(m.K)		21.9
Emissividade		9.43
Resistividade elétrica em 20°C , $\text{n}\Omega.\text{m}$		420
Suscetibilidade magnética, mks		180×10^{-6}
Módulo de elasticidade, GPa	Tração	~ 101
	Compressão	103
	Torção	44
Coeficiente de Poisson		~ 0.41
Parâmetros de rede, nm	α a 25°C	$A_0 = 0.29503$
		$C_0 = 0.46531$
	β a 900°C	$A_0 = 0.332$
Pressão de vapor, kPa		$\text{Log } P_{\text{kPa}} = 5.7904 - 24644/T - 0.000227 T$
Calor específico, $T > 298 \text{ K}$, J/(kg.K)		$C_p = 669.0 - 0.037188 T - 1.080 \times 10^{-7} / T^2$

Tabela 2.1.7 Propriedades físicas do titânio e ligas de titânio forjadas. [3]

Composição Nominal, % (em peso)	ASTM B-265	Propriedades Físicas						
		Coeficiente de expansão térmica linear, $\mu\text{m}/(\text{m.K})$		Módulo de elasticidade GPa	Módulo de cisalhamento, GPa	Coefic. de Poisson's	Densidade g/cm^3	Condições
		21-100°C	21-538°C					
Comercialmente puro								
99.5	Grau 1	8.7	9.8	102	39	0.34	4.5	Recoz.
99.2	Grau 2	8.7	9.8	102	39	0.34	4.5	Recoz.
99.1	Grau 3	8.7	9.8	103	39	0.34	4.5	Recoz.
99.0	Grau 4	8.7	9.8	104	39	0.34	4.5	Recoz.
99.2	Grau 7	8.7	9.8	102	39	0.34	4.5	Recoz.
98.9							4.5	Recoz.
Ti-5Al-2,5Sn	Grau 6	9.4	9.6	110			4.5	Recoz.
Ti-8Al-1Mo, 1V		8.5	10.1	124	47	0.32	4.4	Recoz.
Ti-6Al-2Sn, 4Zr-2Mo		7.8	8.1	114			4.5	Recoz.
Ti-3Al-2,5V		9.6	9.9	107			4.5	Recoz.
Ti-6Al-4V	Grau 5	8.7	9.6	114	42	0.342	4.4	Recoz.
Ti-6Al-6V, 2Sn		9.0	9.6	110			4.5	Recoz.
Ti-10V-2Fe, 3Al				112			4.6	Solução e Precipitação

2.1.5 Resistência à Corrosão

O titânio é resistente à corrosão em todos os ambientes naturais, como ar (poluído ou com umidade oceânica), solo (ambientes do tipo sal mineral) e a maior parte das águas contaminadas industrialmente. Por estas razões, 20-30% do consumo de titânio está em aplicações em que é necessária a resistência à corrosão. [3]

O titânio é um metal ativo, que forma um filme de óxido estável, tenaz, homogeneamente distribuído na superfície (sem presença de poros), sendo este filme de óxido responsável pela excelente resistência à corrosão das ligas de titânio. Porém, quando o filme óxido é rompido, a taxa de corrosão cresce rapidamente [3, 29]. Por outro lado, com uma pequena quantidade de água o dano pode ser reparado. O titânio é resistente à corrosão em ambientes oxidantes, neutros e de redução inibida. [4]

O titânio é suscetível à corrosão localizada e corrosão sob tensão em meios aquosos de cloretos [2]. A área de suscetibilidade é mostrada na figura 2.1.7 como uma função do conteúdo de cloreto de sódio e temperatura. [3]

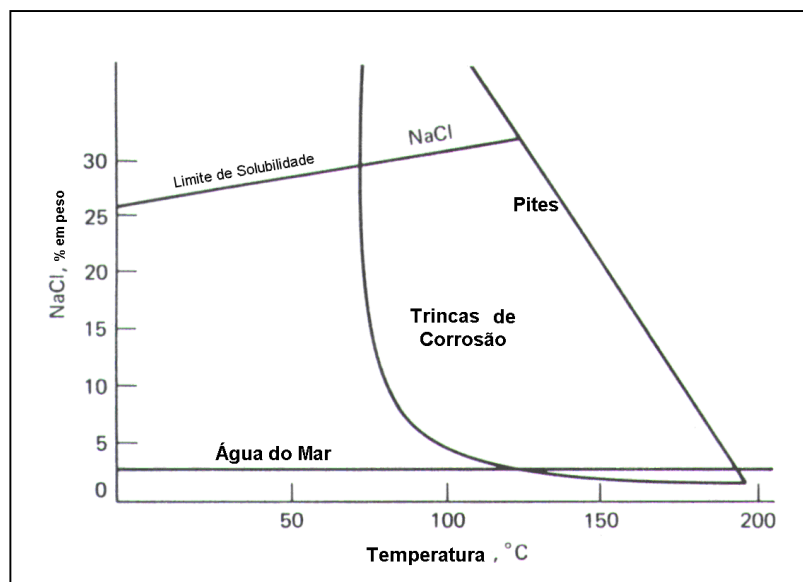


Figura 2.1.7 Características de corrosão do titânio em solução aquosa NaCl. [3]

O titânio é suscetível à fratura devido à fragilização por hidrogênio. Este ataca inicialmente a superfície, onde há maiores contaminações. Em geral, o titânio absorve acima de 80°C ou quando tem-se áreas de alta tensão. No caso de ar, o titânio resiste à oxidação até temperaturas em torno de 650°C, sendo que a ignição espontânea do pó de titânio ocorre quando há misturas de gases com mais de 40% de oxigênio sobre carregamento por impacto ou abrasão e em gases halogêneos secos. [3, 4]

2.1.6 Sistema Ti-H

O diagrama de fase do sistema Ti-H é mostrado na figura 2.1.8. Três fases podem existir no sólido, de acordo com o conteúdo de hidrogênio: uma fase α (hcp) contendo hidrogênio em teores acima de 7,8 % atm. ($\text{TiH}_{0,085}$); abaixo da temperatura eutetóide (300°C), onde a solubilidade de hidrogênio na fase α é baixa. Uma fase β , formada em temperaturas acima da eutetóide, que com a adição de hidrogênio inicia a transformação da fase α nesta fase β , pois a solubilidade de hidrogênio na fase β é muito maior do que na fase α . Nesta região de duas fases, as concentrações de hidrogênio nas fases α e β não mudam com o aumento do conteúdo de hidrogênio em uma dada temperatura. Somente há mudanças

em proporções de fase. E, também, precipitados de hidreto (fase δ -cfc), sendo esta mudança de fase completa em uma composição de hidrogênio de 48-60 % atm. ($\text{TiH}_{0,9}$ - $\text{TiH}_{1,5}$). Esta fase é estável em temperatura ambiente e muitas vezes é identificada como a composição estequiométrica TiH_2 (66,7 % atm. de H). [2, 7]

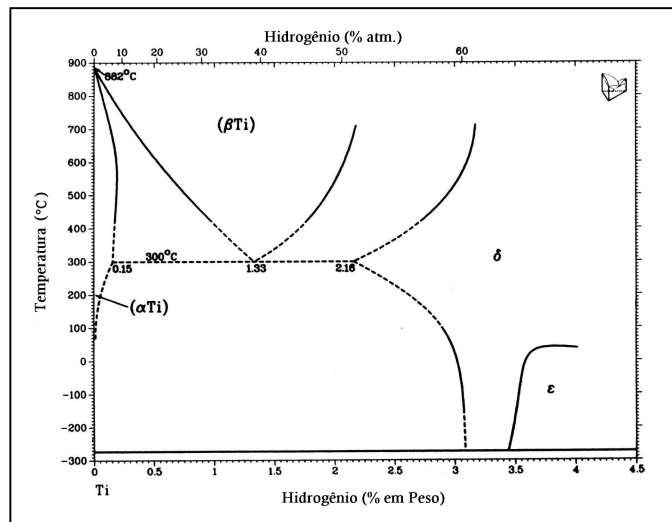


Figura 2.1.8 Diagrama de fases do sistema Ti-H. [7]

O hidrogênio como elemento de ligação em ligas de titânio se diferencia dos outros, pois assim como ele pode ser facilmente adicionado, pode também ser removido sem fusão.[7]

2.1.6.1 Hidreto de Titânio

Hidretos são compostos que contêm o elemento hidrogênio em um estado reduzido. Eles estão sob a forma de qualquer liga binária simples ou hidretos mais complexos. Na forma de H^- o hidrogênio está ligado ionicamente ou covalentemente a um metal. [9]

O sistema de equilíbrio titânio-hidrogênio é do tipo eutetóide simples, com soluções sólidas terminais sendo uma solução alfa de hidrogênio em titânio e uma fase gama aproximando-se da composição estequiométrica TiH_2 [10]. A pureza do hidrogênio e do titânio usados devem ser extremamente altas para se alcançar a composição estequiométrica TiH_2 . A dissociação de TiH_2 inicia em 300°C em vácuo, sendo completada aproximadamente a 600°C . [9]

O pó de hidreto de titânio possui propriedades metálicas, condutividade elétrica e é menos denso e mais frágil do que o metal de origem. Tem cor cinza-metálico com densidade de $3,8 \text{ g/cm}^3$, é estável em temperatura ambiente e inerte na água e em grande parte dos reagentes químicos. Em elevadas temperaturas o hidreto de titânio pode ser atacado por ácidos e agentes oxidantes. O pó de TiH_2 queima rapidamente quando incendiado e reage violentamente quando possui óxidos superficiais.[9]

2.2 PRODUÇÃO DE PÓ DE TITÂNIO

A metalurgia do pó é uma boa opção para a produção de titânio e ligas de titânio especiais e intermetálicas, pois permite desenvolver ligas que não podem ser produzidas pela metalurgia de lingoteamento convencional, proporcionando uma maior economia de material. Mas, a menos que se tenha muito cuidado, a prática de produção de pós pode introduzir contaminantes. Todavia, o relativamente baixo custo de processamento em grandes quantidades (< R\$ 30,00/kg para pó hidretado) torna-a muito atrativa.

Os dois métodos usados pela metalurgia do pó para produção de titânio e suas ligas são a técnica de pré-ligados e o método de mistura elementar. Atualmente, esses métodos vêm sendo aperfeiçoados com o surgimento de novos processos [11]. Na tabela 2.2.1 é mostrado as características do pó de titânio produzido por estes diferentes processos.

Tabela 2.2.1 Comparação do pó de titânio produzido por diferentes processos. [3]

Processo	Tamanho de Partícula, μm		Densidade Teórica, %	Taxa de Fluxo pela ASTM B 213	Forma
	Faixa	50%			
Hidretação-dehidretação	175-400	200	50	45	Angular
Disco rotativo por raio de elétrons	250-500	350	60-65	45	Esférica
Titânio a frio	50-600	200	60-65	40	Esférica
Disco rotatório	100-175	125	45	Sem fluxo	Fibrosa
Eletrodo rotatório	150-275	175	60-65	28	Esférica

A maior parte dos produtos obtidos pelo método de mistura elementar provêm de uma mistura de esponjas finas de titânio com o pó elementar ou liga master. Estas finas esponjas de titânio podem ser obtidas pelo método de redução do cloreto por magnésio

(método Kroll) ou ainda pelo método de redução por sódio (método Hunter) [11-14]. Entretanto, estes pós não são os mais convenientes por não terem repetibilidade em cada carga de produção, pois possuem relativamente altos níveis de impurezas, tipicamente 0,12-0,15 (% em peso) de Cl e granulometria irregular. [26]

Em estudos de técnicas para produção de componentes aeroespaciais de titânio de baixo custo para aplicações críticas através da metalurgia do pó *Eylon* [11] encontrou um grande potencial no crescimento do uso das técnicas de pré-ligados para produção de pó de titânio, por suas excelentes características finais de soldabilidade e propriedades mecânicas, que podem ser equivalentes ou melhores do que as ligas forjadas, com a capacidade de produção de formas complexas, aplicadas principalmente em componentes críticos e que trabalham tensionados, com custos atrativos. Especialmente no presente clima de escassez de titânio, a tendência de seu uso é aumentar. [15, 16]

A seguir são descritos as diferentes técnicas de produção de pós pré-ligados, destacando-se o método de cominuição através do processo de hidretação-dehidretação (HDH), do qual o seu estudo é o objetivo deste trabalho.

2.2.1 Cominuição

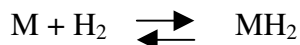
O titânio e suas ligas possuem alta ductilidade, o que dificulta sua cominuição (quebra em partes menores sob a forma de pó) através do processo de moagem[11]. A maioria dos metais elementares formam hidretos. Assim a *hidretação* é um dos processos usados para a fragilização de metais reativos, facilitando a sua moagem. Estes podem ser convertidos para um estado frágil pela introdução de hidrogênio, sob a forma de hidreto, permitindo a sua cominuição (forma de pó).[9, 12]

2.2.1.1 Processo Hidretação-Dehidretação (HDH)

O processo consiste na fragilização de um metal reativo com a introdução de hidrogênio, usando um forno sob alto vácuo na faixa de temperatura de 400-700°C com pressões parciais de H₂, durante um período em torno de 4 h (Hidretação). Após

esta etapa, este é moído em moinho de bolas tipo vibratório sob atmosfera de argônio de alta pureza. Agora, sob a forma de pó, é desgaseificado em vácuo, na faixa de temperatura de 650-760°C, até a completa remoção do hidrogênio (Dehidretação). [12]

Em muitos casos, a reação é simples e direta, consistindo meramente do contato do gás hidrogênio (H₂) com o metal (M). A reação pode ser descrita [17]:



A seta nas duas direções indica que a reação é reversível, sendo o equilíbrio determinado pela pressão do gás hidrogênio. Se a pressão é acima da pressão de equilíbrio, a reação direciona-se para a direita para formar o hidreto; se é abaixo, o hidreto se decompõe em metal e hidrogênio gasoso. [17]

Enquanto o hidrogênio gasoso é mantido em contato com o metal formando hidreto, as moléculas de hidrogênio (H₂) são adsorvidas sobre a superfície do metal. Algumas dessas moléculas dissociam-se em átomos de hidrogênio (H), os quais entram na rede cristalina do metal e ocupam posições específicas no meio dos átomos do metal. Tais posições são chamadas de posições intersticiais. Estes interstícios devem ter um volume mínimo para acomodar facilmente o átomo de hidrogênio. [17]

Quando a pressão do gás é elevada, um número limitado de átomos de hidrogênio é forçado para dentro da rede cristalina. Usualmente, em alguma pressão e concentração crítica, o metal tornar-se saturado em hidrogênio e se transforma em uma nova fase: o hidreto metálico. Se a pressão de hidrogênio é neste momento suavemente elevada, uma quantidade maior de hidrogênio é absorvida, e, conseqüentemente, mais hidreto é formado. Finalmente toda a fase metálica saturada com o hidrogênio original é transformada em hidreto metálico. Além disso, os cristais metálicos têm muitos sítios intersticiais, podendo acomodar uma grande quantidade de hidrogênio de maneira mais compactada. Em muitos hidretos, o número de átomos de hidrogênio no cristal será 2 ou 3 vezes o número de átomos metálicos. [17]

Uma das propriedades fundamentais dos hidretos metálicos é seu calor de formação. O efeito do calor pode ser maior, caso este seja proporcional à estabilidade do hidreto, que é a facilidade ou dificuldade com que o hidrogênio é levado para fora do sistema. Quanto mais estável é um hidreto, mais altas temperaturas e calor de decomposição necessitará. [17]

O processo HDH pode usar as várias formas de matéria-prima produzidas pela metalurgia convencional, como chapas e barras, porém as sucatas de usinagem, tais como lascas, cavacos e lâminas de titânio e suas ligas, são preferidas como matéria-prima, pois, além de serem materiais de baixo custo, o hidrogênio leva menos tempo para difundir-se no interior delas, pois possuem uma maior área superficial para a reação do gás. [12]

As chapas finas a serem hidretadas são submetidas a uma limpeza com reagentes químicos para minimizar a contaminação do sistema titânio-hidrogênio, evitando a formação do filme óxido, o qual inibe a absorção do hidrogênio pelo metal. [9]

O pó obtido possui forma angular (Fig. 2.2.1) e geralmente mostra um aumento no conteúdo de oxigênio de 700 a 800 ppm sobre a matéria-prima. Por outro lado, isso apresenta uma desvantagem para o fluxo e empacotamento do pó, devido à formação de vazios das partículas angulares e densidade de empacotamento ser mais baixa do que a das partículas esféricas [12, 13]. Todavia, o pó produzido por este processo promove vantagens no processamento usando baixa pressão de compactação e temperatura com bom controle microestrutural, além do baixo custo na produção em escala [12, 18]. O diagrama esquemático do processo é ilustrado na fig. 2.2.2.

Vários quilogramas de pó podem ser produzidos por este processo com boa reprodutibilidade das distribuições do tamanho de pó em múltiplas corridas. Atualmente vários aspectos físicos do pó HDH indicam sua eminente suscetibilidade para o processamento de materiais "near-net-shape" e porosos. [12]

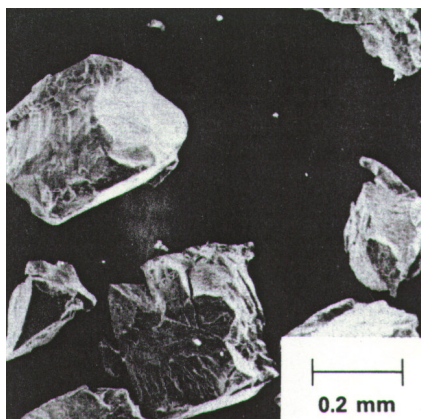


Figura 2.2.1 Micrografia do pó produzido pelo processo HDH em MEV. [12]

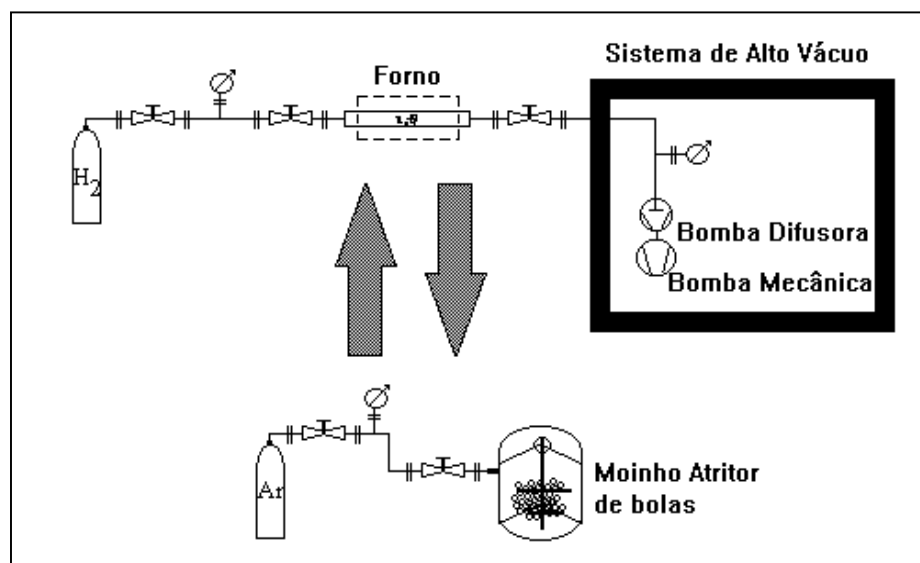


Figura 2.2.2 Diagrama esquemático do processo HDH. [19]

2.2.2 Atomização

Devido à extrema reatividade com oxigênio que ocorre durante a fusão do titânio, a produção de pó de titânio não pode ser facilmente realizada pelos processos rotineiros de atomização, como em metais menos reativos. Foram desenvolvidos processos de atomização com fusão local. [11, 12]

2.2.2.1 Atomização a Gás (desenvolvido pela Crucible Research e GEAE)

O processo de atomização a gás, desenvolvido para aplicações espaciais, oferece um potencial para produção de novas ligas sem aumento das taxas de solidificação e resfriamento. [11, 12, 20]

O sistema utiliza para fusão um eletrodo não consumível e um bocal inerte, que é usado para produzir um jato fundido controlado. O jato é atomizado através do uso de um anel de gás argônio (ou hélio). A alta pressão do gás interfere no metal fundido, partindo o metal em pequenos pedaços solidificados. Antes de ser fundida, a liga passa por um longo período de homogeneização para depois ser atomizada [20]. O processo é ilustrado na fig. 2.2.3.

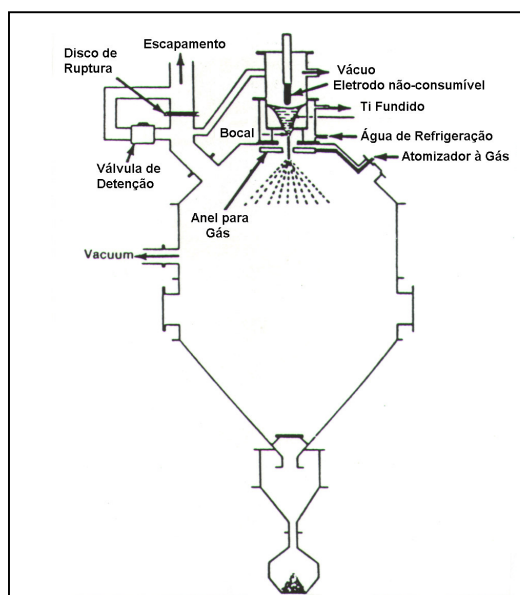
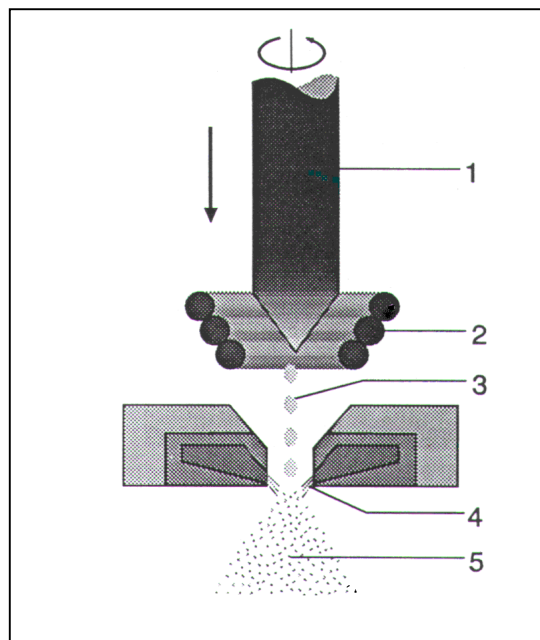


Figura 2.2.3 Diagrama esquemático da atomização a gás para ligas de titânio. [20]

2.2.2.2 Processo de Atomização por Indução de Gotejamento do Fundido (processo de fusão de cerâmica combinado com a técnica de atomização com gás inerte)

Um eletrodo de rotação vertical é continuamente fundido na frente da seção. O metal líquido alcança uma temperatura alta pelo baixo fluxo final do material de partida. A fusão geométrica do material de partida é muito importante para um gotejamento

satisfatório do metal líquido dentro do sistema de baixo jato. Após, o metal líquido cai através do bocal de gás inerte e então o material é atomizado em uma alta velocidade do jato de gás [21]. A fig. 2.2.4 mostra o sistema descrito.



1 - Eletrodo 3 - Fundido 5 - Pó
2 - Bobina indutora 4 - Bocal

Figura 2.2.4 Processo de atomização por indução de gotejamento do fundido. [21]

2.2.2.3 Processo de Eletrodo Rotatório a Plasma (PERP)

Este processo é um refinamento do processo de eletrodo rotatório básico, sendo desenvolvido para satisfazer a alta qualidade do Ti, livre de inclusões e outros contaminantes que podem formar sítios para inicialização da fadiga no produto final [22,23,24].

O processo de eletrodo rotatório a plasma é muito conveniente para produzir partículas esféricas grosseiras, muito usadas na formação de estruturas porosas, como em hastes de mecanismos protéticos. O processo envolve fusão do metal, o qual é centrifugado para solidificar-se em partículas esféricas. O processamento é usualmente conduzido sob uma atmosfera de gás inerte, sendo o hélio o preferido por suas excelentes propriedades de transferência de calor. O processo usa um cátodo de tungstênio exposto em

oposição ao material de interesse conectado como o ânodo em circuito. Os pós usados por este processo têm boa fluidez e empacotamento [22]. Ver fig. 2.2.5.

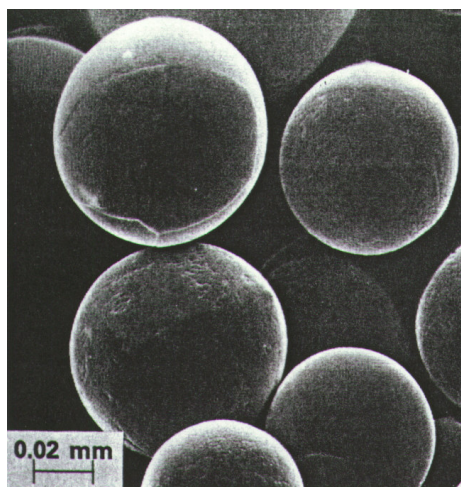


Figura 2.2.5 Micrografia do pó obtido através do processo de eletrodo rotatório à plasma da liga Ti6Al4V [22].

A remoção de partículas de tungstênio junto com uma limpeza geral do pó pelos diferentes métodos de separação, submetido a alguns níveis de tratamento, previne a migração de impurezas dentro do pó em todos os estágios do processo. O sistema completo é mostrado na fig. 2.2.6. Ele combina o equipamento do processo PERP com um sistema de limpeza, onde o pó é tratado, empacotado e avaliado pelo conteúdo de impureza pelo método de elutriação à água [12, 22].

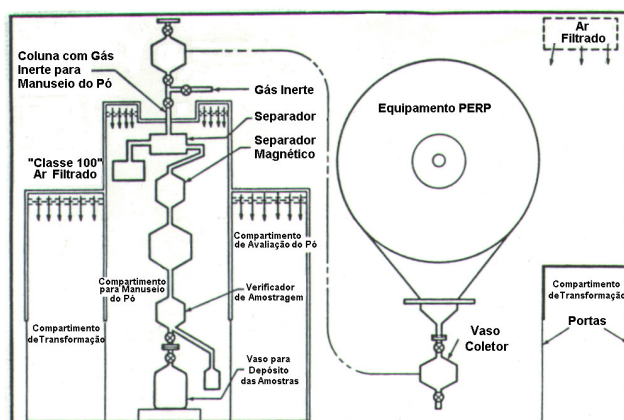


Figura 2.2.6 Diagrama esquemático do processo eletrodo rotatório à plasma (PERP) com sistema de limpeza.[22]

2.2.2.4 Solidificação Rápida

O processo consiste em forçar o metal ou liga no estado líquido a passar através de um pequeno orifício e desintegrar a corrente líquida formada mediante um jato de ar comprimido, vapor ou gás inerte, o que promove a rápida solidificação do metal em finas partículas, as quais são colhidas em coletores especiais por meio de um sistema de sucção.

Geralmente, o processo é realizado através da atomização a gás ou em duplo estágio de atomização centrífuga seguido por resfriamento forçado com gás [12]. Isso conduz a microestruturas ultrafinas, extensão do limite de solubilidade e formação de fases metaestáveis, conferindo combinações únicas de propriedades mecânicas e físicas [12, 22].

As técnicas de solidificação rápida [23, 25] têm sido usadas para desenvolver materiais com características mecânicas e físicas superiores [24].

2.2.3 Processo Hurd

O processo vibratório Hurd produz o pó pré-ligado diretamente de um produto mineral beneficiado (isto é, a produção de pó de Ti-6Al-4V é realizada diretamente de uma mistura de titânio, alumínio e cloretos de vanádio colocada em um reator pré-carregado de sódio, aquecida até aproximadamente 100°C e, em seguida, ela é vigorosamente agitada para iniciar a reação exotérmica) [11, 12]. A figura 2.2.7 mostra o pó de Ti-6Al-4V produzido por esse processo.

Para a produção de componentes metálicos de alto grau muitos processos de produção de pó foram desenvolvidos para satisfazer as diferentes áreas de aplicações. Nesses processos incluem-se disco rotatório por raios de elétrons, pó sobre vácuo, técnicas a plasma, sais fundidos, sal de fluoreto fundido, processamento eletrolítico ou redução de óxidos misturados usando cálcio, etc. [11, 12].

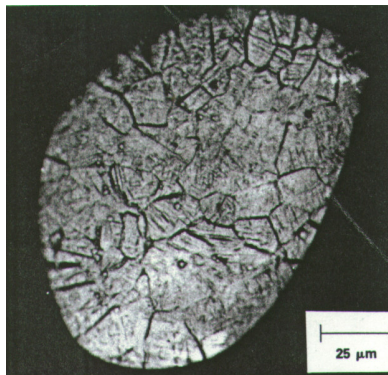


Figura 2.2.7 Micrografia de partículas de pó Ti-6Al-4V selecionadas diretamente de uma mistura de cloretos. [12]

2.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO

A caracterização do pó de titânio é realizada como em todos os tipos de pós metálicos. Assim, abaixo seguem as características mais importantes a serem analisadas em um pó metálico, normas e métodos a serem utilizados.

A forma de partícula e outras características, tais como distribuição de tamanho, química e condição superficial, todas têm uma função importante na determinação do processo de consolidação e, conseqüentemente, nas propriedades finais de peças. As características do pó são fatores importantes na seleção dos métodos de processamento subseqüentes. Assim, nas características apresentadas a seguir é descrito como elas afetam a escolha das etapas subseqüentes do processamento.

2.3.1 Características dos Pós Metálicos

As características mais importantes de um pó metálico são [29]:

- Tamanho de partículas e distribuição de tamanho;
- Forma de partícula;
- Superfície específica;
- Densidade aparente, batida e fricção entre partículas;
- Compressibilidade e fluidez;
- Composição química e pureza;
- Estrutura do poro da partícula.

2.3.1.1 Tamanho de Partículas e Distribuição de Tamanho

As partículas freqüentemente usadas no processos de metalurgia do pó são relativamente pequenas em tamanho, usualmente de 10 μ m a 1mm. Por outro lado, visto ser raro encontrar partículas de tamanho uniforme, é sempre necessário determinar a distribuição quantitativa de partículas entre as diversas dimensões. [29]

O número de instrumentos de caracterização de partículas continua se expandindo. Para maior parte de medidas de caracterização, *Lacocca* [31] compara vários instrumentos de medidas de tamanho de partícula de pó, mostrando que é possível encontrar vários equipamentos operando sob diferentes princípios e que produz dados similares [31]. Assim, para os pós com tamanho de partículas acima de 45 μ m, o método mais usado é o da peneiração, enquanto para tamanhos de partículas abaixo outros métodos são usados, como sedimentação, ilutriação, *Coulter Counter*, difração a *laser*, microscópio eletrônico com análise de imagens, entre outros. A determinação da análise de peneiras é feita conforme norma ASTM E 11. Os padrões de medidas são designadas através da tabela 2.3.1.[29]

Tabela 2.3.1 - Teste de peneiras de acordo com as séries Tyler. [29]

Mesh	Série Tyler (μ m)
20	833
35	417
40	-
60	295
80	175
100	147
140	-
150	104
200	74
230	-
250	63
325	44

Para aplicações em Moldagem por Injeção de Pós (MIP) é natural utilizar partículas esféricas, a fim de promover menor fricção interna. Geralmente, não são usadas partículas maiores do que 50 μ m, pois pós esféricos grosseiros propiciam o

desmoronamento da peça, após a extração do aglutinante, uma vez que o aglutinante retido é removido. Por outro lado, o uso de pequena fração de volume de pós mais finos (entre 3 a 5 μm) resulta em melhor retenção da forma do material MIP após a extração. Por isso a importância do tamanho de partículas e distribuição de tamanho. [33]

Em processos de Moldagem por Injeção de Pós (MIP), são usados pós esféricos. Eles devem ter tamanhos na faixa de 5 a 20 μm , a fim de evitar o problema de desmoronamento que está associado aos pós esféricos grosseiros. A razão relatada por *Böse e German* é que a fricção entre partículas tende a aumentar com a redução de tamanho de partículas, prevenindo o problema de desmoronamento das peças. Por isso, é aconselhável misturar uma pequena quantidade de pó irregular em pós mais grosseiros, com a finalidade de obter o mesmo resultado.

Outro ponto importante em relação à cinética de sinterização é que ela é significativamente alterada com o tamanho de partícula de pó, pois quanto mais fino o tamanho de partícula do pó, maior é a sua área superficial. Esse aumento da área superficial promove um aumento na energia motriz de uma massa de pó compactado, reduzindo a sua energia superficial quando aquecido em altas temperaturas. [32]

Assim, para obter altas densidades, nestas condições de sinterização, necessita-se o uso de pós finos. Entretanto, em pós muito finos (na faixa de tamanho de submicrômetro), isso é inviável, apesar de sua rápida cinética de sinterização, pois pós muito finos, por natureza são pirofóricos, criando problemas durante o estágio de endurecimento do pó. Os maiores problemas ocorrem no caso de materiais reativos, tais como alumínio, titânio, hafnio, etc., que têm grande afinidade pelo oxigênio. Então, em "*n*" pós muito finos (especialmente submicrômetro), o principal problema é o risco explosivo do material. [32, 33]

A função da distribuição do tamanho de partícula do pó torna-se importante na produção de mais altas densidades de empacotamento e melhor ligação e mais rápida homogeneização no caso de pós misturados, onde um dos pós é um constituinte menor. Se um certo volume é ocupado por grandes partículas esféricas e ao mesmo tempo partículas menores, ocupando os interstícios das partículas maiores, teoricamente ocorrerá mais ocupação sólida do mesmo volume, aumentando assim a densidade de empacotamento.

Porém, teoricamente, pela distribuição de tamanhos de partículas Tailoriana, isso só é possível para densidades de empacotamento que excedem a 80%. [32]

A distribuição de tamanho de partículas de pó pode também alterar as cinéticas de sinterização, considerando uma massa de pó que tem uma distribuição de tamanho bimodal tal que as partículas de pós mais finos possam facilmente ajustar-se dentro das interstícios formadas pelas maiores [32]. Esse tipo de distribuição de tamanho de pó deverá ter uma mais rápida cinética de sinterização, se comparada a uma massa de pó que é produzida somente de pós grosseiros. Por outro lado, se a maior porção da massa de pó fosse de partículas finas, estas não seriam suficientes para formar o espaço necessário para as partículas de pó maiores, resultando em características de sinterização inferiores que a massa produzida somente de pós grosseiros. No entanto, esse conceitos de cinéticas de sinterização devem ser verificados de acordo com os diferentes materiais. [29-34]

2.3.1.2 Forma de Partícula

As partículas exibem uma grande variedade de formas de acordo com o processo de fabricação dos pós, podendo ser analisadas através de microscopia eletrônica de varredura ou preliminarmente em microscópio ótico. São elas [28]:

- esféricas uniformes;
- esferóides ou em gotas;
- esponjosa irregular;
- irregular;
- dendrítica;
- angular;
- porosa.

Os estudos realizados por *Böse e German* [32, 33] concordam que a forma das partículas é influenciada pelos métodos de fabricação usados para a produção dos particulados. Sendo assim, as partículas de pós podem exibir uma grande variedade de formas, dependendo do seu processo de fabricação. Algumas dessas formas são apresentadas na fig. 2.3.1, enquanto na fig. 2.3.2 são encontradas fotos em MEV de pós mostrando suas formas obtidas por diferentes processos. Por outro lado, é possível obter-se também num mesmo processo diferentes formas e tamanhos de partículas, apenas mudando as condições de

processamento do pó, como no caso do processo HDH, quando utiliza a moagem como meio de cominuição do pó. [29, 34]

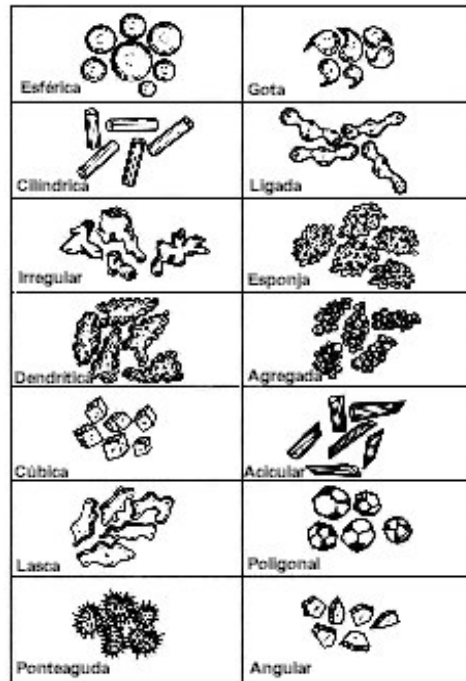


Figura 2.3.1 Desenho esquemático de algumas possíveis formas de pós e sua descrição qualitativa.[33]

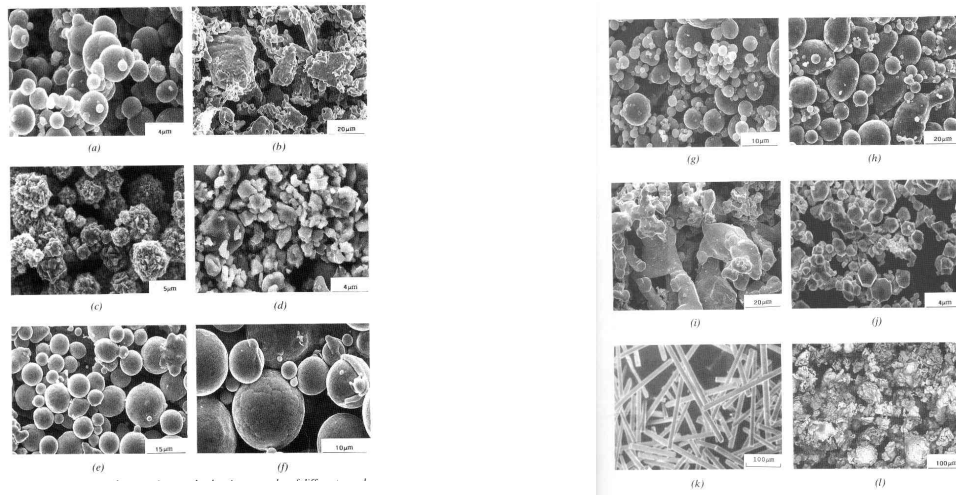


Figura 2.3.2 Micrografia mostrando exemplos de tamanho e forma de diferentes pós (MEV): (a) pó de ferro esférico (processo carbonil); (b) pó de ferro esponja (redução de óxido); (c) pó de níquel spiky (processo carbonil); (d) pó de cromo angular; (e) pó de $Ni_3Al + B$ (atomização por gás inerte); (f) pó préligado esférico $Ni_3Si + B$ (atomização por gás inerte); (g) liga $AlSi$ esférica (atomização por gás inerte); (h) pó de Al esférico (atomização por gás inerte); (i) pó de tântalo angular (processo químico); (j) pó de tungstênio poligonal; (k) fibras cilíndricas de Al ; (l) pó parcialmente ligado Fe_3Al (moagem de pó elementar reativo). [33]

Os pós do tipo irregular, esponja e dendríticos, que são freqüentemente “macios”, são em geral, a melhor escolha para serem processados através da metalurgia do pó convencional, pois proporcionam um excelente entrelaçamento mecânico devido à forma dessas partículas. Isso confere às peças boa resistência a verde, necessária para endurecimento do material antes da etapa de sinterização e posterior alta densidade, livre de porosidades. O que não acontece com os pós do tipo esféricos “duros”, o qual apresentam dificuldades de compactação, pois não ocorre a retenção da forma (entrelaçamento) e a peça oferece baixa resistência à verde. Porém, isso não acontece se o pó usado é de material “macio”, tal como alumínio ou, que devido ao seus baixos limites de resistência, podem ser compactados com altas densidades a verde. [29, 34]

Por outro lado, os pós esféricos têm melhores características de empacotamento, sendo este freqüentemente 60% da densidade teórica do que o dos pós do tipo irregular [32]. Então, quando se deseja peças com alta densidade, os pós esféricos são os mais indicados, como no processo de moldagem de pós por injeção (MPI). Neste processo é importante que os pós escolhidos tenham altas densidades, pois auxiliam a densificação final e reduzem a contração excessiva. Assim partículas esféricas e finas parecem ser a melhor escolha. Todavia, uma pequena quantidade de pó irregular é freqüentemente adicionada para conferir resistência às peças, principalmente na etapa de extração do ligante. Já no processo de metalurgia do pó convencional as partículas esféricas (principalmente pré-ligadas) não são as mais usadas, pois não proporcionam boas características entrelaçamento mecânico necessárias a retenção da forma da peça. [33]

2.3.1.3 Superfície Específica

Os materiais particulados possuem um grande área superficial/volume, que aumenta com a redução do tamanho de partículas. Para produzir estes materiais particulados, é necessário fornecer energia suficiente para o surgimento de novas áreas superficiais através da redução no tamanho destas partículas. [32, 34]

A área superficial específica do pó, expressa em m^2/g , promove uma medida média da área superficial externa das partículas do pó produzidas dentro do mesmo

ciclo de processamento. Isso é facilmente visualizado em pós esféricos grosseiros que têm uma área superficial menor, comparada aos pós mais finos. [29, 33]

O número de pontos de contato entre as partículas durante a sinterização depende dessa superfície, o que comprova a importância do conhecimento desse característico. Os métodos mais utilizados são [27]:

- Adsorção gasosa (BET), que mede a quantidade de gás adsorvida por uma cobertura molecular do pó.
- Permeabilidade, que mede a resistência ao escoamento de um fluido por leito de pó compactado. Usado para determinar tanto a área superficial específica como tamanho médio de partículas.
- Picnometria, que determina a densidade medindo a diferença entre o volume específico e o volume aparente da partícula.

2.3.1.4 Densidade Aparente, Densidade Batida e Fricção entre Partículas

A densidade aparente afeta diretamente os parâmetros de compactação, tais como desenho da matriz e a pressão a ser utilizada para obtenção da densidade final desejada. É influenciada ainda pela forma, distribuição do tamanho da partícula e rugosidade superficial. Os métodos que podem ser utilizados são de fluxo livre (método Hall), conforme ASTM B 212/ MPIF Std. No. 04 e método Arnold, conforme ASTM B 703 MPIF Std. No.48. [26]

Quanto mais esféricos os pós, mais próximos serão os valores de densidades aparente e batida, pois os pós esféricos já são bem empacotados sem nenhuma vibração. Entretanto, os pós dendríticos e irregulares, especialmente os mais finos, têm uma baixa densidade aparente, o que aumenta rapidamente com a vibração e batimento. Assim, embora a densidade batida máxima dos pós dendríticos e irregulares de um mesmo material seja menor que a densidade batida de pós esféricos, a relação entre a densidade aparente e batida é muito maior para os pós irregulares, devido à grande fricção entre partículas. [35]

A fricção entre partículas é outro importante característico que tem efeito no processamento dos pós. A medida para fricção entre partículas pode ser obtida através de um teste simples, chamado ângulo de repouso. O ângulo de repouso pode variar dependendo da fricção entre partículas do pó medido, ou seja, quanto menor o ângulo de repouso, maior o diâmetro da base do cone formado pelo pó. Consequentemente menor será a fricção entre partículas [29, 33-35]. Frequentemente, a relação entre densidade aparente e batida, conhecida como relação Hausner, é usada para obter uma idéia grosseira da fricção entre partículas dos pós. [35]

Materiais com baixa fricção entre partículas terão menos problemas durante o processo de moldagem por injeção de pós, pois em geral as peças desmoronam e distorcem durante a etapa de extração dos ligantes. Logo, para aplicação no processo de moldagem por injeção de pós, é necessário que o pó tenha algum grau de fricção entre partículas de tal forma que possa ser prevenido o desmoronamento e a distorção das peças, após a etapa de extração.[33, 35]

2.3.1.5 Compressibilidade e Fluidez

A fluidez e a compressibilidade têm uma influência direta sobre a etapa de compactação em metalurgia do pó. A fluidez do pó afeta a produtividade, enquanto a compressibilidade do pó produz um compactado a verde firme de densidade desejada. Os pós de compressibilidade ruim podem ser responsáveis pelo aumento do desgaste da matriz e, portanto, afetando a produtividade. [34]

A compressibilidade do pó representa uma medida de habilidade do material a ser comprimido em várias pressões. A compressibilidade de uma amostra particular de pó será diferente de acordo com algumas condições [33]:

1. Deformabilidade (dureza) do material;
2. As partículas que têm a forma esférica terão baixa compressibilidade em relação às partículas de forma irregular;
3. Um pó produzido a partir de misturas de pós elementares, em geral, possuem alta compressibilidade, comparado aos pós pré-ligados de mesma composição.

Compressibilidade define a capacidade de uma certa massa de pó ser densificada pela aplicação de pressão. O método é normalizado pela ASTM B331/MPIF Std.No. 47. [26]

A fluidez é uma medida que dá uma idéia grosseira, caso uma massa de pó tenha a habilidade de fluir dentro de uma matriz em condições de grande produtividade, servindo como um medida de controle de qualidade [29]. Observa-se que quanto maior a fricção entre partículas menor será a fluidez do pó [35]. Empiricamente, os pós com uma relação Hausner maior de que 1,5, em geral não fluem livremente, sendo que quando as amostras estão oxidadas fluíam melhor do que quando não estão oxidadas (provavelmente devido ao aumento na dureza). Da mesma forma em pós aglomerados. [38]

2.3.1.6 Composição Química

Os principais contaminantes em ligas de titânio são os elementos formadores de intermetálicos, principalmente C, O, N e H, por promoverem no material redução de ductilidade e tenacidade. A composição inicial da matéria-prima, a limpeza e o tipo de processo utilizado na produção do pó definirá a pureza final do produto, que é analisada através de técnicas de raios X, espectrometria de energia dispersiva, por espectroscopia de emissão ótica ou ainda pela caracterização de propriedades mecânicas[26,27]. Na tabela 2.3.2 é apresentada a composição química nominal típica do pó de titânio e da liga Ti-6Al-4V compactada e sinterizada. [12]

Tabela 2.3.2 Composição nominal do pó de titânio-CP e liga Ti-6Al-4V. [12]

Elemento	Composição Química Nominal, % (em peso)	
	Ti - CP(pó)	Ti-6Al-4V (compactada e sinterizada)
Al	-	6.2
V	-	4.1
O	0.13	0.24
Ni	0.03	0.016
H	0.07	0.002
C	0.02	0.02
Fe	0.02	0.18
Na	0.10	0.10
Cl	0.13	0.12
Ti	bal.	bal.

2.3.1.7 Estrutura do Poro da Partícula

A estrutura do poro interna das partículas individuais também dependerá da técnica usada no processamento do pó. Para a maior parte das aplicações o tipo de pó preferido é de partículas completamente densas. Porém, dependendo das condições de processamento, as partículas de pó podem ter porosidades abertas e fechadas [32, 33]. As partículas de pó podem também ter uma mistura de ambas porosidade fechada e aberta.

Nos estudos realizados por *Böse e German* [32, 33] em processos de atomização foi observado que pode ocorrer o confinamento de gás nas partículas, devido a falta de material. Isto resultará em partículas com poros encapsulados. Este tipo de porosidade é difícil de ser removida durante a sinterização. Assim, o uso destes pós como um material de partida resulta em uma peça final com porosidade retida, devido a incapacidade do processo de sinterização remover estes poros pré-existent nas partículas de pó. Para aplicações de alto desempenho esta porosidade agirá como um defeito, podendo ocasionar a fratura prematura da peça. [29, 33-35]

Outro tipo de estrutura de poro é o interconectado. Frequentemente, surge em pós esponjas por redução de óxido, devido ao grande volume associado à baixa temperatura de redução usada. Nesse caso, os canais dos poros usualmente conduzem à superfície das partículas do pó. Esta forma de porosidade poderá ser muito útil, quando o pó é usado em infiltração. Os canais do poro exercerão uma força capilar sobre o metal líquido, ocorrendo uma melhoria na infiltração. [32-35]

Na figura 2.3.1, o pó de forma agregada pode também ser considerado como uma partícula de pó com porosidade interconectada. Porém, se as partículas de pó são desaglomeradas, as características das partículas será dependente do tipo de pó que formou o aglomerado [33].

Um desenho esquemático das formas de estrutura de poro interno em uma partícula de pó pode ser visto na figura 2.3.3.

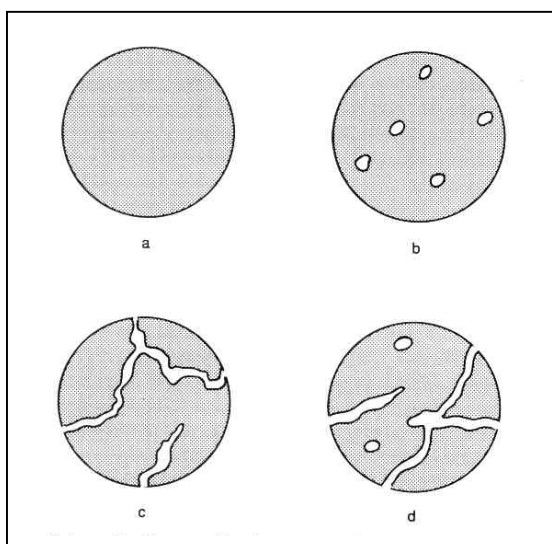


Fig. 2.3.3. Diagrama esquemático mostra várias formas de estrutura de poro interno em uma partícula de pó: (a) pó denso; (b) partículas de pó com poros fechados; (c) partículas de pó com poros interconectados; (d) partículas de pó com ambos poros fechados e interconectados.[33]

2.4 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO E SUAS LIGAS

Os pós sinterizados de titânio e suas ligas são produzidos por dois métodos: método de mistura de pós e método de pós pré-ligados. O primeiro método, consiste em uma mistura de vários pós, resultando em um compactado com menor densidade e na forma sinterizada baixas propriedades mecânicas [11, 12]. Enquanto, os processos que empregam pós pré-ligados apresentam um sinterizado com maiores densidades e boas propriedades mecânicas, entre elas a resistência à fadiga. Porém, a capacidade de obtenção de peças de alto desempenho, é o que leva o processo empregando pós pré-ligados ser o mais usado. [12, 13]

O processamento do pó de titânio e suas ligas é realizado pelos métodos básicos de compactação convencional, podendo ainda incluir a prensagem isostática a quente ou a nova tecnologia de moldagem de pós por injeção ‘injection molding’, seguidos de sinterização.[36]

2.4.1 Fabricação de Componentes através da Metalurgia do Pó Convencional

Na consolidação de pós metálicos, a seqüência mais comum inicia na compactação em uma matriz na forma da peça desejada com posterior sinterização, de forma que se obtenham propriedades mecânicas e metalúrgicas adequadas. [36]

2.4.1.1 Compactação

As partículas de pó de titânio HDH são de forma angular, suscetíveis a compactação a frio, promovendo excelente resistência do compactado com densidades a verde entre 60 e 85 %. Os pós podem ser compactados em temperatura ambiente em matrizes rígidas com pressões em torno de 552 MPa ou isostática em ferramenta de elastômero com pressões em torno de 414 MPa. Devido à natureza reativa do titânio, não são usados lubrificantes adicionados à mistura, mas eles são necessários para lubrificação das matrizes.[36, 37]

2.4.2 Fabricação de Componentes através do Processo de Moldagem de Pós por Injeção

A grande tendência mundial é a contínua miniaturização dos objetos, sem comprometimento de seu desempenho, alta produtividade, precisão, volume e formas complexas. Por isso surgiu o processo de moldagem por injeção de pós que pretende suprir à necessidade de produção de peças com maiores complexidades geométricas, com boas tolerâncias dimensionais, bom acabamento superficial e uso de uma grande variedade de materiais. [39]

Atualmente, a moldagem por injeção de pós de alumínio, titânio e outros metais reativos passa por uma grande mudança tecnológica [42, 43], como a pesquisa no processamento de moldagem por injeção de pós reativos. [33]

Semelhante à moldagem por injeção de plásticos, a moldagem de pós por injeção possui poucas etapas de processamento [39, 40]. A figura 2.4.1 apresenta um desenho esquemático para visualizar os passos essenciais deste processo.

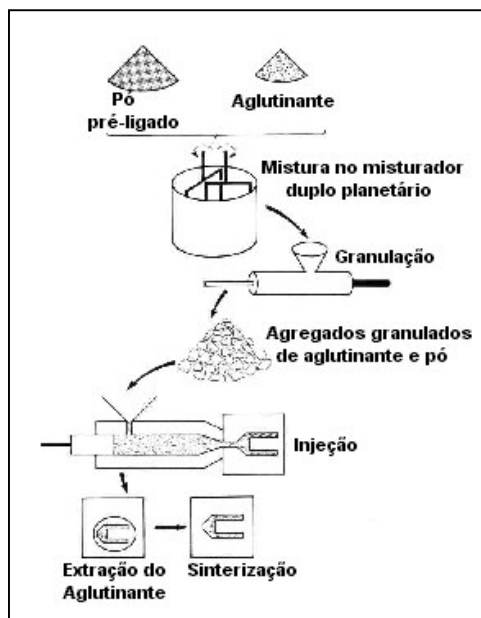


Figura 2.4.1 - Desenho esquemático dos passos do processo MPI. [38]

O processo pode ser dividido em quatro etapas principais [38, 39]:

1. Preparação da carga injetável ‘Feedstock’;
2. Moldagem por injeção ‘Injection Moulding’;
3. Remoção de aglutinante ‘Debinding’;
4. Sinterização.

2.4.2.1 Preparação da Carga Injetável

Na preparação da carga injetável é usado um pó fino, na faixa de 10 a 25 μm ou menos, predominantemente de forma esférica com adição de uma certa quantidade de pó irregular, misturados ao material aglutinante à base de polímeros, concedendo as características de fluxo desejadas. A mistura é, então, aquecida em misturador tipo planetário até a formação de um fluido viscoso (massa homogênea), denominado *carga injetável*, a ser usada na moldagem em baixas pressão e temperatura, como em equipamentos do tipo usado neste trabalho, máquina PELTZMANN com injeção vertical, enquanto em altas pressão e temperatura (equipamento tipo máquina ARBURG, injeção horizontal) a *carga injetável* é resfriada, granulada (*pelets*) somente desta forma poderá ser injetada (Fig. 2.4.1). [40]

Abaixo seguem os elementos que estão envolvidos na preparação da carga injetável:

A. Aglutinante: É um veículo essencial para que a mistura adquira características de fluidez. Também, auxilia na retenção da forma da peça e sua resistência a verde. Os aglutinantes são em geral sistemas multicomponentes, exercendo influência sobre a carga injetável e sua reologia, a moldagem e remoção do aglutinante, bem como nos defeitos e distorções encontradas na peça final. Assim, o aglutinante deverá apresentar algumas qualidades, sendo que a sua seleção deverá levar em conta também a etapa de remoção, que dependerá diretamente do tipo de aglutinante usado. [39]

Outros fatores que influenciam na determinação do aglutinante são a composição química, peso molecular e temperatura de transição vítrea. [41]

Características dos aglutinantes [38-40]:

- ser passivo, a fim de não reagir com os pós;
- ter boa adesão aos pós, ou seja, possuir boas características de molhabilidade e conferir fluidez ao “feedstock”, melhorando o empacotamento e o preenchimento das cavidades do molde.

Várias combinações destes constituintes podem ser usados para formar um aglutinante multicomponente, conforme os exemplos na tabela 2.4.1.[38, 39].

Tabela 2.4.1 Alguns aglutinantes usados para processamento da carga injetável MPI.[38]

1. Parafina à base de cera 77% Poli(Propileno) baixo peso molecular 22,2% Ácido Esteárico 0,8%	7. Copolímero Poli (butilmetacrilato) com Etileno-Acetato Venil 45% Poli(Propileno) Atático 23% Ftalato Dibutil 9% Cera 23%
2. Água 98% PVA 2%	8. Poli(estireno) 20% Acetalinide coberto de Fe 80%
3. Poli(etileno) de alta densidade 20% Cera carnaúba 10% Cera Parafina 69% Ácido esteárico 1%	9. Água 60% Metilcelulose 25% Glicerina 15%
4. Resina Epoxi 60% Cera Parafina 30% Estearato de Butil 10%	10. Óleo vegetal 55% Poli(etileno) alta densidade 40% Poli(estireno)
5. Parafina, 69 % Ácido Esteárico, 1 % Cera Carnaúba, 10 % EVA, 20 %	11. Parafina, 82,5 % Ácido Esteárico, 12,5 % (Poli)etileno-AA, 5 %
6. Parafina, 80 % Ácido Esteárico, 10 % Poli)etileno-AA, 10 %	12. Ftalatos, 53 % Polimetil-metacrilato , 47 %

O aglutinante multicomponente é constituído de um aglutinante principal em que este ocupa a maior fração em volume do aglutinante sob o quais os aglutinantes secundários são adicionados. Este será o primeiro a ser removido, facilitando a remoção dos aglutinantes subseqüentes, devido à formação de canais porosos. O aglutinante multicomponente possui diferentes viscosidades na mesma temperatura e taxa de cisalhamento, devido a composição química dos componentes deste sistema.[38-40, 44]

B. Carga Injetável (pó + aglutinantes): Na produção de uma carga injetável, uma das etapas básicas é a mistura do material particulado com os aglutinantes de base orgânica. A mistura é preparada em temperaturas suficientes que garantam que o aglutinante encontre-se no estado líquido. [41, 42]

As velocidades de agitação que apresenta a mistura é que determinam a homogeneidade da carga injetável, através dos graus de cisalhamento necessários para obter uma carga injetável ideal. A mistura é conduzida em vácuo, a fim de produzir a sua desgaseificação, sob a forma de bolhas de ar retidas entre as partículas sólidas. [39, 45]

Após a mistura estar homogênea, está já pode ser injetada a baixas pressões ou resfriada para produzir o denomina-se *pelets* (pelota), a ser injetado na máquina de moldagem a altas pressões.

C. Pelotização: A *carga injetável* ótima é granulada em pequenas pelotas (*pelets*), que podem ser armazenadas e facilmente introduzidas na máquina de moldagem por injeção de pós a altas pressões. Alguns cuidados devem ser tomados para prevenir a contaminação entre as diferentes cargas injetáveis e o risco de explosão durante a mistura de particulados finos de materiais altamente reativos. [39, 40]

2.4.2.2 Moldagem por Injeção

Durante esta etapa, peças verdes com considerável complexidade na forma e detalhes podem ser moldadas. Todavia, devido à mistura de materiais de características diferentes, o processo de moldagem por injeção de particulados é talvez um

dos mais complicados, envolvendo vários processos dentre as técnicas de conformação de metais. [40]

O equipamento usado para moldagem de pós metálicos é semelhante ao usado em injeção de plásticos. A diferença encontra-se na contração da peça final injetada em metalurgia do pó por injeção, que comparada à dos plásticos é maior, em torno de 15% a 20%. Em alguns casos, dependendo do nível de empacotamento, ela pode chegar à faixa de 25% a 30%. Esses níveis de contração são necessários serem conhecidos para o adequado projeto da matriz de injeção. [38, 48, 49]

Abaixo são descritos alguns aspectos importantes da moldagem por injeção:

A. Etapas de Moldagem por Injeção: A *carga injetável* poderá ser diretamente injetada em molde, quando usa-se a moldagem a baixas pressões e extraída manualmente; enquanto, na moldagem a altas pressões a *carga injetável* deve estar sob a forma de pelotas (*pelets*), sendo conduzida ao fuso de injeção através do silo alimentador. Com o fuso à temperatura desejada, o *pelets* é fundido e empacotado pela ação do fuso. Após a plastificação na forma desejada, despressurização e resfriamento, este poderá ser ejetado da cavidade do molde. [38, 44]

B. Defeitos Gerados durante a Moldagem: As variáveis operacionais da etapa de moldagem podem levar a muitos problemas, tais como injeção insuficiente, jateamento, marcas, gradientes de densidade, formação de vazios, quebras, separação de partículas e aglutinantes, adesão da peça verde às paredes do molde, etc. Algumas soluções para estes problemas podem ser temperatura e pressão ótima durante as etapas de empacotamento, velocidade ótima de preenchimento, controle da densidade do particulado durante o carregamento entre outras. [38]

C. Moldabilidade: Esta propriedade traduz o quanto uma carga injetável pode ser moldada em certas condições de temperatura e pressão. O principal fator de controle é a viscosidade da carga injetável. [39]

2.4.2.3 Remoção de Aglutinante

É o processo pelo qual o aglutinante que está presente na peça verde é removido. Esta é uma das mais delicadas etapas de todo processo de moldagem por injeção de pós, em que uma significativa fração de volume da peça verde deverá removida sem causar qualquer distorção na peça. Esse é um processo lento, necessitando de diferentes intervalos de tempo para remoção de pequenas quantias de aglutinante, não sendo possível a sua retirada em um único intervalo, pois poderá causar problemas como distorção, quebra ou inchaço da peça verde.[41, 46, 47]

Os processos de remoção de aglutinantes podem ser por remoção térmica ou por solventes. Na tabela 2.4.2 é apresentado uma classificação baseada nesses processos. [38]

Tabela 2.4.2 Classificação dos tipos de remoção de aglutinantes baseada nos processos de remoção térmica e por solventes. [38]

REMOÇÃO DE AGLUTINANTES	
Térmica	Solventes
Difusão (baixa pressão)	Extração (imersão)
Permeação (alta pressão)	Supercrítica (alta pressão)
Capilaridade (fluxo capilar)	Termicamente assistida (aquecimento e solvente)

A. Remoção Térmica: Nesse processo o aglutinante é removido através de aquecimento. A remoção deste dependerá de sua degradação, que é influenciada pela temperatura, atmosfera e comprimento da cadeia molecular do aglutinante. Isso pode ser demonstrado através das curvas de análises termogravimétricas. (TGA). [47]

B. Remoção por Solventes: Usa-se solventes químicos para remover os aglutinantes presentes na peça verde, combinando a extração química com aquecimento térmico para queima final do aglutinante. Em geral esse processo é usado quando o componente de maior proporção no sistema aglutinante é óleo. O princípio fundamental da remoção por solvente é semelhante ao processo por capilaridade, que procura remover uma grande fração de volume de aglutinante, na etapa inicial. Isso implica numa grande abertura da estrutura do poro,

retendo somente algum polímero na peça para garantir a rigidez de sua forma. Assim, o polímero retido pode ser rapidamente retirado numa 2^a. etapa por remoção térmica. [47-49]

C. Defeitos Gerados durante a Remoção do Aglutinante: Alguns defeitos formados durante a retirada do aglutinante envolvem o desmoronamento e perda da forma do compactado, bolhas superficiais, oxidação e descoloração das peças, quebras e contaminação por carbono. O compactado perde sua rigidez e, dependendo das características dos pós e do volume do aglutinante presente, a peça pode desmoronar novamente e perder sua forma.[39,44]

2.4.3 Sinterização

Quando alguma forma de pó compactado é aquecida a temperaturas elevadas, as partículas de pó tendem a unir-se pelo processo de sinterização. Assim, contrairá e densificará para resultar um corpo consolidado. Por outro lado, se a peça verde for porosa, ocorrerão mudanças, podendo diminuir a porosidade, e em alguns casos, aumentar. A sinterização é realizada freqüentemente em temperaturas abaixo de 75% da temperatura de fusão da fase em maior quantidade [36, 52]. A figura 2.4.2 esquematiza o comportamento de difusão atômica em processos de sinterização [70].

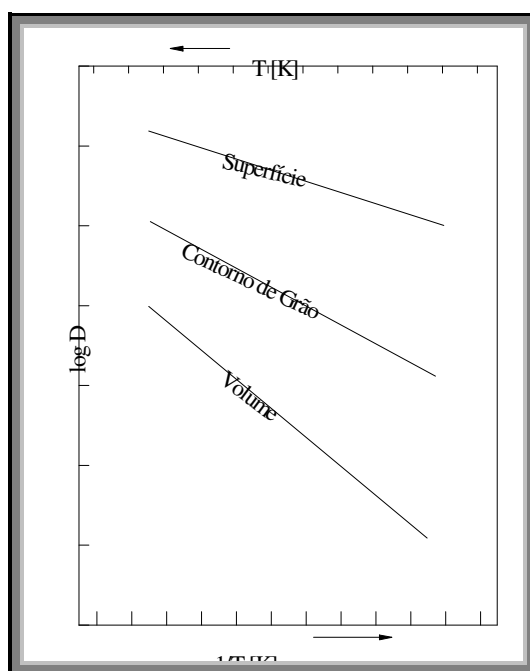


Figura 2.4.2 Esquema ilustrativo dos mecanismos de auto-difusão em processos de sinterização.

Ao contrário de muitos metais, o titânio é capaz de dissolver-se, permitindo a formação de óxidos superficiais nas temperaturas de sinterização. No entanto, estes óxidos não se reduzem em atmosferas reativas. Assim, devido à reatividade do titânio, é comum o uso de atmosferas de gás inerte de alta pureza ou alto vácuo. A faixa de temperatura, freqüentemente usada para sinterização é de 1200 a 1260°C, com tempos de 1 a 4 horas, que são suficientes para homogeneizar a peça compactado e/ou moldada de titânio, permitindo a completa interdifusão dos elementos de ligação, com conseqüente melhoria da resistência. Porém, as peças podem ser sinterizadas abaixo de 1000°C e exibir ainda razoável resistência. [51, 52]

2.4.3.1 Sinterização no Estado Sólido

Durante a exposição do compactado em altas temperaturas, este tentará reduzir a energia superficial através do transporte de material de diferentes áreas que visam a eliminação dos poros. Estes mecanismos de transporte podem ser por evaporação-condensação, por difusão-adesão, por difusão superficial e por volume, incluindo os processos como fluxo plástico, difusão da fronteira do grão e difusão da rede. [38, 53]

2.4.3.2 Sinterização Ativada

Alguns dos meios de sinterização de rápida indução se faz pela mistura de um segundo material aditivo que possa formar um líquido nas temperaturas de sinterização, o uso de métodos químicos de recobrimento por monocamadas do aditivo sobre o pó, campo elétrico externo, aplicação de pressão com temperatura, ou ainda usar aditivos que preferencialmente estabilizem uma fase em que um rápido volume de difusão seja produzido. [38]

A sinterização ativada usa um aditivo de menor importância, através do qual o material-base pode difundir-se rapidamente. A segregação deste aditivo na fronteira entre as partículas cria uma trajetória de difusão em curto-circuito, através do qual o material base é sinterizado. [53]

2.4.3.3 Sinterização Assistida por Pressão

Este tipo de sinterização é conhecida como sinter/HIP, que combina a densificação e sinterização sob vácuo seguida de um sistema de baixa pressão de gás, no estágio final da sinterização, aplicando simultaneamente pressão e temperatura, auxiliando na eliminação dos poros. [64]

Atualmente, esta é a técnica mais usada em titânio e suas ligas, tanto em metalurgia do pó convencional como no processo de moldagem por injeção de pós metálicos, por obter sinterizados com melhores propriedades. Todavia, este processo tem um custo elevado e alto consumo de energia, já que é necessário para o aquecimento das peças o uso de temperaturas duas vezes mais altas que as convencionais.[33]

2.4.3.4 Sinterização com Fase Líquida

Nesta forma de sinterização, uma porção do pó misturado se liquefaz quando aquecido na temperatura de sinterização. No entanto, existe um limite de fração de volume de líquido que pode ser formado, não podendo exceder a 25% do volume total da mistura [39]. A rápida densificação que ocorre é devido ao efeito do líquido. Ao ultrapassar a temperatura de formação da fase líquida, parte do material se funde ao redor das partículas sólidas, molhando-as até que estas fiquem saturadas. Nesta etapa ocorre um rápido aumento na densidade, devido ao rearranjo entre as partículas. Se a temperatura é ainda mantida acima da temperatura de formação do líquido, estabelece-se um processo de solução e reprecipitação, em que as partículas sólidas finas são dissolvidas e reprecipitadas sobre as grosseiras. [38, 53]

Outras técnicas de sinterização com fase líquida são a sinterização com fase líquida persistente, em que a fase líquida está presente durante todo o ciclo de sinterização, e a sinterização com fase líquida transiente. Nesta o líquido formado é temporário, devido à alta solubilidade na fase sólida. [53]

2.4.3.5 Sinterização Reativa

Em geral, a sinterização reativa envolve uma fase líquida transiente[52]. O compactado é composto de uma mistura de pós, o qual é aquecida a uma temperatura em que eles reajam para formar um sistema composto. A reação ocorre na temperatura eutética mais baixa do sistema, promovendo a formação do líquido transiente devido ao calor liberado, levando a densificação. [38, 39]

Nessa técnica de sinterização, a densificação e a formação do composto, bem como os parâmetros de processamento, são de difícil controle. Principalmente, no que diz respeito as taxas de aquecimento do sistema, onde o processo de moldagem de pós por injeção se mostra como uma boa opção para amenizar estas dificuldades. [53]

2.4.3.6 Atmosferas de Sinterização

A atmosfera de sinterização serve para redução de óxidos que freqüentemente estão presentes nos pós metálicos. Assim, a atmosfera de sinterização usada contém um gás que seja redutor. A reação dos produtos são usualmente vapor d'água no caso de gases redutores à base de amônia dissociada e hidrogênio ou dióxido de carbono quando o gás redutor é monóxido de carbono.

As atmosferas de sinterização mais utilizadas em titânio e suas ligas são atmosfera de argônio de alta pureza e vácuo.

2.4.3.6.1 Sinterização à Vácuo

O forno a vácuo, em geral é preferido, para sinterização de pós de titânio. Este deverá ser equipado com uma bomba difusora com capacidade suficiente para conciliar a desgaseificação durante o aquecimento e manter o alto vácuo em torno de 133MPa ou 1.10^{-3} mmHg em temperatura de pico. O forno deverá ser secado separadamente e desgaseificado antes da sinterização, ajudando a garantir a não-contaminação das peças a serem sinterizadas. [36, 52]

Devido a sua reatividade, o titânio adere a uma boa quantidade de materiais durante a sinterização. Para evitar a formação de óxido usam-se em geral materiais de sacrifício como o molibdênio, que tem uma baixíssima solubilidade em titânio e é capaz de manter sua resistência em temperaturas altas (no mínimo 1245°C), ou uma cobertura de grafite. Em temperaturas mais baixas, de 1000°C a 1080°C, também pode ser usada uma camada com banho de óxido vítreo. [51]

2.4.3.6.2 Sinterização em Argônio

A sinterização com o gás argônio purificado é a mais usada, principalmente em pó esférico de titânio, pois ele é purificado pela sua passagem sobre lascas de titânio aquecidas de 800 a 900°C, evitando desta maneira a contaminação das peças de titânio a serem sinterizadas. [36]

2.4.4 Pós usados na Metalurgia do Pó Convencional e Moldagem de Pós por Injeção

Os pós usados na técnica de metalurgia do pó convencional não são os mais desejáveis para moldagem por injeção de pós. No caso de metalurgia do pó convencional a aplicação da pressão é responsável pelo empacotamento e densidades a verde dos pós; enquanto, na moldagem por injeção de pós a pressão aplicada não é suficiente para produzir altas densidades a verde. Assim, o processo precisa obter um mais alto empacotamento dos pós para garantir boas densidades a verde, realizado durante a moldagem dos pós por injeção.[39]

Os pós irregulares, sem pressurização, tem uma baixa densidade de empacotamento, mas produzem uma boa retenção da forma, devido ao entrelaçamento mecânico. A retenção da forma por este entrelaçamento torna-se crítica no processo convencional de metalurgia do pó, pois este não utiliza aglutinante para manter a forma da peça a verde. Em contrapartida, no processo de injeção de pós o aglutinante é usado numa proporção de 30 a 50% vol. com esta finalidade. [32]

Pós com grande quantidade de porosidade interconectada não são indicados para o uso em moldagem por injeção de pós, pois esta fará com que o aglutinante seja depositado nas porosidades internas pela ação da capilaridade, dificultando a etapa de remoção do aglutinante. Outra forma de porosidade, que não é desejada, é a impermeável, resultante das várias condições de produções de pó, que propicia o aprisionamento de gases no interior das partículas do pó. [33]

Os pós obtidos nos processos de mistura elementar e pré-ligados podem ser usados tanto em metalurgia do pó convencional como em moldagem de pós por injeção. Entretanto, os pós pré-ligados são, freqüentemente, mais duros e tendem a ser mais esféricos, podendo ocasionar problemas na matriz de compactação na metalurgia convencional, que pode sofrer desgaste. Assim, em metalurgia do pó convencional, os pós obtidos por mistura elementar são mais indicados do que os obtidos pelo processo de pré-ligados. [1, 38]

Quanto ao tamanho adequado de partículas de pós a ser usado para obterem-se melhores densidades de empacotamento e sinterabilidade, é importante a utilização da distribuição de tamanhos de partículas Tailoriana, pois determina a suscetibilidade do pó para o seu processamento, baseada em misturas adequadas de tamanhos de partículas de pó, a fim de evitar a sua segregação. [39]

A principal diferença das peças verdes produzidas por metalurgia do pó convencional e moldagem de pós por injeção é a magnitude da pressão na etapa de compactação, que é muito maior na moldagem por injeção de pós. Por isso, as peças compactadas por metalurgia do pó convencional possuem um bom entrelaçamento mecânico, união entre as partículas de pó e resistência a verde. Enquanto, as peças moldadas por injeção retêm a sua forma através da fricção entre partículas dos pós e o efeito de colagem dos aglutinantes. [33]

2.5 APLICAÇÕES DO Ti E SUAS LIGAS

O titânio foi inicialmente empregado na aviação, construções de foguetes e em outros setores em que a resistência tem muita importância [33]. Devido às suas

propriedades excepcionais, como baixa densidade, grande tenacidade e elevada resistência à corrosão, houve grande crescimento no consumo do titânio e suas ligas [52, 54]. Este metal também foi usado na área médica sobre bases experimentais e seu uso tornou-se mais freqüente. Inicialmente, seu interesse foi concentrado nas áreas neuro-cirúrgicas e ortopédicas. Em seguida em próteses e implantes osteointegrados, nos quais suas qualidades podem certamente ser muito bem utilizadas. [55, 56]

Para aplicação biomédica explora-se o caráter inerte do titânio, isto é, sua resistência à corrosão pelos fluidos do corpo humano [57]. As aplicações do titânio e suas ligas na área biomédica incluem desde bombas e dispositivos de corações artificiais a aplicações mais estruturais, como parafusos e pinos de implantes odontológicos e próteses de ossos de braços, pernas e joelhos [55].

Atualmente, a medicina trabalha no sentido da integração do osso ao implante (osteointegração), em que o titânio e suas ligas permitem o crescimento do osso na sua interface, com preenchimento de poros e rugosidade introduzidas durante a fabricação. Nesse sentido, usam-se implantes com superfícies porosas especialmente preparadas para promover o crescimento do osso para dentro dos poros, possibilitando ligações mais fortes e duradouras.

Esforços têm sido desenvolvidos no sentido de melhorar a osteointegração [59]. Como conseqüência disso, vários métodos de deposição em camadas foram estudados, como a hidroxiapatita. No entanto, em vista dos problemas apresentados por estes métodos, principalmente quanto aos materiais utilizados, quando estes eram expostos aos fluidos do organismo; atualmente, é utilizada a rugosidade ou deposição porosa de titânio e suas ligas na superfície dos implantes. Estes métodos também chamados de implantes poro-depositados (Fig. 2.5.1), são os que têm tido melhor desempenho por apresentarem em meios agressivos, maior passivação, devido à formação em sua superfície de uma película compacta de hidróxido $M(OH)_2$, prevenindo sua dissolução, o que facilita o crescimento da estrutura óssea através do implante livre de necrose óssea e do tecido. [60-65]

Fonte: SULZER MEDICA



Figura 2.5.1 - Exemplos de implantes poro-depositados.

3 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Este trabalho visa a produção de pó de titânio, caracterização e avaliação do seu processamento, bem como a possibilidade de sua aplicação em implantes, pela biocompatibilidade. A produção do pó de titânio foi realizada com sucatas de titânio comercialmente puro (Ti-CP) como matéria-prima, provenientes da Empresa TiBrasil - Titânio Ltda., usando o processo de pré-ligados por cominuição, processo este denominado Hidretação-Dehidretação (HDH), o qual produz o pó de titânio hidretado-dehidretado (Ti-HDH). A caracterização deste pó foi realizada pelos métodos convencionais, enquanto a avaliação de seu processamento foram usadas as seguintes rotas: Metalurgia do Pó Convencional (MP) e Moldagem de Pós por Injeção (MPI), para as quais verificou-se o comportamento do pó de titânio Ti-HDH. Para apontar a possibilidade de sua aplicação em implantes, foi realizado um ensaio piloto, no qual avaliou-se a sua biocompatibilidade.

Na produção do pó a escolha do processo HDH, está relacionada ao baixo custo empregado, devido ao reaproveitamento de material pelo uso de sucatas como matéria-prima. Durante o processo HDH, na etapa de hidretação, avaliar a eficiência na absorção de H_2 pelo material de partida foi uma das proposta deste estudo, pois está diretamente ligada à transformação do Ti metálico em hidreto de titânio, ou seja, eficiência na produção do pó (possibilidade de cominuição total da matéria-prima); enquanto que na etapa de dehidretação, os teores residuais de hidrogênio e oxigênio foram objeto de avaliação (níveis de pureza). A caracterização do pó foi realizada em função das rotas de processamento e sua aplicação.

A rota de processamento via Metalurgia do Pó Convencional (MP) buscou avaliar o comportamento do pó Ti-HDH durante o processamento por esta técnica, bem como atingir um produto sinterizado em condições adequadas para ser usado como biomaterial. Enquanto, a moldagem do pó por injeção (MPI) visou avaliar o pó Ti-HDH na formação de uma carga injetável adequada. Na figura 3.1.1 apresenta o fluxograma de desenvolvimento das etapas deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE TRABALHO

Produção de Pó de Ti

Matéria Prima (MP)

ASTM Ti Grau2

Sucatas de titânio
chapas (40x15x2)mm

Limpeza Química
Heptano P.A.
Temperatura: 200-250°C
Tempo: 15 min.

Limpeza Superficial
por Lixas
ASTM B 600/91

Processo
hidratação-dehidratação
(Processo HDH)

Hidratação

Moagem

Dehidratação

atmosfera:
pré-vácuo = 10^{-2} mbar
alto vácuo = 10^{-5} mbar
temperatura: 450 a 700°C
tempo: 4 h

Moinho de bolas
- (Ø60x150)mm
- 5 esferas aço inox 304L, Ø15mm
- 28 % de MP
- velocidade: 25 rpm
- atmosfera ao ar
- tempo: 4, 6, 10 e 18 h

atmosfera:
pré-vácuo = 10^{-2} mbar
alto vácuo = 10^{-6} mbar
temperatura: 300 - 650°C
tempo: 6 h

Ti hidratado
(TiH₂)

TiH₂ cominuído
(Pó de hidreto de titânio)

Pó de titânio HDH

Amostra TiH₂

Amostra Ti-HDH

Caracterização

- ♣ Densidade aparente: medidor Arnold, ASTM B 703, MPIF std. 48.
- ♣ Fricção entre partículas (ângulo de repouso): método Hall ASTM B 21, MPIF std 4.
- ♣ Densidade batida: ASTM B 257, MPIF std 46.
- ♣ Análise granulométrica:
Tamanho de partículas e Distribuição de tamanho:
(Equipamento Bertel ASTM E 11 e Difração a Laser CILAS 1064/169)
- ♣ Morfologia da partícula: Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- ♣ Método para determinação da compressibilidade do pó, ASTM B 331, MPIF standard 45.
Máquina de ensaio universal KRATOS
- ♣ Composição Química:
 - Difração de raios-X
 - Forno de indução por diferença de condutividade térmica para análise de conteúdo de H (Determinador RH-402 LECO)
 - Absorção de raios infravermelho para teor de O e N (Determinador TC-436 DR LECO)
 - Equipamento por combustão para teor de C, norma POQ/ME 637 (Determinador CHN-600)

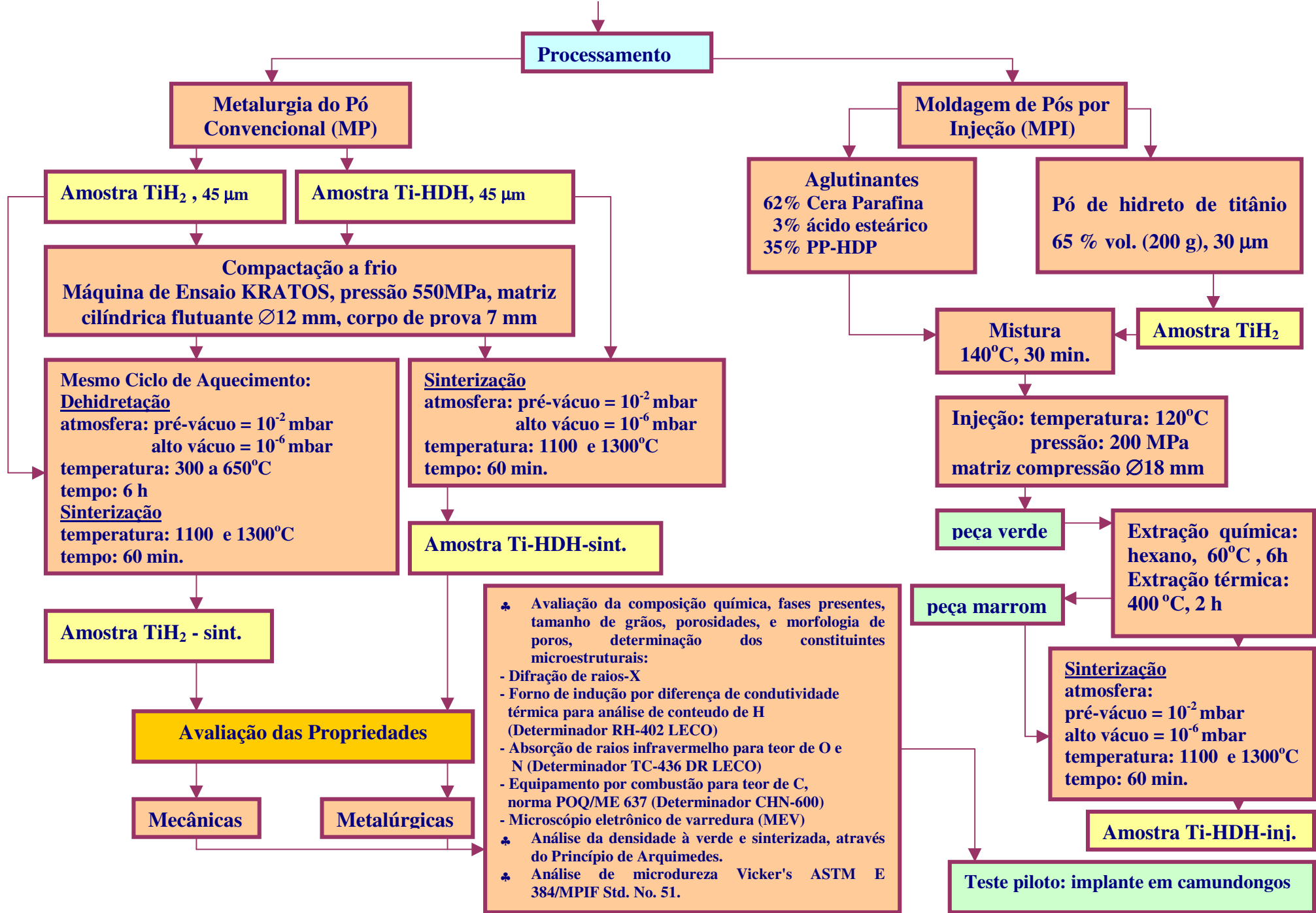


Figura 3.1.1 Fluxograma de Trabalho

3.2 PRODUÇÃO DO PÓ

3.2.1 Preparação das Amostras

O pó de titânio comercialmente puro foi produzido através de sucata (chapas de Ti-CP fornecidas pela Empresa TiBrasil – Titânio Ltda.) com dimensões aproximadamente de (40x15x2)mm, obtidas pela metalurgia do lingote convencional. A sua composição química é dada na tabela 3.2.1.

Antes da etapa de hidratação estas foram submetidas a limpeza superficial, de acordo com Norma ASTM B-600/91. Inicialmente foi realizada uma limpeza por lixas seguida de limpeza química com o solvente heptano P. A. na faixa de temperaturas de 200-250°C, por 15 min., com a finalidade de remover poeiras, óxidos, lubrificantes e substâncias estranhas resultantes de operações anteriores presentes como contaminantes superficiais.

Tabela 3.2.1 – Composição Química (% peso) do material inicial.

Liga	Fe	N	C	O	H	Outros
ASTM Ti Grau 2	0,3	0,03	0,1	0,25	0,015	0,2

Após a limpeza, as amostras foram depositadas em navículas de mulita (Fig. 3.2.1) e em seguida introduzidas no equipamento HDH para início da etapa de *hidratação* (Fig.3.2.2).



Figura 3.2.1 Matéria-prima.

3.2.2 Processo HDH

O pó de Ti-CP-HDH foi obtido pelo processo de hidratação-dehidratação (HDH). Este processo de produção do pó apresenta a seguintes etapas:

(a) Hidretação; (b) Cominuição; e (c) Dehidretação. O equipamento usado neste processo é constituído de um forno, gás H_2 de alta pureza, tubulações, válvulas, controladores de pressão e um sistema de alto vácuo (Fig. 3.2.2).

O equipamento HDH foi constantemente alvo de manutenção preventiva, quanto a sua limpeza e condições adequadas para uso, devido à influência causada sobre a produção do pó.

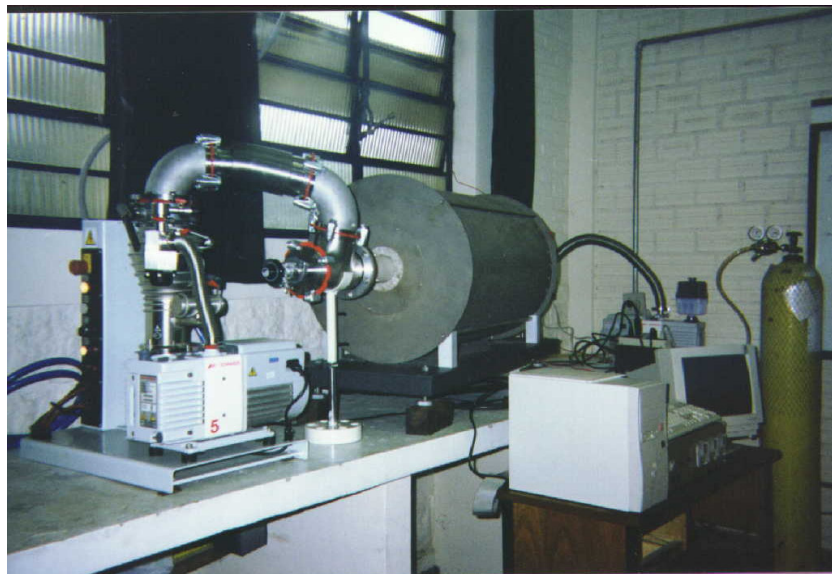


Figura 3.2.2 Equipamento do processo Hidretação-Dehidretação (HDH).

a) Hidretação

Esta etapa consiste na fragilização com a introdução de hidrogênio. Nesta etapa foi produzida inicialmente uma atmosfera de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar (baixo vácuo) com uma bomba mecânica para limpeza e descontaminação do sistema. A seguir o vácuo foi elevado em torno de $2 \cdot 10^{-5}$ mbar (alto vácuo), seguido de aquecimento a temperaturas entre 450°C - 700°C , por 4 h., conforme é demonstrado na curva de aquecimento. A válvula do gás hidrogênio é aberta até uma pressão de 800mbar, com a finalidade de obter a saturação do H_2 sobre a rede cristalina do metal, proporcionando a fragilização do Ti-metálico, com conseqüente formação do hidreto de titânio (TiH_2). A figura 3.2.3 mostra a curva de aquecimento utilizada na hidretação.

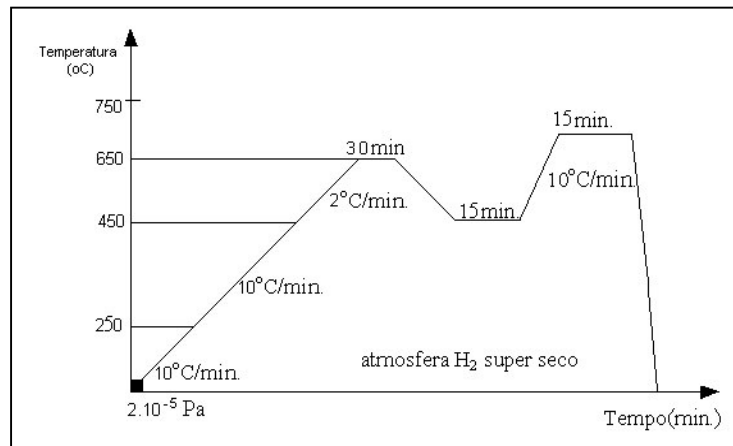


Figura 3.2.3 Curva de aquecimento da etapa de hidretação.

A reação de hidretação ocorre partindo da superfície em direção ao interior da liga. Mesmo desenvolvendo muitas trincas e fissuras durante o processo, o que aumenta a taxa de área superficial/volume; eventualmente, a liga é inteiramente convertida em hidreto.

Os parâmetros deste processo foram escolhidos, teórico e experimentalmente, de acordo com os diagramas de fase Ti-O e Ti-H, vide figura 2.1.3 e figura 2.18, respectivamente. Assim, as altas temperaturas e os longos tempos aplicados durante o processo de hidretação são devidos à grande extensão da superfície metálica, permitindo o desenvolvimento das fissuras, objetivando a melhoria da eficiência na formação do hidreto.

b) Cominuição

Após a fragilização do material de partida, agora sob a forma de hidretos de titânio, este foi levado a um moinho de bolas com diâmetro do tambor de 60mm com 5 esferas de aço inoxidável 304L/diâmetro 15mm, numa proporção de 28 (% em peso) de material TiH_2 , numa rotação de 25 rpm (Fig. 3.2.4), com tempos de moagem de 4h, 6h, 10h e 18h. O material sob a forma de hidreto de Ti foi usado para a moagem, pois é menos denso e mais frágil do que o metal inicial, sendo mais facilmente cominuído. Nesta etapa foram retiradas amostras de pó de cada tempo de moagem e conduzidas à análise de distribuição granulométrica, microscopia eletrônica de varredura, análise química e de densidades.



Figura 3.2.4 - Moinho de bolas usado para a cominuição das amostras.

c) Dehidretação

Ao final da moagem o hidreto de titânio (TiH_2) sob a forma de pó é desgaseificado, nas mesmas condições de vácuo descritas na etapa de hidretação, porém em temperaturas diferentes.

Para tanto, uma curva de dehidretação padrão foi traçada conforme os dados do diagrama de fase Ti-H (Fig. 2.1.8) e de literatura. Nesta a dissociação de TiH_2 inicia em $300^\circ C$ e deve ser completada, aproximadamente em $650^\circ C$; entretanto, como foi mencionado, eventualmente ocorre a completa transformação da liga na fase hidreto, o que acarreta um percentual residual de H. Assim, na figura 3.2.5 são mostradas as curvas de dehidretação empiricamente usadas, traçadas com base na curva padrão, buscando o menor teor residual de H.

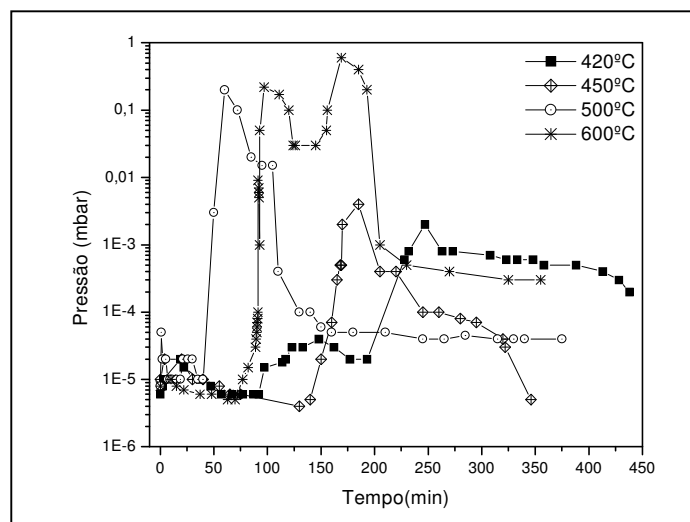


Fig. 3.2.5 Comportamento do nível de vácuo em função do tempo e temperatura de dehidretação. O tempo de aquecimento até a temperatura utilizada foi de $10^\circ C/min$.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO HDH

a) *Determinação da Densidade Aparente*

A densidade aparente é uma importante medida da característica do material e esta é inerente ao pó. Esta caracterização é útil tanto para os fabricantes como para os usuários finais. Neste estudo, utilizaram-se dois métodos para a determinação da densidade aparente do pó Ti-HDH:

1º) Método de Arnold – segundo norma ASTM B 703 MPIF Std. No. 48:

Este método consiste no deslocamento lento de uma bucha preenchida com pó Ti-HDH, sobre o furo de uma matriz de aço temperado. Após, é realizada a pesagem do pó e calculada a densidade aparente através da expressão:

$$\rho_A = m/V$$

Onde,

ρ_A = densidade aparente de Arnold [g/cm³]

m = massa do pó [g]

V = volume do furo de centro da matriz [cm³]

A amostra de pó Ti-HDH usada foi separada de acordo com a norma Std. No.1 MPFI (Metal Powder Industries Federation) e seu volume foi no mínimo $\frac{3}{4}$ da altura do recipiente de teste.

Os instrumentos usados estão abaixo descritos:

Matriz de teste: Bloco de aço endurecido (60 HRC mínimo), temperado e desmagnetizado (dimensões em torno de 165mm de comprimento por 63mm de profundidade e 38mm de altura), possuindo ao centro um furo de aproximadamente 31mm de diâmetro e 38mm de altura que corresponde a 20 cm³ de volume.

Recipiente de teste: Cilindro vazado de latão de dimensões 38,1mm de diâmetro interno, 44mm de diâmetro externo e 38mm de altura.

Recipiente para conter o pó: Folha de papel celofane quadrado de 150mm.

Balança para pesagem do pó: Balança Marte (0,001 g), capacidade de 500 gramas.

A figura 3.3.1 apresenta o desenho esquemático do cilindro vazado e da matriz utilizada para os testes.

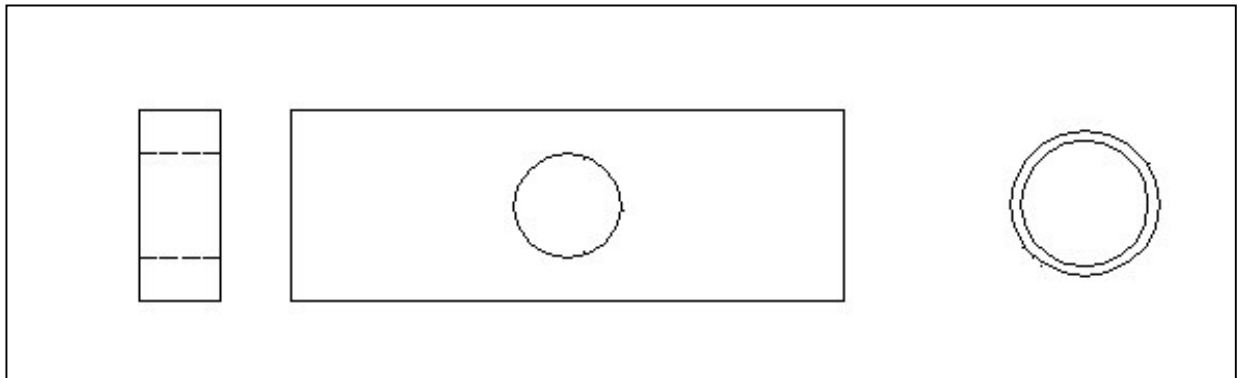


Figura 3.3.1 - Matriz para teste de densidade aparente pelo método Arnold.

Foi realizada a limpeza da matriz e do recipiente de teste, a fim de eliminar qualquer partícula de pó. A seguir a matriz foi colocada sobre o recipiente, previamente tarado junto à balança. Posicionou-se o cilindro sobre a matriz de teste ao lado do furo. Sendo preenchido lentamente $\frac{3}{4}$ da altura do recipiente de teste. O recipiente de teste foi movido lentamente de modo a depositar o pó no interior do furo, retornando à posição inicial. A matriz de teste foi removida, deixando o pó sobre a folha de papel. Finalmente a amostra de pó foi pesada e o cálculo de densidade aparente realizado (tabelas 4.3.1 e 4.3.2).

2º) Método Hall (através do Ângulo de Repouso) - segundo norma ASTM B 212 MPIF Std. No. 4:

Para a caracterização das propriedades principais de fricção de um pó, chega-se a duas características fundamentais, o fluxo de pó e o empacotamento. O método de ângulo de queda fornece valores que permite avaliar o grau de fricção entre partículas do pó, através da medição do ângulo (Ψ), conseqüentemente a sua densidade aparente. Uma representação esquemática deste ensaio de ângulo de repouso pode ser vista na figura 3.3.2.

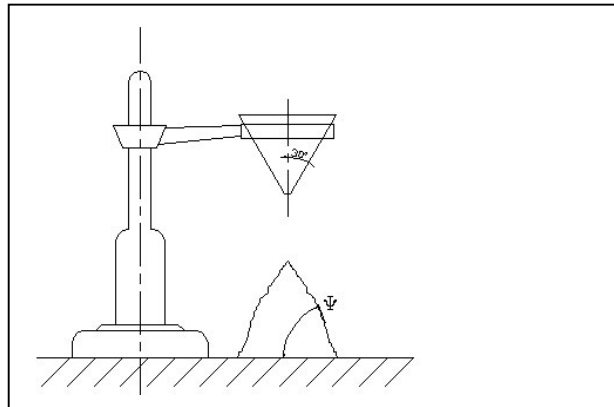


Figura 3.3.2 - Representação esquemática do ensaio de ângulo de repouso

O método consiste no preenchimento com pó Ti-HDH de um funil com seu furo previamente fechado, colocado em altura adequada de uma superfície lisa, a seguir o furo é aberto, de modo que ocorra a queda do pó por gravidade (fluxo livre) depositando-o em ângulo com a superfície.

Ângulo de repouso empírico e teórico [39]

O ângulo de repouso foi avaliado empiricamente (tabelas 4.3.3 e 4.3.4), através da leitura direta do ângulo entre a base e a lateral do cone formado pelo pó depositado (ângulo Ψ) por um instrumento de medida (transferidor). Enquanto que, teoricamente, este foi calculado conforme a expressão abaixo.

$$\tan \psi = \frac{2 * H}{W}$$

Onde,

H = altura do cone formado pelo pó depositado

W = diâmetro da base do cone formado pelo pó depositado

Quanto a determinação da densidade aparente, também pode ser obtida através da massa do pó depositado com o volume do cone de revolução formado por ele, de acordo com a seguinte relação:

$$\rho_H = m/V$$

Onde,

ρ_H = densidade aparente pelo método Hall [g/cm³]

m = massa do pó [g]

V = volume do cone de revolução [cm³]

Entretanto, utilizou-se o método Hall somente para o cálculo de ângulo de repouso, enquanto que para densidade aparente o método Arnold que é o mais indicado, já que o pó Ti-HDH não flui livremente, como demonstrado no cálculo de fricção entre partículas na discussão dos resultados. Por outro lado, o ângulo de repouso reproduz também a medida de fricção entre partículas; porém, freqüentemente, a relação entre a densidade batida e aparente, conhecida como relação Hausner, é usada também para obter uma idéia grosseira da fricção entre partículas, como a expressão abaixo mostra.

$$\text{Fricção entre partículas} = \frac{\text{densidade batida}}{\text{densidade aparente}}$$

b) Método de Densidade Batida

Este método foi realizado segundo a norma ASTM B 257 MPIF Std. No. 46. Os instrumentos usados estão abaixo relacionados:

Amostra: Massa da amostra de pó Ti-HDH usada foi de (100 ± 0,5)g.

Matriz de teste: Balança Marte (0,001 g), capacidade de 500 gramas.

Cilindro: Cilindro de vidro com capacidade de graduação de 0,5 ml.

Amortecedor: Borracha dura, de aproximadamente 100x100x6mm.

A amostra de pó Ti-HDH foi colocada dentro do cilindro graduado, após este ser limpo e seco, a fim de obter-se o empacotamento do pó. Um adequado empacotamento é obtido através do ajuste do nível da superfície do pó conseguido por vibração manual, da seguinte maneira: a base do cilindro foi colocada sobre o amortecedor de

borracha, fazendo uma vibração manual do cilindro, até que não ocorresse decréscimo de volume no pó. A seguir, foi realizada a leitura do volume ocupado pelo pó, de acordo com a graduação do cilindro. Estes resultados podem ser observados nas tabelas 4.3.5 e 4.3.6.

c) Tamanho de Partículas e Distribuição de Tamanho

Foi utilizado o método de peneiração, através do equipamento da Bertel série Tyler, conforme a norma ASTM E 11, para a separação dos pós mais grosseiros, a fim de serem usados na metalurgia do pó convencional. Enquanto, nos pós finos, a serem usados em moldagem de pós por injeção, foi realizada a separação por difração a *Laser* através do equipamento CILAS 1064 N. 169 (Comp. Ind. des Lasers).

d) Morfologia de Partícula

A forma de partículas dos pós de Ti produzidos através do processo HDH foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no Centro de Microscopia/UFRGS, o qual oferece uma eficiente verificação das formas dos pós, através de sua micrografia.

e) Compressibilidade

A compressibilidade demonstra a capacidade do pó de ser comprimido em diversas pressões; em geral os pós pré-ligados de mesma composição possuem alta compressibilidade. Esta foi realizada de acordo com a norma ASTM B 331 MPIF Std. No. 47, na máquina de ensaios universal KRATOS, durante o processamento do pó pelo processo de metalurgia do pó convencional, no qual os compactados foram utilizados inicialmente para este fim.

Os pós foram comprimidos em matriz cilíndrica para ensaio de compressão de 12 mm de diâmetro, com lubrificação das paredes, formando uma seqüência de amostras compactadas a pressões crescentes, pré-determinadas, medidas com célula de carga aferida de 100,0 kN de capacidade e erro médio de $\pm 0,2 \%$.

A seguir foram realizadas as medidas dimensionais e de massa de cada amostra, formando a curva de compressibilidade. As amostras foram compactadas com a menor velocidade permitida pela máquina de ensaios, resultando em uma taxa de compressão aproximada de 400MPa/min., sendo que a carga foi retirada imediatamente após alcançar-se o valor de pressão desejado. Os corpos de prova foram compactados a uma altura de aproximadamente 7,0 mm, sendo medidos com micrômetro de resolução 0,005 mm e pesados em balança semianalítica MARTE, com resolução de 0,001 g.

f) Composição Química

As amostras de pó foram analisadas através dos ensaios de difração de raios-X, forno de indução por diferença de condutividade térmica para análise de conteúdo de H (Determinador RH-402 da LECO Corporation), absorção de raios infravermelhos para teor de O e N (Determinador TC-436 DR da LECO Corporation), e o teor de C, foi obtido em um equipamento por combustão, segundo norma POQ/ME 637 (Determinador CHN-600 da LECO Corporation), enquanto os demais componentes foram determinados por fluorescência de raios-X.

3.4 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO HDH POR METALURGIA DO PÓ CONVENCIONAL (MP)

Esta rota buscou avaliar a possibilidade de processamento do pó de titânio HDH pelo processo convencional de compactação axial e sinterização. Visto que, a aplicação da metalurgia do pó de titânio e suas ligas está centrada na indústria aeronáutica, onde os componentes de alta densidade e baixo teor de contaminantes são necessários; bem como a crescente expansão em aplicações médicas em componentes em que o controle da porosidade final das peças, ou ainda do tamanho de grãos é preponderante.

As identificações usadas nas amostras para este trabalho estão abaixo relacionadas, conforme apresentadas na tabela 3.4.1.

3.4.1 Identificação das amostras

Amostra	Material
Ti-HDH	Pó de titânio HDH
Ti-H ₂	Pó de hidreto de titânio
Ti-HDH-sint.	Pó de titânio HDH sinterizado, seguindo os seguintes ciclos de aquecimento: 1º ciclo: hidratação 2º ciclo: desidratação 3º ciclo: sinterização Ciclos de aquecimento diferentes
TiH ₂ -sint.	Pó de titânio HDH sinterizado, seguindo os seguintes ciclos de aquecimento: 1º ciclo: hidratação 2º ciclo: desidratação e sinterização Desidratação e a sinterização ocorreram em um mesmo ciclo de aquecimento

Os pós usados foram com tamanho médio de partículas de 45 µm, de acordo com as amostras Ti-HDH-sint e TiH₂-sint.. Os corpos de prova de ambos os pós foram compactados na máquina de ensaios KRATOS, com pressão de compactação de 550 MPa em uma matriz cilíndrica flutuante com diâmetro de 12,0 mm a uma altura de aproximadamente 7,0 mm. Não foi efetuada mistura de lubrificante junto ao pó metálico para evitar possíveis contaminações durante a extração do lubrificante. Entretanto, para facilitar a extração dos corpos de prova da matriz e evitar o desgaste excessivo da ferramenta de compactação foi realizada a lubrificação das paredes da matriz com um aerosol desmoldante à base de silicone. Como este material volatiliza a temperaturas inferiores a 400°C, possíveis contaminações das amostras estão restritos à superfície do compactado.

Os corpos de prova foram medidos com micrômetro de resolução 0,005mm e pesados em balança semi-analítica MARTE, com resolução de 0,001 g.

As amostras foram sinterizadas em forno tubular resistivo sob atmosfera de vácuo na ordem de 1.10^{-5} mbar, obtido por uma bomba difusora Edwards modelo Diffstak DP 100 M.

Abaixo o processo por metalurgia do pó usado nas amostras é descrito:

- Antes que o ciclo de aquecimento fosse acionado, para uma efetiva descontaminação dos sistema, foi injetado por alguns minutos, em uma extremidade, gás argônio de alta pureza.
- A injeção foi realizada a uma pressão parcial constante de 10^{-1} mbar, controlada através de uma válvula de controle de vazão de gás; enquanto, na outra extremidade, a bomba mecânica foi acionada, proporcionando uma velocidade de arraste para a remoção de contaminantes. Em seguida, o gás argônio foi desligado, quando no mesmo instante deu-se início a evacuação da câmara, até atingir um vácuo de $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. A partir deste vácuo há necessidade de se ligar a bomba difusora, para continuar evacuando até chegar a atmosfera desejada de aproximadamente $1 \cdot 10^{-5}$ mbar (alto vácuo);
- Após esta etapa, a desidratação das amostras Ti-HDH-sint. iniciou a uma temperatura de $\approx 420^{\circ}\text{C}$ até $\approx 600^{\circ}\text{C}$, durante aproximadamente 6 h, a fim de garantir um baixo teor residual de H. Para as amostras TiH₂-sint. os mesmos parâmetros foram usados, porém estas foram seguidas de sinterização no mesmo ciclo de aquecimento;
- Ambas as amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1100 e 1300°C, mantidas por 60 min.. Para avaliar a densificação durante a sinterização foram realizadas medidas dimensionais e de massa nos sinterizados.

As figuras 3.4.1. a 3.4.3 ilustram os ciclos de aquecimento de desidratação e sinterização para as amostras Ti-HDH-sint e TiH₂-sint. Para comparar os resultados entre os pós usados foram mantidos os mesmos parâmetros para ambas as amostras.

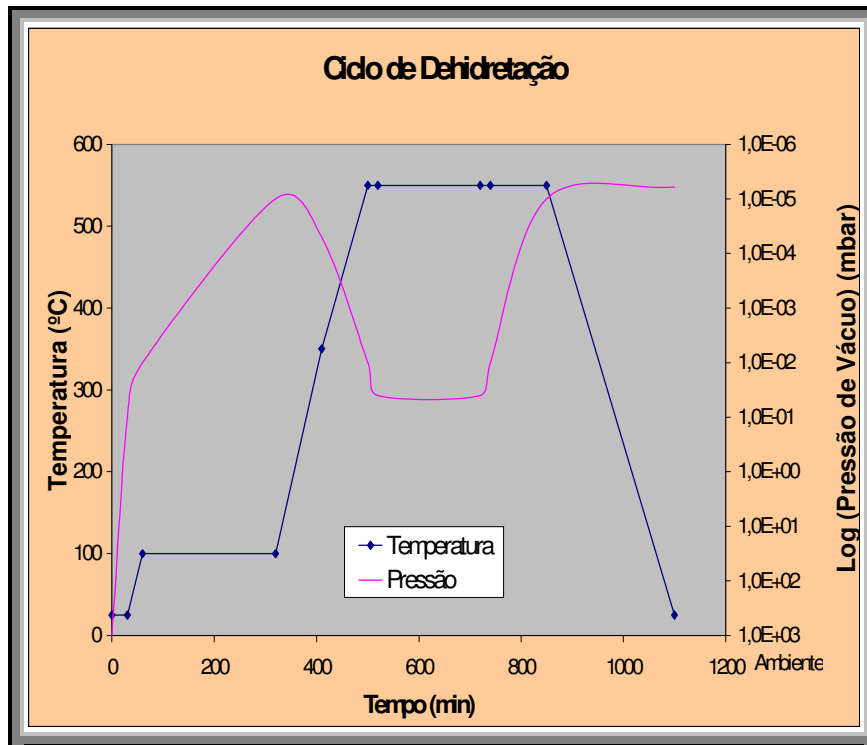


Figura 3.4.1 - Ciclo de dehidretação aplicado as amostras Ti-HDH-sint.



Figura 3.4.2 - Ciclo de sinterização aplicado as amostras Ti-HDH-sint.

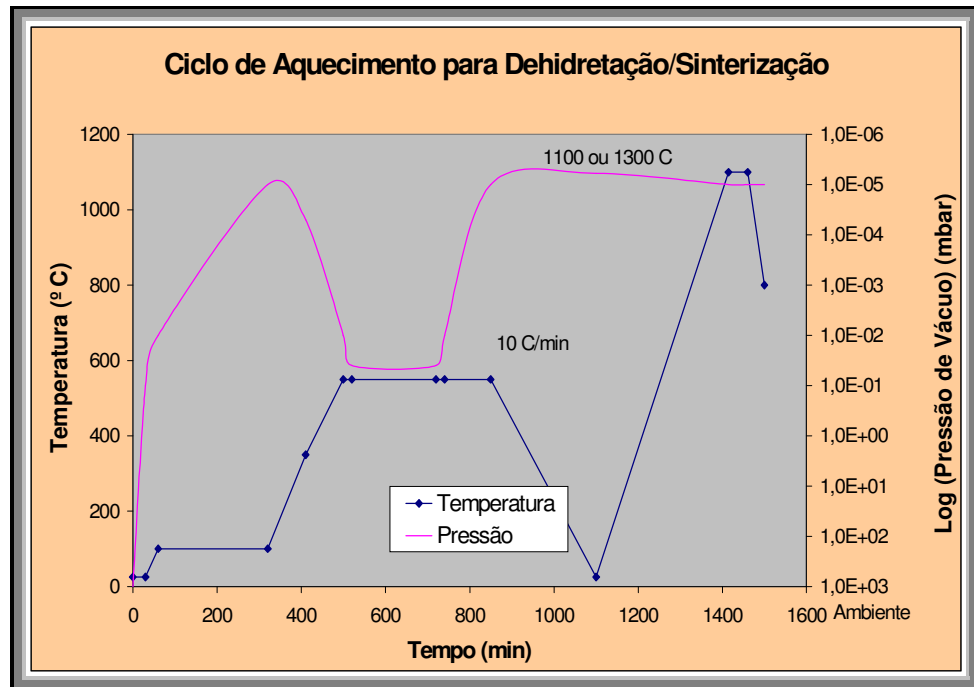


Figura 3.4.3 - Ciclo de desidratação/sinterização aplicado as amostras Ti-H₂-sint.

Os compactados das amostras TiH₂, Ti-HDH e Ti-HDH-sint. foram preparados para ensaio de difração de raio-X, a fim de verificar a decomposição do hidreto. Enquanto os das amostras TiH₂-sint., foram enviados ao INT/RJ, para análise de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio, estes foram obtidos em um equipamento LECO CHN-600 por combustão (norma POQ/ME 637), enquanto os demais componentes foram determinados por fluorescência de raios X.

Por outro lado, a amostra Ti-HDH foi submetida a análise de composição química, no Centro de Caracterização de Desenvolvimento de Materiais/UFSCAR/UNESP.

As amostras também, foram submetidas a análise metalográfica, preparadas em corte transversal e superficial. As superfícies foram polidas pelas técnicas convencionais de polimento através da série decrescente em granulometria de lixas, seguido de ataque químico, conforme a tabela 3.4.2. A seguir, foram realizadas medidas de microdureza Vicker's, de acordo com a norma ASTM E 384 / MPIF Std. No. 51 com carga de 100g e tempo de indentação de 15 s.

Tabela 3.4.2 - Reagente utilizado na revelação dos grãos para análise micrográfica.

Amostra	Composição do reagente	Aplicação
Ti-HDH, Ti-HDH-sint. TiH ₂ -sint. Ti-H ₂	2 mL HF 98 mL ácido Oxálico saturado em H ₂ O	Revela a fase α em ligas de Ti
	50 mL HNO ₃ 10 mL HF 48% 85 mL H ₂ O	Casos diversos p/ ligas de Ti

3.5 PROCESSAMENTO DO PÓ DE TITÂNIO HDH POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)

A obtenção de corpos de prova de pó de titânio, através de moldagem de pós por injeção, foi realizado como um teste piloto visando a avaliar a processabilidade deste pó obtido pelo processo HDH.

A etapa de moagem para cominuição dos pós, possibilita a obtenção de partículas de menor granulometria, podendo ser usado na moldagem de pós por injeção(MPI).

Foi elaborada uma carga injetável, a partir de 200 g da amostra TiH₂ (tamanho médio de partículas $\approx 30 \mu\text{m}$) e aglutinantes usuais na injeção de pó de titânio, como apresentado na tabela 3.5.1, em uma temperatura de 140°C por 30 min. Foi realizada no equipamento de moldagem a baixas pressões PELTZMANN, como ilustrado na figura 3.5.1. A mistura, *carga injetável*, consistiu em 65% (vol.) de pó de hidreto de titânio (TiH₂).

Tabela 3.5.1 - Componentes da carga injetável.

Amostra	Pó usado	Aglutinantes
TiH ₂ -inj.	TiH ₂	Polipropileno HDP 35 % Cera parafina 62 % Ácido esteárico 3%

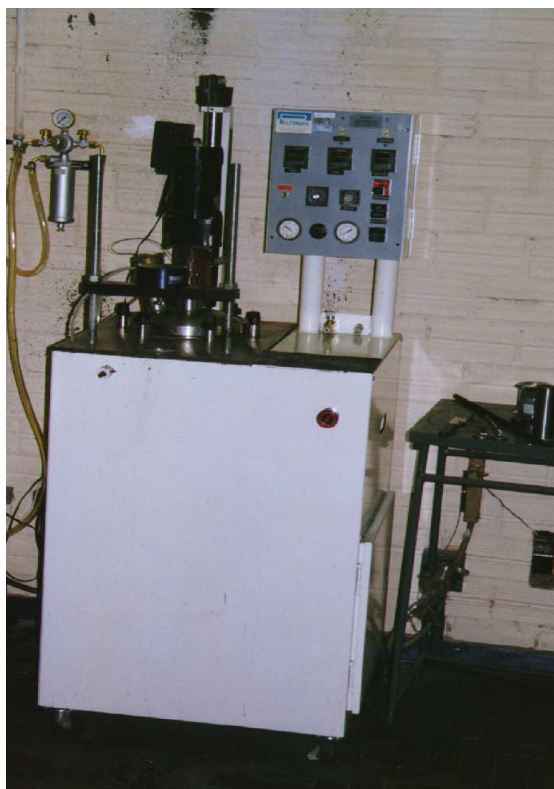


Figura 3.5.1. - Equipamento destinado à moldagem de pós metálicos por injeção à baixas pressões.

A *carga injetável*, foi moldada a $\approx 120^{\circ}\text{C}$ em matriz cilíndrica de diâmetro de 18 mm (figura 3.5.2) a uma pressão de 200 MPa.



Figura 3.5.2. - Matriz destinada à injeção da carga injetável de corpos de prova de compressão.

O processo de moldagem por injeção foi realizado, como abaixo descrito:

- O pó de TiH_2 mais aglutinantes foram introduzidos na máquina de injeção a baixas pressões. Após o fechamento do tanque, este foi submetido a uma pressão de 10^{-2} mbar, e a mistura aquecida a uma temperatura de 140°C até a formação de um fluido viscoso;
- Foi utilizada uma matriz para testes de compressão, sendo realizada a moldagem da carga injetável, com pressão de 200 MPa;
- As peças obtidas da injeção (peças verdes) foram submetidas a extração química, em hexano, por 6 h., em temperatura de aproximadamente de 60°C ; e a extração térmica, a uma temperatura de 400°C , por 1 h, conforme demonstrado na figura 3.5.3 na curva do ciclo térmico para remoção dos aglutinantes;
- Os corpos de prova após a remoção de aglutinantes (peças marrons) foram submetidos a sinterização no forno tubular BP-Engenharia, realizado sob atmosfera de vácuo, atingindo 10^{-5} mbar, a uma temperatura de 1300°C , por 60 min..
- A curva de aquecimento do pó TiH_2 moldado por injeção (peça marron) é mostrada na figura 3.5.4. Semelhante a uma das etapas do processo anterior de metalurgia do pó convencional, o moldado foi desidretado usando o mesmo ciclo de sinterização, ou seja, o moldado TiH_2 foi inicialmente desgaseificado e seguido de sinterização. O ciclo de aquecimento é semelhante ao encontrado na figura 3.4.5, utilizado na etapa de metalurgia do pó convencional;

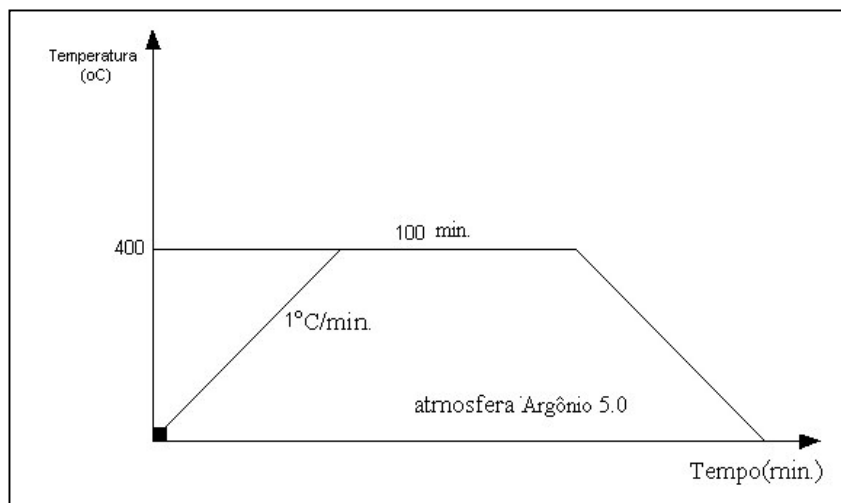


Figura 3.5.3 - Ciclo térmico usado nas amostras para extração térmica.

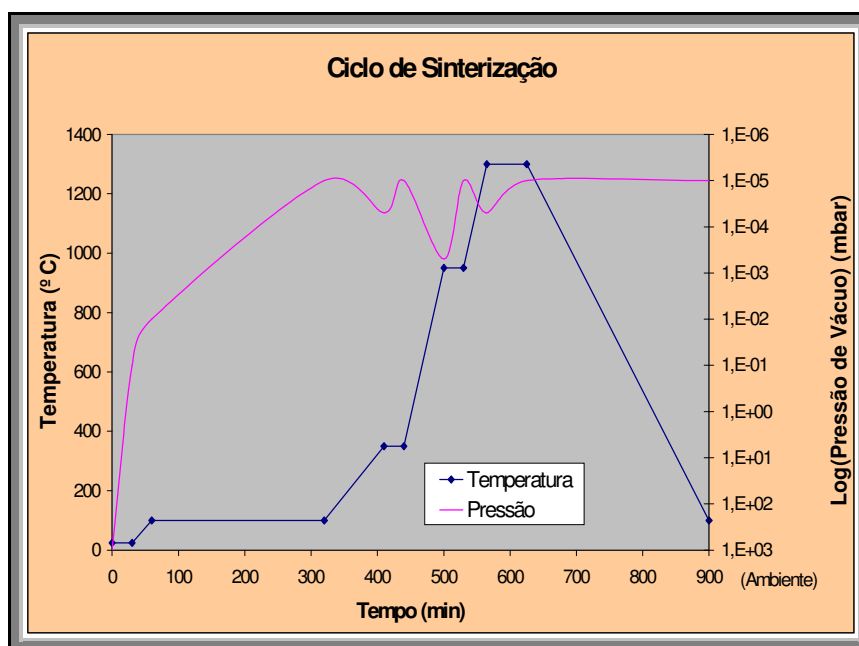


Figura 3.5.4 - Curva de aquecimento usada na sinterização das amostras moldadas.

3.6 TESTE PILOTO DO PÓ DE TITÂNIO HDH NA ÁREA MÉDICA

Foram obtidas das amostras Ti-HDH-sint., chapas de dimensões de aproximadamente de 25 mm x 4 mm x 2 mm, que foram submetidas a lixamento, com a finalidade de ter-se chapas com uma espessura próxima de 0,4 mm; e destas, retirou-se chapas de dimensões $\approx 4 \times 4$ mm para lote piloto para teste em camundongos. Os estudos foram realizados com a colaboração da Faculdade de Odontologia-Departamento de Ortopedia e

Cirurgia/UFRGS, através da implantação destas chapas (implante) e posterior avaliação de sua biocompatibilidade; direcionando a aplicação do pó de titânio produzido pelo processo HDH.

Descrição da implantação em camundongos:

- Foram utilizados camundongos adultos (8 meses de idade - 40g) em um total de 10 animais. Foram submetidos à anestesia inalatória por éter em condições estéreis. As peças foram autoclavadas e utilizou-se como sítio receptor do implante o fêmur direito e esquerdo, sendo que o direito, recebeu o implante sinterizado (lâmina confeccionada através do pó-HDH) e o esquerdo, recebeu o implante produzido através do método convencional (lâmina confeccionada através da chapa de Ti-CP obtida pela metalurgia convencional).
- Os animais foram mantidos em dieta de *ad libitum* por 30 dias quando, então, foram sacrificados. No momento do sacrifício, ambos os fêmurs foram removidos e, com auxílio de uma lupa estereoscópica, foram dissecados e embebidos em resina acrílica.
- Os ossos foram posicionados em uma mesa de corte, desbastados de maneira a permanecer exclusivamente a zona retentora da peça implantada. Esta peça foi submetida a um corte separando o implante do meio. Esses cortes foram submetidos à tratamento polidor em lixas de gramatura crescente 1000, 1200, 1500, 2000 e 8 µm. Após este procedimento foram introduzidas no equipamento de ultra-som, por 20 minutos e submetidas à coloração com ácido fórmico. As peças foram analisadas em microscópio metalográfico e obtidas fotomicrografias em aumento e campo padronizado. A interface implante-osso foi obtida na seguinte proporção:

$$\text{Interface} = \frac{\text{Superfície óssea} \times 100}{\text{Superfície do implante}}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A limpeza abrasiva com lixas, foi escolhida para garantir a eliminação da fina camada formada pelos contaminantes intersticiais tal como C, O e N, o que pode ser observado que após esta limpeza as chapas (matéria-prima) modificaram a olho nu, através de sua coloração; verificou-se que realmente houve a remoção da camada e com ela uma razoável quantidade de contaminantes. Entretanto, por haver a possibilidade destes estarem em uma quantia mais elevada, optou-se também por utilizar associada a limpeza abrasiva, a limpeza química para garantir efetivamente uma superfície livre de contaminantes.

A limpeza química pode ser efetuada não só com produtos tipo Heptano ou Hexano, mas também com solução de ácido fluorídrico, porém a fim de evitar maiores riscos, optou-se por utilizar Heptano P.A.

Desta forma, as chapas já podem ser usadas para produzir o pó de Ti, pois não haverá o filme óxido obstruindo o caminho do hidrogênio até os interstícios, garantindo a fragilização destas.

4.2 PRODUÇÃO DO PÓ-HDH

Fez-se constante manutenção preventiva no equipamento HDH, para garantir:

- ♣ Ótima vedação do sistema, o qual está diretamente ligada a eficiência das bombas mecânica e difusora (vácuo), conseqüentemente redução do conteúdo de O₂ do sistema, estabilizando o coeficiente de segurança do processo;
- ♣ Limpeza adequada, evitando a perda do ciclo de produção pela falta de controle do sistema de vácuo durante o processo, isto quando há contaminação com resíduos e formação de gases.

4.2.1 Hidretação

O princípio do processo de hidretação consiste na reação Ti-H, através da ocupação dos espaços intersticiais na estrutura cristalina do metal pelos átomos de hidrogênio. Os átomos impuros existentes reduzem o número de espaços disponíveis para a absorção do hidrogênio, impedindo o processo de fragilização, diminuindo desta maneira a eficiência de produção de pó, por isso a necessidade de limpeza da matéria-prima usada.

Nesta etapa o hidrogênio gasoso quando injetado entra em contato com o metal formando o hidreto, ou seja, as moléculas de hidrogênio (H₂) são adsorvidas sobre a superfície do metal até a saturação, ao mesmo tempo que estas moléculas dissociam-se em átomos de hidrogênio (H), os quais entram na rede cristalina do metal e ocupam posições intersticiais.

Assim, devido a sua estrutura, é que o titânio pode formar soluções sólidas e reagir com estes elementos intersticiais tal como o hidrogênio; possibilitando, através da decomposição da fase β a formação do Ti δ (hidreto de titânio, TiH₂), como pode ser visto no diagrama de fase binário Ti-H, o qual inicia em 300°C, atingindo uma melhor eficiência na hidretação na faixa de 450°C a 700°C. Entretanto, empiricamente verificou-se que a temperatura ótima de fragilização obtida nas amostras (melhor absorção de H) foi de 650°C, com teor de H de 3,74 % (em peso) como mostra a tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1. – Teores do hidreto de titânio TiH₂.

Teores % (em peso)	TiH ₂
Carbono	0,20 ± 0,03
Hidrogênio	3,74 ± 0,02
Nitrogênio	0,13 ± 0,03

A figura 4.2.1 mostra o espectro de difração de raio-x do material inicial, mostrando somente os picos de difração da fase hexagonal de titânio- α com um parâmetro de rede de $c=4.715\text{Å}$ e $a=2.946\text{Å}$.

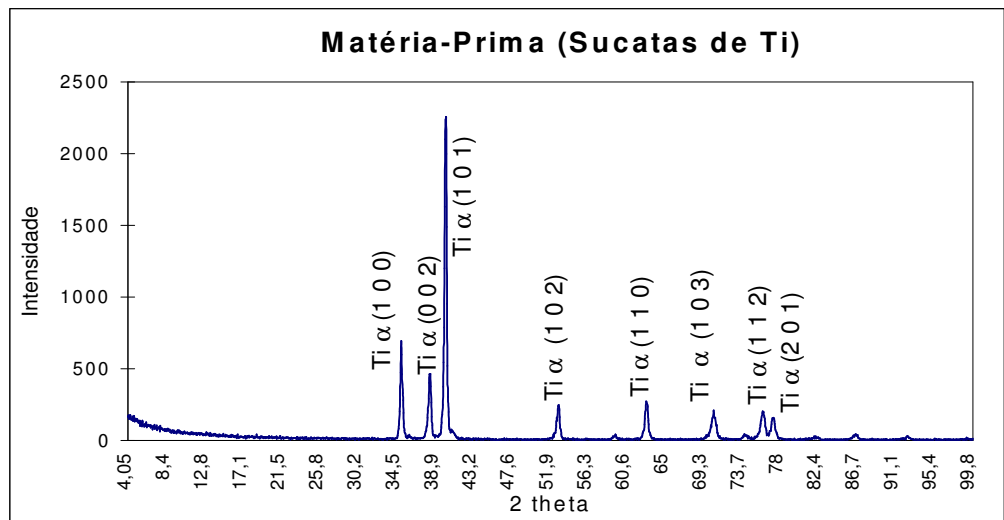


Figura 4.2.1 Difração de raio-x da matéria-prima.

A figura 4.2.2 mostra uma micrografia típica do material após a etapa de hidretação. Pode-se observar que a microestrutura é constituída por uma fase lamelar alongada, que é identificada como sendo a fase TiH_2 , pelo espectro de difração de raios-x, como mostrado na figura 4.2.3. O TiH_2 tem uma estrutura cúbica de face centrada com parâmetro de rede $a = 4.45 \text{ \AA}$.

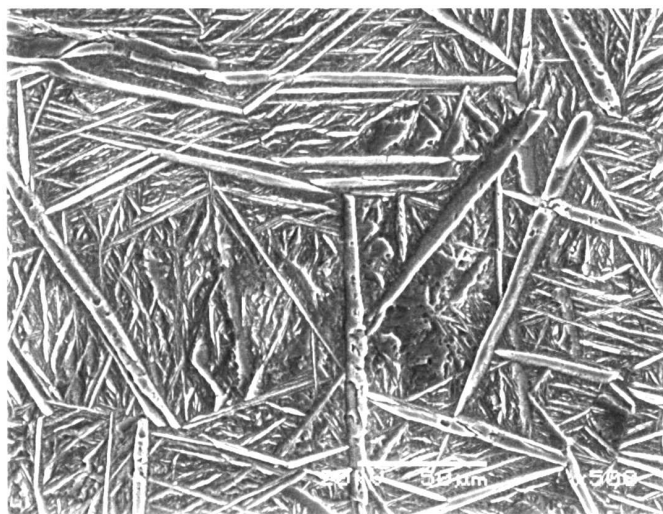


Figura 4.2.2 Típica micrografia da fase hidreto, TiH_2 . (MEV - 500x)

Kerr [76] em seus estudos concluiu que a extensão da transformação (hidretação) e microestrutura do produto final varia com o conteúdo de H e sua temperatura de transformação. Sendo, a temperatura de hidretação que determina o tamanho e

espaçamento das fases que existem no produto final e, influencia a densidade de deslocamentos e tamanho de subgrão. Observou então que em altas temperaturas de transformação (650°C a 700°C), resultam numa microestrutura relativamente grossa de fase acicular (lamelas), conforme pode ser comparada a vista na figura 4.2.2 (microestrutura encontrada neste trabalho). Porém, em temperaturas mais baixas de transformação ($\pm 590^\circ\text{C}$) a microestrutura resultante é mais refinada.

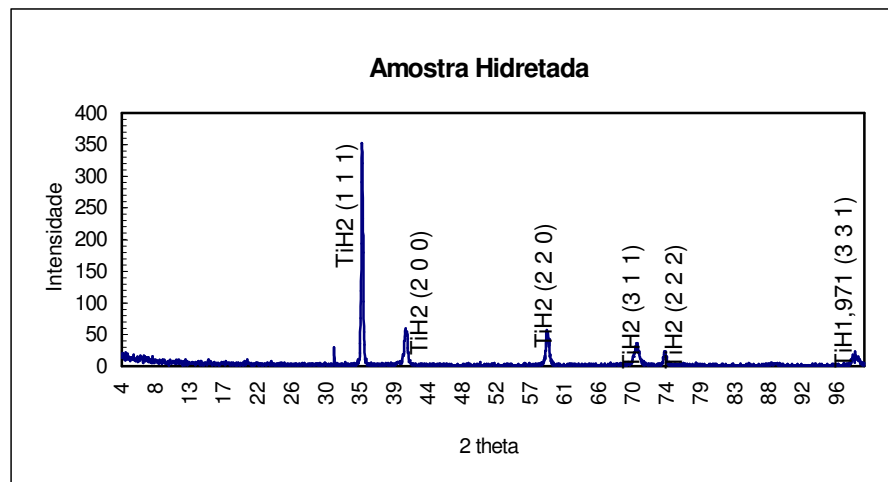


Figura 4.2.3 Difração de raios-x do material após hidretação em 650°C por 60 min.

Assim, como esperado em 650°C em uma pressão de hidrogênio de 800mbar o titânio é transformado em hidreto de titânio, com um bom percentual em peso de hidrogênio. Nenhum traço da fase titânio- α foi observado.

4.2.2 Cominuição

Devido o processo usar a moagem para cominuição do material fragilizado, pode-se fazer o controle da granulometria do pó, de acordo com o tempo de moagem, conforme a necessidade e tipo de processo a ser utilizado, ou ainda, quanto a sua aplicação.

Como esperado, a medida que aumenta o tempo de moagem, conseqüentemente, diminui o tamanho de partículas, o que aumenta a capacidade de fratura do hidreto de Ti, como mostra o gráfico de tamanho médio de partículas em função do tempo

de moagem, figura 4.3.1. Quando, as chapas de hidreto de Ti, fragilizadas precedidas de trincas, são introduzidas no moinho de bolas para fazer a moagem por esferas, essas rompem-se durante a moagem e seus fragmentos tendem a partir em partículas cada vez menores, de acordo com o tempo de moagem, o que justifica a redução do tamanho de partículas com o aumento do tempo de moagem.

Durante a moagem, cuidados foram tomados no que diz respeito a umidade (H_2O) e O; pois o pó quanto mais fino maior a área superficial, conseqüentemente, a absorção destes componentes é mais rápida. Também, quanto a relação material/esferas, o qual foi usada 14/1, obtendo desta forma uma eficiente velocidade e força de impacto das esferas, o que evitou seu desgaste e possibilitou a redução do tamanho desejado das partículas.

Smolders e Gilissen [42] mostraram que apesar da técnica de moagem tornar o pó mais compacto e uniforme, o aumento da superfície específica, ocasiona o aumento do conteúdo de O_2 , devido a oxidação conseqüente da superfície exposta durante a quebra na moagem. Observaram ainda que, a fratura frágil nas peças de titânio pode ser causada pela contaminação intersticial dos elementos tal como O, N e C, ao longo da fronteira dos grãos.

4.2.3 Dehidretação

Na decomposição do hidreto este retorna a seus constituintes originais - metal e hidrogênio, para isso necessita-se de uma energia cinética (calor) suficiente para ser fornecida ao sistema. A energia cinética, que é a facilidade com que o hidrogênio é levado para fora dos sistema, ou seja, quanto mais estável o hidreto mais altas temperaturas e, conseqüentemente, energia cinética para a decomposição necessitará.

De acordo com a figura 3.2.6, verifica-se a partir da evolução do nível de vácuo, em função do tempo e temperatura, de dehidretação que a remoção de hidrogênio inicia-se em ≈ 420 °C [67, 69]. Verifica-se também que o máximo vácuo conseguido, no final da etapa de dehidretação, diminui com o aumento da temperatura de dehidretação, o que pode

ser justificado pelo aumento na quantidade de contaminantes desprendidos no sistema, bem como do próprio hidrogênio, devido ao aumento da temperatura.

A figura 4.2.4 mostra o espectro de difração de raios-x após a etapa de desidratação. Após esta etapa pode ser observada uma microestrutura com constituintes somente compostos da fase titânio- α , indicando que o hidrogênio foi removido, suficientemente, para dar espaço a formação do titânio- α .

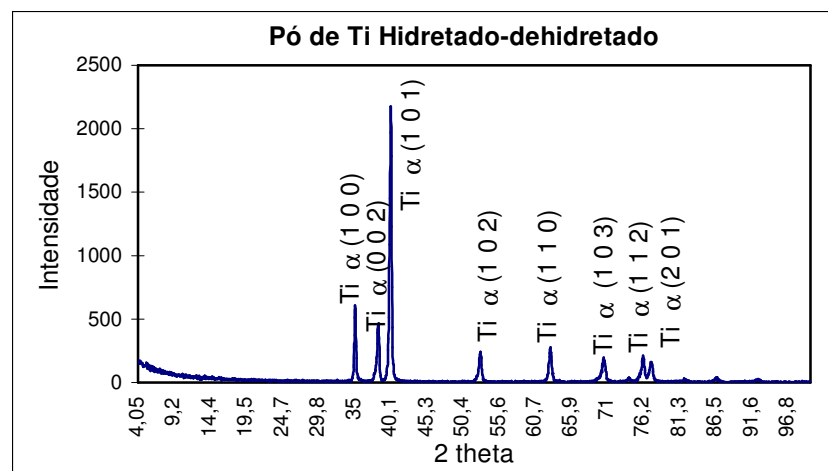


Figura 4.2.4 Difração de raios-x do material após a desidratação.

Após a desidratação em 500°C , por 2 h., o pico de hidreto de titânio desaparece e a microestrutura do pó é constituída somente pela fase titânio α , conforme verificado nos espectros de difração de raios-x (figura 4.2.5), comparando o pó hidretado (TiH_2) e o pó desidretado (Ti-HDH).

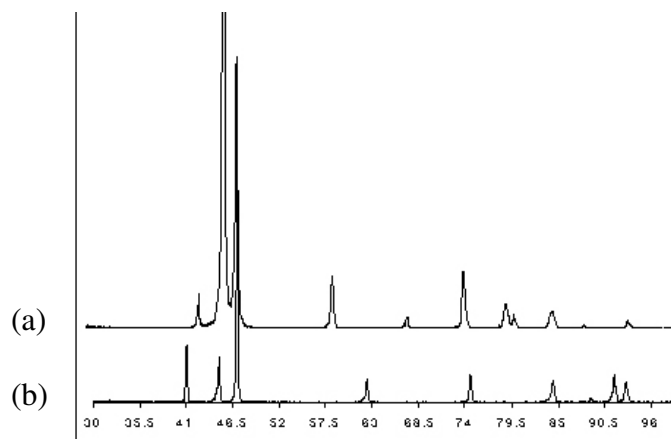


Figura 4.2.5 Difração de raios-x: (a) pó hidretado (TiH_2) e (b) pó desidretado (Ti-HDH)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ HDH

a) Densidade Aparente, Batida e Ângulo de Repouso/Fricção entre Partículas

Como o pó Ti-HDH não flui livremente, utilizou-se o método Arnold para determinar a densidade do pó. As tabelas 4.3.1 e 4.3.2 apresentam os valores obtidos a partir de experimentos realizados de acordo com a Norma Std. No. 48 MPIF, em pós de Ti-HDH, de tamanho médio de partículas de $\approx 45 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$, usados em metalurgia do pó convencional (MP) e moldagem de pós por injeção (MPI), respectivamente.

Tabela 4.3.1 – Densidade Aparente do pó Ti-HDH ($\approx 45 \mu\text{m}$)

Massa depositada no recipiente de latão (g)	Volume do recipiente matriz (cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)
24,43	18,95	1,29
23,36	18,95	1,23
23,45	18,95	1,24
22,96	18,95	1,21
24,71	18,95	1,30
Média		1,25

Volume do recipiente matriz : $18,95 \text{ cm}^3$

Tabela 4.3.2 – Densidade Aparente do pó Ti-HDH ($\approx 20 \mu\text{m}$).

Massa depositada no recipiente de latão (g)	Volume do recipiente matriz (cm^3)	Densidade Aparente (g/cm^3)
27,34	18,95	1,44
28,33	18,95	1,49
27,30	18,95	1,44
26,92	18,95	1,42
27,81	18,95	1,46
Média		1,45

Volume do recipiente matriz : $18,95 \text{ cm}^3$

Ângulo de repouso empírico [39]

Ângulo de repouso dos pós de Ti-HDH de tamanho médio de partículas $\approx 45 \mu\text{m}$ e $30 \mu\text{m}$, usados em metalurgia do pó convencional (MP) e moldagem de pós por injeção (MPI), respectivamente, são apresentados nas tabelas 4.3.3 e 4.3.4.

Tabela 4.3.3 - Ângulo de repouso do pó de Ti-HDH ($\approx 45 \mu\text{m}$) lido, através de instrumento de medida (transferidor)

Leitura	(Graus)
1 ^a -	42
2 ^a -	44
3 ^a -	46
Média	44

Tabela 4.3.4 - Ângulo de repouso do pó de Ti-HDH ($\approx 20 \mu\text{m}$) lido, através de instrumento de medida (transferidor)

Leitura	(Graus)
1 ^a -	50
2 ^a -	45
3 ^a -	46
Média	47

Ângulo de repouso teórico

$$\tan \psi = \frac{2 * h}{W}$$

Onde :

a) tamanho médio de partículas $\approx 45 \mu\text{m}$

$$W = 78\text{mm}$$

$$H = 39,4\text{mm} \quad \psi = 44,3^\circ$$

b) tamanho médio de partículas $\approx 20 \mu\text{m}$

$$W = 80\text{mm}$$

$$H = 41,5\text{mm} \quad \psi = 46,05^\circ$$

As tabelas 4.3.5 e 4.3.6, apresentam os resultados das densidades batida dos pós.

Tabela 4.3.5 - Resultados de Densidade Batida do pó Ti-HDH ($\approx 45\mu\text{m}$).

Massa depositada no recipiente graduado (g)	Volume do recipiente medido (cm^3)	Densidade Batida (g/cm^3)
100,01	56,00	1,78
99,74	55,00	1,81
99,57	54,00	1,84
	Média	1,81

Tabela 4.3.6 - Resultados de Densidade Batida do pó Ti-HDH ($\approx 20\mu\text{m}$).

Massa depositada no recipiente graduado (g)	Volume do recipiente medido (cm^3)	Densidade Batida (g/cm^3)
100,01	48,00	2,08
99,74	47,00	2,12
99,57	46,00	2,16
	Média	2,12

- *Fricção entre partículas do pó Ti-HDH ($\approx 40\mu\text{m}$)* = 1,44

- *Fricção entre partículas do pó Ti-HDH ($\approx 20\mu\text{m}$)* = 1,46

De acordo com Böse [33], empiricamente, pós com uma relação Hauner maior do que 1,5, não fluem livremente; então, mesmo que as relações Hausner dos pós Ti-HDH encontradas foram de 1,4 (para os pós com granulometria $\approx 40\mu\text{m}$) e 1,46 (para os pós com granulometria $\approx 20\mu\text{m}$), há dificuldade na fricção entre partículas destes pós.

Uma explicação para isso, está na utilização de pós com um tamanho "médio" de partículas, de forma irregular e mais finos, o que aumenta a fricção entre partículas; justificando a fricção entre partículas acentuada dos mesmos. Por outro lado, as relações *Hausner* encontradas são as relações médias destes pós.

Segundo German [32], pós que possuem um grau de fricção entre partículas tal que possa prevenir o desmoronamento e a distorção da forma das peças durante a moldagem por injeção, são os mais adequados.

Assim, o processo HDH usado para obtenção dos pós Ti se mostra adequado para esse fim, já que possui características de densidade aparente, batida e ângulo de repouso aceitáveis a essa aplicação, bem como de ter a versatilidade de produzir pós com diferentes granulometrias num mesmo ciclo, expandindo desta maneira as possibilidades de sua aplicação em diversas áreas.

b) Composição Química e Pureza

As composições químicas dos pós HDH estão nas tabelas 4.3.7, 4.3.8 e 4.3.9. Sendo que, na tabela 4.3.8. tem-se a composição química do pó (amostra TiH₂-sint.) utilizado nos testes de compressibilidade, com teores elevados de H e O, que foi um dos problemas encontrados inicialmente, a solução foi realizada através da execução de mais ciclos de produção de pó.

Frente a isso, verificou-se as diversas possibilidades e alternativas para obter-se os teores desejados, como a descontaminação do sistema antes do início de cada ciclo, bem como a influência do vácuo e aquecimento adequado durante a desgaseificação do hidreto de Ti com percentuais de H e O aceitáveis, conforme pode ser observado na tabela 4.3.9, onde chega-se a teores mais reduzidos do que os obtidos nos ciclos anteriores de acordo com a tabela 4.3.8.

Tabela 4.3.7 - Composição química do pó TiH₂ (% em peso).

Granulometria mesh	Ti	Fe	N	C	O	H	outros
- 325	Bal.	0,09	0,13	0,20	0,636	3,74	0,047

Tabela 4.3.8 - Composição química do pó da amostra TiH₂-sint. (% em peso).

Granulometria mesh	Ti	Fe	N	C	O	H (p.p.m.)	outros
- 325	Bal.	0,09	0,12	0,032	0,7	2500	0,045

Tabela 4.3.9 - Composição química do pó da amostra Ti-HDH-sint. (% em peso).

Granulometria mesh	Ti	Fe	N	C	O	H	outros
+ 100	Bal.	0,09	0,182	0,032	0,144	0,113	0,045
+200	Bal.	0,09	0,155	0,032	0,162	0,144	0,045
- 325	Bal.	0,09	0,173	0,032	0,323	0,092	0,045

Para *Gao* [18] e mostrado também por *Gu e Hardie* [78], pós com conteúdos de hidrogênio acima de 1800 ppm começam a perder sua ductilidade de aproximadamente 16% a 4%. Isto é atribuído ao alto efeito de endurecimento provocado pelo hidrogênio intersticial em ligas de titânio- α ; mostrando, que o conteúdo máximo de hidrogênio a ser encontrado em um ciclo de desidretação deveria ser menor do que 1500 ppm.

Sendo assim, a tabela 4.3.9 exhibe a redução desse teor de hidrogênio a níveis aceitáveis conforme literatura, obtida de acordo com as alternativas anteriores apresentadas, aumentando o tempo de desidretação das amostras e utilização de material de sacrifício, neste caso filmes de Ti. O objetivo foi diminuir a queda do nível de vácuo (permanecendo $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ mbar), causada pela liberação excessiva de gases com conseqüente formação de filme óxido, o que impediria o desprendimento do H.

Senkov e Jonas [7] verificaram a interdependência entre as propriedades de resistência à tração e a concentração de hidrogênio, concluindo que a adição de hidrogênio em titânio α leva a um marcante amolecimento, promove a restauração dinâmica e diminui a anisotropia mecânica (forma anisotrópica). Enquanto que em titânio β leva a um notável endurecimento e a quantia de dureza aumenta quadraticamente. E, quando as amostras hidretadas são deformadas no campo da fase $\alpha + \beta$, elas manifestam o amolecimento induzido pelo H e pela tensão. O amolecimento induzido pelo H pode ser atribuído, primariamente, ao aumento na fração de volume da fase β (mais fragilizada); enquanto pela tensão, pode ser devido a transformação da estrutura inicial lamelar em uma estrutura mais esferoidizada.

Demonstraram ainda que, o trabalho usado para deformar ligas de Ti, inicialmente, diminui quando é adicionado H. Ele atinge seu mais baixo valor em níveis de H que correspondem a fronteira de $\alpha + \beta / \beta$ da fase pseudobinária do diagrama de fase Ti-H e

aumentam no campo da fase β . Estes estudos realizados por *Senkov e Jonas* [7] mostram que adequados níveis de H devem ser buscados na composição química de Ti e suas ligas, tanto na etapa de hidretação quanto na dehidretação, afim de evitar danos relacionados as suas propriedades mecânicas finais em cada etapa.

c) *Forma, Tamanho de Partículas e Distribuição de Tamanho*

Os materiais hidretados foram moídos em diferentes tempos de moagem, dehidretados e seu tamanho médio de partículas é apresentado na figura 4.3.1. O que se verifica é que o tamanho médio das partículas diminui rapidamente com o aumento do tempo de moagem, tal que se pode obter uma extensa faixa de granulometria, com tamanho médio de partículas tão pequeno quanto $8 \mu\text{m}$, a ser usado em moldagem de pós por injeção, quanto tamanho médio de partículas que podem chegar a $200 \mu\text{m}$, aplicado na metalurgia do pó convencional, como mostra a figura 4.3.2.

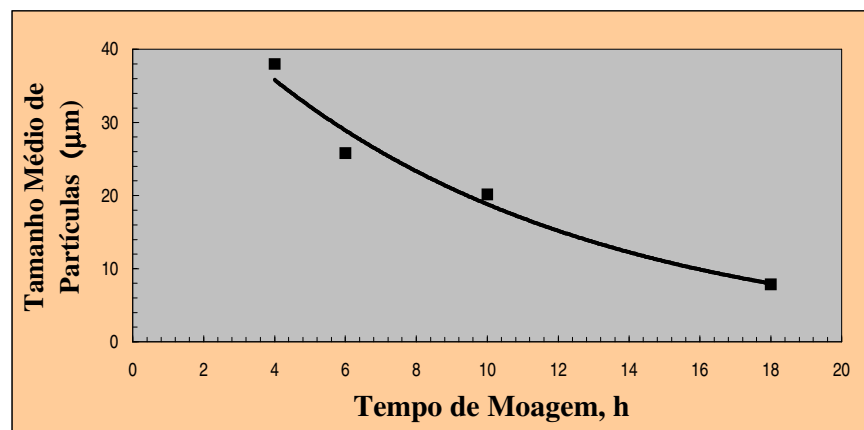


Figura 4.3.1 Tamanho médio de partículas em função do tempo de moagem.

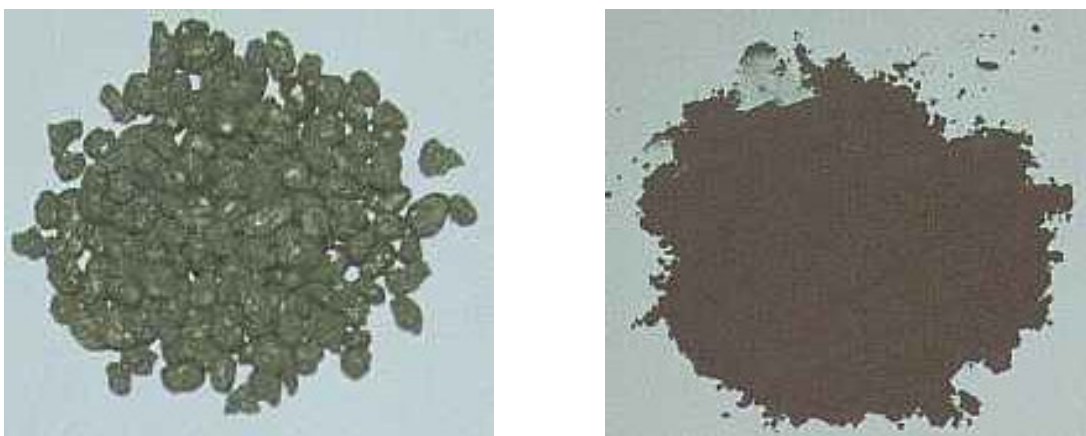


Figura 4.3.2 Pós de Ti-HDH, com diferentes granulometrias, do grosseiro ao fino.

As figuras 4.3.3 e 4.3.4 mostram a micrografia do pó Ti-HDH-sint. e sua distribuição granulométrica, respectivamente. O pó apresenta um forma angular e uma distribuição de tamanho de partículas bimodal, isto confirma que realmente o processo HDH é capaz de produzir pós de titânio de diferentes tamanhos de partículas, para suas diferentes aplicações, tal como pós grosseiros para aplicação em filtros (MP), bem como mais finos para o uso em diversas aplicações na aeronáutica e área médica (MPI).

Smolders e Gilissen [42] confirmam através de seus estudos que o pó produzido pelo processo HDH, resulta em uma forma angular de pó com ampla faixa de distribuição de tamanho de partícula, devido a técnica de moagem envolvida neste; permitindo, a produção de bons componentes moldados, livre de defeitos.

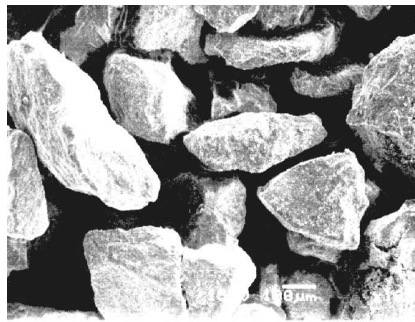


Figura 4.3.3 Pó angular HDH (MEV - 500x)

O processo HDH proporciona que suas partículas de pó individuais tenham sempre a mesma composição química, de acordo com o material inicial. A importância disso se dá, devido a influência da composição química, principalmente, quanto a quantidade de impurezas existentes, nas propriedades finais do material processado.

De acordo com *Böse* [33], a forma das partículas de um pó é influenciada pelo método de fabricação usado. Como através do processo HDH, obtém-se pós com partículas de forma angular, estas têm baixa densidade de empacotamento, que proporciona o aumento da porosidade do produto final, permitindo seu uso em implantes.

A melhoria da densidade pode ser obtida aproximando-se de uma forma esférica as partículas ou adicionando a uma amostra tamanhos diferentes de partículas produzidas na etapa de cominuição deste processo.

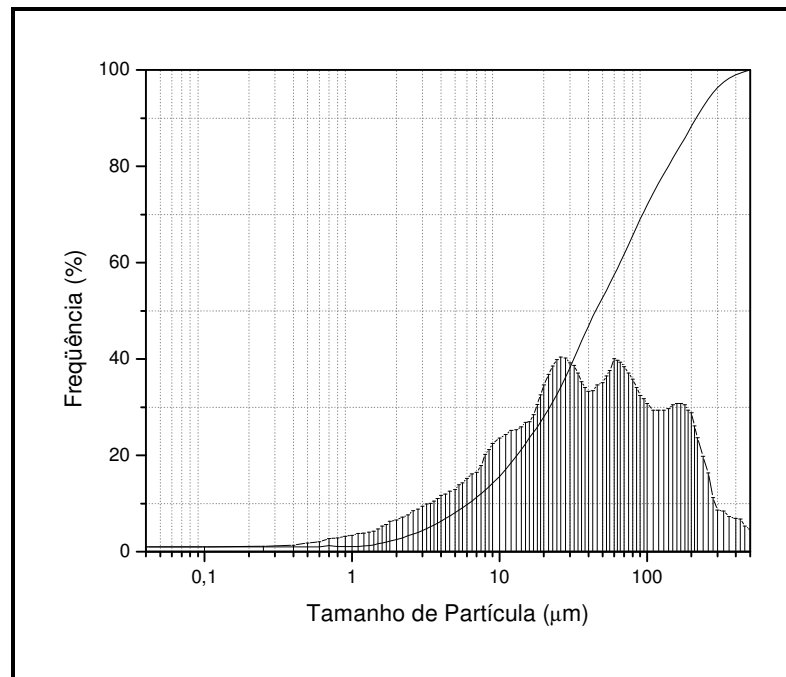


Figura 4.3.4 Distribuição granulométrica do pó em um tempo de moagem de 4h., produzindo um tamanho médio de partículas de 45 μm .

Kim e Vedula [75] relatam que devido a alta solubilidade do oxigênio em titânio, o problema do oxigênio depositado na superfície traz grandes conseqüências; principalmente, no que diz respeito as propriedades mecânicas finais dos produtos. O problema agrava-se, quando são usados tamanho de grãos mais finos, pois quanto menores as partículas, maior sua área superficial; conseqüentemente, maior será a quantidade de oxigênio depositado nesta. Sendo assim, algumas medidas para minimizar esta situação devem ser realizadas, já que o tamanho de grão mais fino é uma vantagem para aumentar a cinética de sinterização, além de sua utilidade no processo de injeção de pós.

Isto pode-se observar na figura 4.3.5, onde mostra o comportamento inversamente proporcional do oxigênio em relação a tamanho de partículas; ou seja, na medida que diminui o tamanho médio de partículas este aumenta.

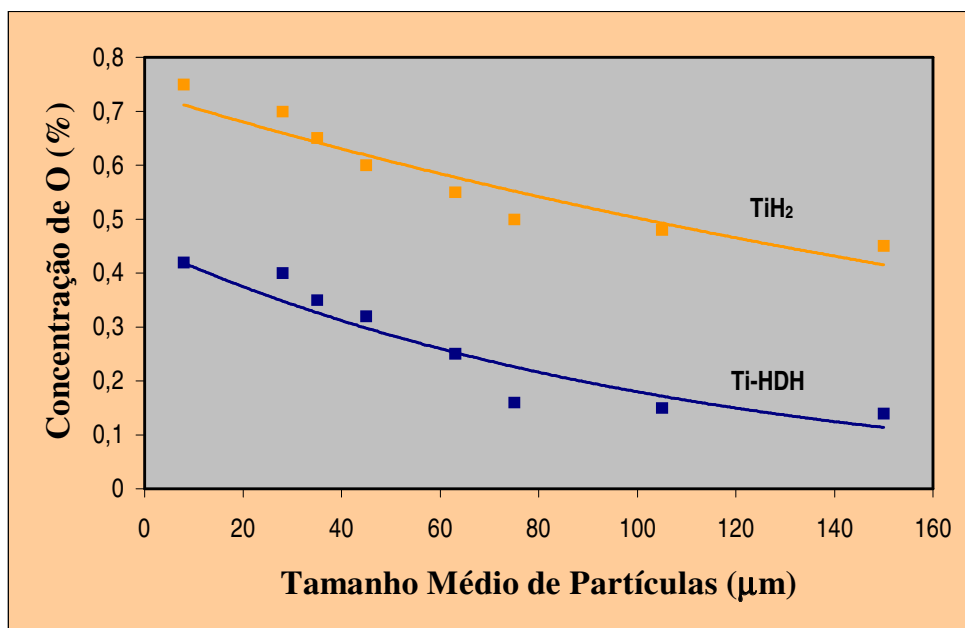


Figura 4.3.5 Concentração de oxigênio (% em peso) em função do tamanho médio de partículas.

d) Compressibilidade

Para avaliar o comportamento da compressibilidade, o pó das amostras TiH₂-sint. e Ti-HDH-sint., com tamanho médio de 45μm, foram compactados em diferentes pressões e suas densidades medidas. Na tabela 4.3.8 é apresentado a composição química do pó TiH₂-sint. usado nestes ensaios de compressibilidade, o qual diferem dos dados da tabela 4.3.9, no qual foram realizados em pós Ti-HDH-sint., com granulometrias diferentes e usado durante a desidratação tempos mais longos e material de sacrifício, a fim de justamente possibilitar a redução do conteúdo de hidrogênio; evitando, conforme verificado na tabela 4.3.8 e na curva de compressibilidade deste pó, o elevado conteúdo de hidrogênio encontrado.

Este elevado conteúdo de hidrogênio, atinge a compressibilidade do pó TiH₂-sint., diminuindo desta forma a densidade a verde do mesmo, melhorando somente após a sinterização que possibilita uma nova reorganização dos grãos. Conseqüentemente, através da eliminação dos poros, que em geral ocorre, a sua densificação, proporcionando o aumento na densidade do sinterizado, como mostrado a seguir.

Kim e Vedula [75] encontraram densidades relativas para compactados e sinterizados de pó de Ti-HDH (45 μm), com pressão de compactação de 900 MPa, de aproximadamente 79,3 % e 98,4 %, respectivamente. Nestas mesmas condições foram encontradas neste estudo densidades relativas de aproximadamente 74% e 92%, conforme os resultados da compressibilidade dos pós, mostrados nas figuras 4.3.6 e 4.3.7.

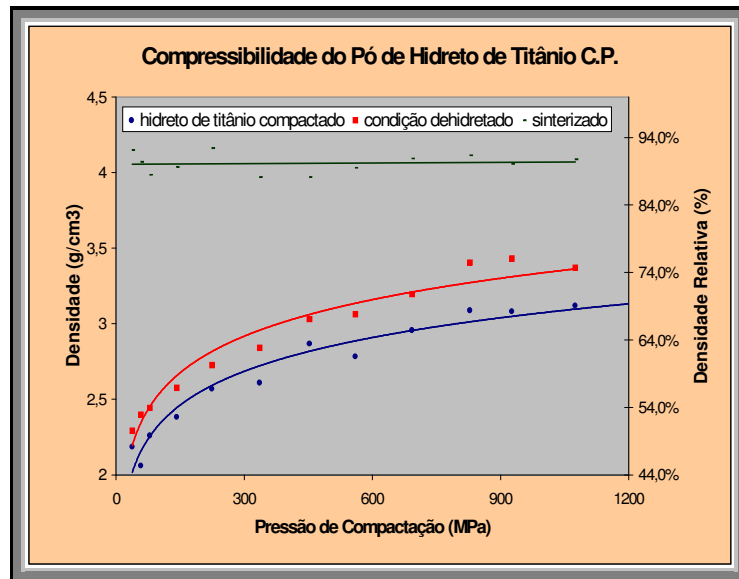


Figura 4.3.6 Comportamento da compressibilidade do pó da amostra TiH_2 -sint. com tamanho médio de 45 μm .

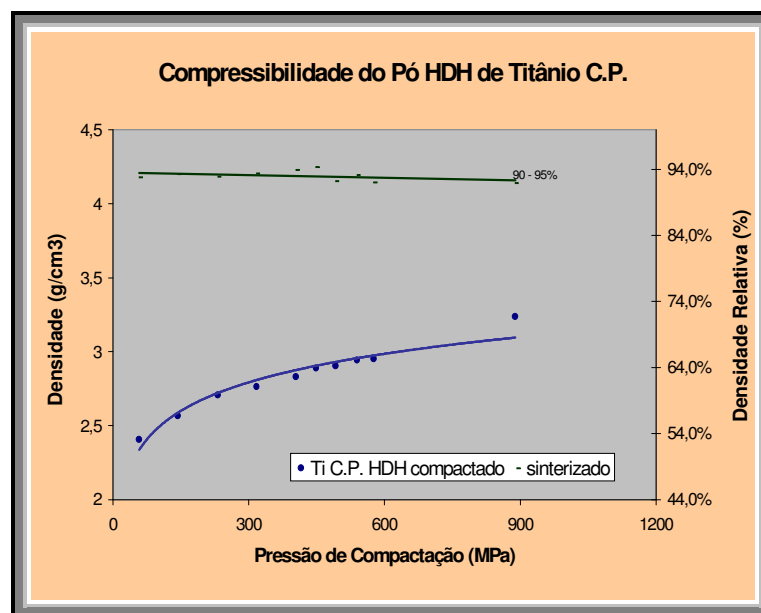


Figura 4.3.7 Comportamento da compressibilidade do pó da amostra Ti- HDH-sint. com tamanho médio de 45 μm

4.4 PROCESSAMENTO POR METALURGIA DO PÓ CONVENCIONAL DO PÓ DE TITÂNIO HDH

No processamento dos pós, verificou-se através das curvas de compressibilidade que embora o hidreto metálico possua dureza um tanto elevada (figura 4.4.1) e estrutura de forma lamelar, a possibilidade de efetuar a etapa de desidreção do material após a sua compactação na forma desejada é viável; mostrando que há aumento da densidade final do sinterizado. Observou-se também que, o aumento da pressão de compactação é proporcional ao aumento da densidade a verde, o que não incidi necessariamente no aumento da densidade final do sinterizado.

a) Sinterização

Na tabela 4.4.1 mostra o comportamento da densificação que foi atingida nas amostras TiH₂-sint. no mesmo ciclo, de acordo com a figura 3.4.6. Verifica-se que as maiores densificações ocorreram na mais alta temperatura de sinterização, devido a cinética de reação de fechamento de poros ocorrido durante a sinterização.

Tabela 4.4.1 – Comportamento da densidade das amostras TiH₂-sint.

Condição	Densidade Compactado (g/cc)	Densidade Dehidretado (g/cc)	Densidade Sinterizado (g/cc)	Densidade Relativa Final (%)
T _s =1100 °C	3,23	3,93	4,26	94,7%
T _s =1300 °C	3,32	3,95	4,32	96,0%
T _s =1100 °C	3,24	XX	4,21	93,6%
T _s =1300 °C	3,28	XX	4,34	96,4%

A sinterização do titânio, ocorre basicamente por difusão em estado sólido. A força motriz do processo de sinterização é o decréscimo da energia livre do sistema, ou seja, à medida em que o processo vai evoluindo, ocorre redução da área superficial livre pelo crescimento da área de contato entre as partículas, redução do volume de poros e eliminação de defeitos do reticulado cristalino.

O diagrama de *Richardson* (vide Apêndices) mostra uma energia livre de *Gibbs* muito negativa para o sistema titânio-oxigênio. Isto favorece a formação de

contaminantes na superfície do pó durante o processamento ou mesmo armazenagem, prejudicando a qualidade final do produto. Os óxidos, são termodinamicamente muito estáveis, e não podem ser reduzidos durante o processamento.

Porém, diferente de outras ligas que também formam óxidos altamente estáveis, o titânio dissolve, no estado sólido, um alto teor de oxigênio (14% em peso). Isto por um lado constitui uma vantagem já que não impede a formação dos chamados pescoços, ou “*necks*”, entre as partículas durante o estágio inicial da densificação. Entretanto, a alta solubilidade do oxigênio no titânio, exige o uso de atmosferas de sinterização de baixíssimo ponto de orvalho, o que aumenta o custo do processo.

A sinterização do titânio é, de certa forma, favorecida pela solubilidade do oxigênio que se difunde para o interior da peça, pois a camada de óxido que se forma na superfície das partículas de pó não pode ser reduzida nas temperaturas de trabalho e tendem a bloquear o movimento de difusão na superfície. Por outro lado, os átomos de oxigênio que se difundem para o reticulado do titânio podem ocupar posições intersticiais que reduzem a auto-difusão do titânio, diminuindo assim a cinética do processo de sinterização (Figura 2.4.2).

Em estudos realizados por *Nakajima e Koiwa* [74] mostram este efeito do oxigênio sobre a temperatura de difusividade, onde sua presença reduz a difusividade quando na presença de outros elementos intersticiais, pois as camadas ocupadas pelo oxigênio não são acessíveis a estes.

No caso da existência de gases que não se difundem, estes se depositam nos poros e evitam maior densificação; caso contrário, a densificação passa a ocorrer mais lentamente, tendendo a uma esferoidização destes poros.

O teor final de oxigênio na liga deve ficar até 0,4 % em peso, afim de evitar uma queda abrupta na ductilidade, de acordo com a figura 2.1.4. Sendo confirmado por *Yoder* [77], *Kim e Vedula* [75], o qual observaram que o aumento do teor de oxigênio, eleva os valores de dureza, limite de escoamento e influência as propriedades de resistência à tração, enquanto a ductilidade do compactado sinterizado reduz. Esta situação também pode ser visualizada na figura 2.1.3.

Como o titânio também forma nitretos estáveis na atmosfera de sinterização, deve ser somente usado vácuo ou argônio, não sendo possível o uso de atmosferas de nitrogênio. Normalmente são necessários vácuo da ordem de 10^{-5} Torr e argônio de baixíssimo ponto de orvalho (<1.0 ppm) para obter-se produtos de baixo teor residual de oxigênio.

Para o processamento de ligas $\alpha + \beta$, este problema se acentua, tendo em vista que o oxigênio é um elemento estabilizador da fase α , como pode ser visto no diagrama de fases binárias do sistema Ti-O, vide figura 3.2.4. Por outro lado, o coeficiente de difusão de oxigênio em titânio α é cerca de três vezes maior que em titânio β (vide Figura 2.1.5), o que incide para uma temperatura de sinterização acima da linha transformação do material. Este comportamento é devido a maior facilidade com que um átomo intersticial se difunde em uma estrutura hexagonal compacta, em relação à estrutura cúbica de corpo centrado.

Abaixo segue a figura 4.4.1, mostrando a micrografia dos sinterizados a temperatura de 1300°C , das amostras Ti-HDH-sint. e TiH_2 -sint., demonstrando a densificação das amostras, porém com porosidade interna nos grãos.

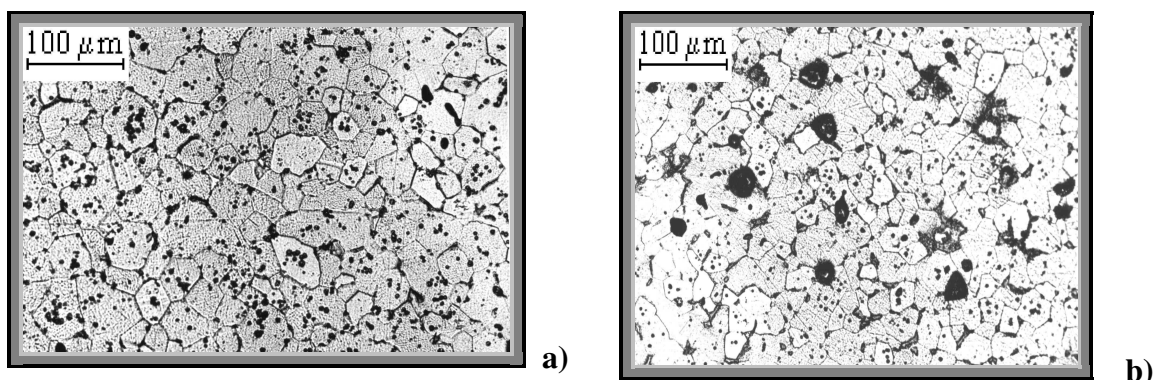


Figura 4.4.1 - Micrografia dos Sinterizados: a)Ti-HDH-sint.;
b) TiH_2 -sint. - $P_c=200$ MPa, $T_s=1300^{\circ}\text{C}$.

b) Atmosfera de Sinterização

Na atmosfera de sinterização busca-se atingir uma atmosfera com ponto de orvalho o mais baixo possível, sendo que um teor de vapor de água menor que 1.0 ppm (ponto de orvalho menor que $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) é tido como condição mínima para uma sinterização sem problemas de contaminação. Por isso, recorre-se ao uso de um gás inerte de alta pureza ou então vácuo na ordem de, no mínimo 10^{-5} mbar, como usado neste trabalho.

A utilização de um material de sacrifício próximo aos pontos de entrada de gás auxilia a reduzir o teor de óxidos nas peças sinterizadas. Normalmente, é indicado o uso do próprio pó de titânio ou pó de zircônio. A presença de umidade na superfície do pó pode dar origem a formação de hidróxidos, que podem ser decompostos em temperaturas próximas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Este problema torna-se menos intenso quando se parte de um compactado de hidreto de titânio, pois ao efetuar-se o ciclo de desidratação, a superfície das partículas sofre uma limpeza proporcionada pela liberação do hidrogênio. Portanto, procurou-se utilizar ciclos de desidratação mais longos e material de sacrifício para melhoria do teor de H e O; conseqüentemente, melhoria do produto final, bem como de suas propriedades, como dureza, ductilidade, resistência mecânica entre outras necessárias para um produto adequado e de qualidade a ser utilizado e várias aplicações.

c) Propriedades Mecânicas

Os valores de microdureza obtidos neste estudo conforme figura 4.4.2, mostram-se semelhantes aos da literatura (figura 2.1.4), onde o aumento da microdureza nestes materiais, aumentam com a absorção de oxigênio.

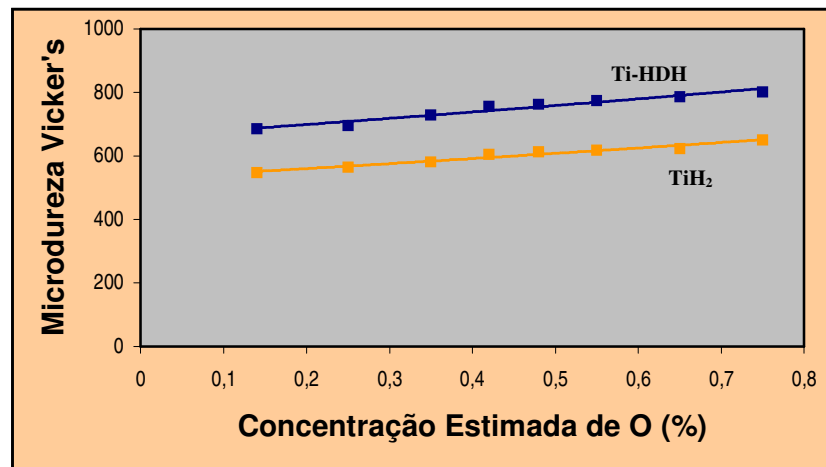


Figura 4.4.2 Microdureza Vicker's média obtida neste estudo em função da concentração estimada de oxigênio (% em peso), conforme literatura [66].

Deguchi [26] em seus estudos realizados com suportes ortopédicos de Ti (convencional), encontrou durezas entre HV 241,5 a 245,3 e propriedades mecânicas satisfatórias (resistência à tração = $785 \pm 12,4$ MPa, limite de escoamento = $339,3 \pm 30,6$ MPa, alongamento = $14,4 \pm 3,8$ %). Enquanto, *Yamagishi* [28] encontrou valores mais baixos HV $194,6 \pm 34,7$, porém maiores que os valores encontrados para o aço inoxidável que ficaram entre HV 158,4 a 173,5.

Os valores elevados de dureza encontrados neste trabalho de acordo com *Erickson e Amaya* [73] pode ser devido a solução sólida de O, N ou H, o que ocasionaria fragilidade. Entretanto, as amostras com nível de concentração de oxigênio até 0,4 %, são aceitáveis, pois conforme ASTM para titânio graus 1, 2, 3, 4, 7 e 12 é permite um conteúdo máximo de 0,4%. Verifica-se então, que estas amostras possuem elevada dureza não só pelo conteúdo de O, mas pode-se dizer também pela sua boa densificação durante a sinterização entre outros fatores.

Portanto, estas amostras podem ser bem aplicadas em diversas áreas, até mesmo na área médica; por que, outros materiais podem ocasionar reação alérgica, o que pode ser evitado com o uso de titânio com níveis aceitáveis de concentração de oxigênio.

4.5 PROCESSAMENTO POR MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO DO PÓ DE TITÂNIO HDH

Abaixo são apresentados alguns resultados iniciais das amostras moldadas por injeção, pois estes estudos de processamento de titânio por moldagem de pós por injeção estão em sua fase inicial, estes testes foram realizados para verificar a possível processabilidade do pó obtido através do processo HDH, com adequadas propriedades.

Na tabela 4.5.1, mostra a redução de massa obtida após a extração química e térmica de duas das amostras processadas por injeção, verificando-se uma redução média de 9,5 %, que apesar de atuar diretamente na abertura da estrutura dos poros, reteu somente algum polímero dentro da peça, não ocorrendo desmoronamento ou qualquer distorção na peça (perda da forma do moldado), o que de acordo com *Kowalski* [68] se pode verificar um adequado empacotamento, bem como da processabilidade da amostra moldada.

Smolders e Gilissen [42] justificam esta boa processabilidade na moldagem da amostra ao pó produzido pelo processo HDH utilizado, que resulta uma forma angular de pó com ampla faixa de distribuição de tamanho de partícula, devido a técnica de moagem envolvida neste; levando a um pó ótimo para preparação da carga injetável. O bom comportamento desta mistura na moldagem permite a produção de bons componentes, livre de defeitos; enquanto os pós esponja, por exemplo, não têm o mesmo desempenho.

Por outro lado, a temperatura de 60°C/h usada na remoção do aglutinante do moldado se mostrou adequada, como os resultados encontrados por *Smolders e Gilissen* [42] que utilizaram 50 °C/h sem prejuízo na forma do moldado, ocorrendo distorções somente em taxas mais elevadas. Justificando a retenção da forma com boa redução obtido nas amostras moldadas de acordo com a tabela 4.5.1.

Entretanto, na remoção do aglutinante por decomposição térmica existe o risco de contaminação por carbono residual. Assim, deve-se observar os níveis de C aceitáveis de acordo com ASTM para titânio graus 1, 2, 3, 4 e 7 que é um conteúdo máximo de 0,1%.

Tabela 4.5.1 - Redução em massa após a extração química/térmica.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa após extração química (g)	Massa após extração térmica (g)
TiH ₂ moldado	3,68	3,38	3,02
	3,32	3,03	2,77

Quanto a sinterização, verifica-se nos resultados em densidade na sinterização das amostras moldadas (tabela 4.5.2), que obteve-se densidades próximas da teórica, o que nos mostra a homogeneidade da amostra moldada, consequentemente ótimas condições de sinterização.

Smolders e Gilissen [42] relataram justamente isto, que o pó de hidreto de titânio possui boa moldabilidade e ótimas condições de sinterização. E que na preparação da carga injetável (mistura = pó + aglutinante) este não teve efeito negativo sobre as propriedades mecânicas do produto final, de acordo com a dureza obtida na amostra moldada TiH₂ que foi superior ao compactado convencional.

Entretanto, mostraram também que como são usados na moldagem por injeção, em geral, pós mais finos deve-se observar a contaminação por oxigênio, características de pós finos, o que poderá limitar a sua utilização, principalmente quando a dureza e a resistência à corrosão são importantes. Por outro lado, estes pós são a melhor escolha quando o requisito for ductilidade, porém com baixo teor de O₂.

Assim, caso as amostras apresentem baixos teores de C, O e N, sua aplicação onde a ductilidade é o que importa não terá utilidade, porém, se têm-se teores mais elevados sua aplicação se restringirá a produtos onde sejam necessários a resistência à corrosão e a dureza, desde que se tenha peças sem perda de forma, acarretando peças adequadas para uso.

Tabela 4.5.2 - Redução em massa após a sinterização.

Amostra	Massa inicial (g)	Massa após a sinterização (g)	Densidade sinterizada (g/cm^3)	Varição dimensional em espessura (%)	Varição dimensional em diâmetro (%)
TiH ₂	3,68	2,97	4,43	26,0	21,2
MPI	3,32	2,74	4,49	22,3	20,4

4.6 TESTE PILOTO DO PÓ DE TITÂNIO TI-HDH NA ÁREA MÉDICA

Estes teste piloto pretendeu avaliar a osseointegração e os efeitos das impurezas H, O e N na biocompatibilidade, comparando os resultados com os obtidos pelo método convencional de implantes, como o do tipo *Brånemark*.

O que se testou foi o implante obtido através do pó Ti-HDH em camundongos, obtendo-se resultados iniciais, da mesma forma que no processo de moldagem de pós por injeção.

Abaixo segue algumas fotomicrografias do implante (figura 4.6.1) realizado, o que se pode notar que tem-se um início de osseointegração na figura 4.6.2, enquanto na figura 4.6.3, observa-se o crescimento de um calo, o que pode concluir-se uma certa rejeição do implante, entretanto, obviamente necessita-se de muitas outras implantações, testes e ensaios para dizer se há ou não a possibilidade de implantações com esse material. Por outro lado, tem-se boas perspectivas por ter-se um o início de ósseointegração visualizado em uma das amostras.



Figura 4.6.1 Fêmures de camundongo com implante.

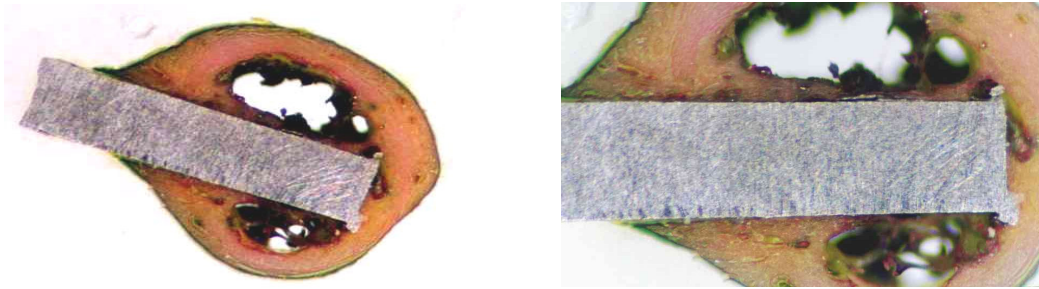


Figura 4.6.2 Fêmures em corte (início de ósseointegração).

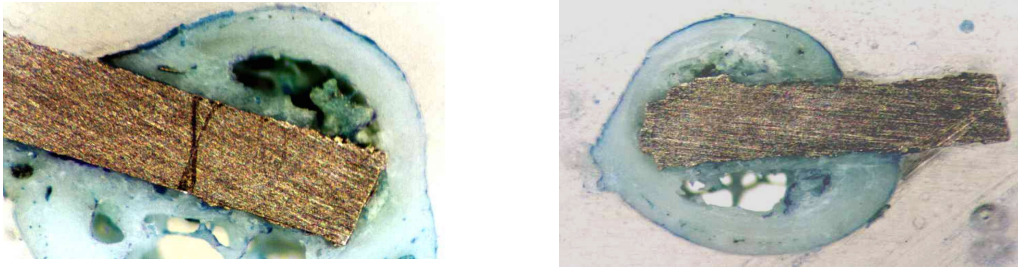


Figura 4.6.3 Fêmures em corte (crescimento de uma espécie de calo).

5 CONCLUSÕES

- O hidrogênio do hidreto de titânio pode ser removido durante o aquecimento em alto vácuo; entretanto, deve-se optar por longos tempos de desidratação e garantir condições de limpeza e manutenção do forno, evitando contaminação e filme óxido, o que ocasionaria retenção do H e, conseqüentemente, fragilidade da peça final;

- As difrações de raios-x não mostraram considerável formação de óxidos, tanto na etapa de hidratação como na desidratação; refletindo na composição química das amostras, onde verificou-se teores adequados de O, bem como de H e N.

- A formação do hidreto de titânio inicia em baixas temperaturas aproximadamente em 420°C, chegando a temperaturas mais altas em torno de 700°C, nesta temperatura tem-se uma microestrutura mais grosseira de forma acicular (estrutura lamelar tipo agulha), observada também nos estudos de *Welsch e Bunk* [79];

- O pó de hidreto de titânio é relativamente passivo a oxidação em comparação com o pó de titânio elementar. Este aspecto pode ser usado para minimizar a contaminação das partículas de pó, utilizando como matéria-prima pós sob forma de hidreto para o processamento por metalurgia do pó convencional e/ou moldagem de pós por injeção, buscando sempre a melhoria das propriedades do produto final;

- A adição de hidrogênio em titânio α conduz a uma transformação de fase sólido-sólido resultando em um hidreto, perfeitamente processável tanto por metalurgia do pó convencional, como pela técnica de moldagem por injeção, obtendo-se peças sem distorções ou desmoronamento, ou seja, livre de defeitos;

- O processo HDH tem bom controle de tamanho de partículas, devido a etapa de cominuição, o qual permite seu uso no processo de moldagem por injeção de particulados, que necessita de tamanho de partículas abaixo de - 45 μm ; sendo a faixa de distribuição de grão mais adequada de 7 a 25 μm ;

- As amostras de pó de Ti (TiH_2 e Ti-HDH) sinterizadas obtiveram bons resultados de dureza e densidades no processo de metalurgia do pó convencional, bem como na moldagem de pós, mostrando o bom comportamento dos pós produzidos pelo processo HDH. Entretanto, estas propriedades finais mostram-se dependentes das temperaturas utilizadas nas várias etapas do processamento destas amostras, assim como outros parâmetros que devem sempre ser observados;

- Já algum tempo metais e ligas tem sido convencionalmente consideradas como material meramente estruturais sem biofunção; somente bioinércia, tal como resistência à corrosão tem sido requisitada quando usados *in vivo*. Entretanto, o titânio através de vários estudos constatou-se sua integração com íons e moléculas e até mesmo como material de reconstrução de superfícies ósseas; o qual pode-se apontar um foco desta situação nas fotomicrografias realizadas neste estudo. É certo que estudos mais amplos sobre toxicidade, liberação de íons e considerações das probabilidades de combinação com biomoléculas, tal como proteínas e enzimas devem ser realizados, mas pode-se afirmar que todos os estudos realizados com titânio convencional são claramente aplicáveis para o Ti-HDH, tanto por metalurgia do pó convencional como em moldagem de pós; abrindo um campo bem mais amplo de possibilidades que antes não se esperava.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FROES, F.H.; SURYANARAYANA, C. Powder processing of titanium alloys. **Reviews in Particulate Materials**, v. 1, 1993, p 223-275.
- [2] OSHIDA Y. et al. **Materials science in dentistry: Titanium and Ti-based alloys**. Cap.VI, 1990, p 1373-1425.
- [3] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Titanium and titanium alloys. **Encycl. of Chemical Technology** 3th ed., v. 23, 1990, p 98-130.
- [4] WILLIAMS, D.F. **Biocompatibility of Clinical Implant Materials**. CRC Press, Boca Raton, Florida, v. 1, Cap. 1, 1995, p 1-44.
- [5] SILVA, L. C. R; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. In: Metais e ligas especiais, Cap. 7, 2^aed., 1988, p 315-337.
- [6] SCOTT, W. W. **Binary alloy phase diagrams**. ASM, Metals Park, Ohio 44073, v. 1, p 1284.
- [7] SENKOV, O. N.; JONAS, J. J. Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium-hydrogen alloys. **Metall. and Mat. Trans. A**, v. 27A, July 1996, p 1869-1876.
- [8] PILLAR, R. M. Manufacturing, processes of metals: The processing and properties of metal implants. **Metal and Ceramic Biomaterials**, Cap. 4, v. I: Structures, 1990, p 79-103.
- [9] MUELLER, W. M et al. **Titanium hydrides**. In: Metal Hydrides, Academic Press, NY/London, Cap. 8, 1980, p 336- 383.
- [10] ALEFELD, G.; VÖLKL, J. **Hydrogen in metals I - Basic properties, topics in applied physics**. NY, v. 28, 1980, p 112-119.
- [11] FROES, F. H.; EYLON, D. Powder metallurgy of titanium alloys: a review. **PM Int.**, v.17, n. 4, 1985, p 163-167.
- [12] FROES, F. H.; EYLON, D. Production of titanium powder, **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 164-167.
- [13] MOXSON, V. S.; SENKOV, O. N.; FROES, F. H Production and applications of low cost titanium powder products, **The Int. J. of PM**, v. 34, n. 5, 1998, p 45-53
- [14] HANSON, A. D. et al. Titanium near net shapes from elemental powder blends. **The Int. J. of PM**, v. 26, n. 2, 1990, p 157-163.
- [15] FROES, F. H. et al. Developements in titanium powder metallurgy. **J. of Metals**, February 1980, p 47-54.

- [16] FROES, F. H.; EYLON, D. Powder metallurgy of titanium alloys. **Int. Mat. Reviews**, v.35, n. 3, 1990, p 162-182.
- [17] MITKOV, M.; BOZIC, D. Hydride-dehydride conversion of solid Ti6Al4V to powder form. **Mat. Charact.** n. 37, 1996, p 53-60.
- [18] GAO, G.Y.; DEXTER, S. C. Effect of hydrogen on creep behavior of Ti-6Al-4V alloy at room temperature. **Metall. Trans. A**, v. 18, 1987, p 1125-1130.
- [19] Desenho esquemático do Processo HDH produzido no LdTM / UFRGS.
- [20] WOODFIELD, A. P.; AMATO, R. A.; YOLTON, C. F. Gas atomization of advances titanium alloys. **Advances in PM**, v. 3, 1989, p 413-426.
- [21] HOHMANN, M.; ERTL, M.; JÖNSSON, S. Experience on powder production by crucible free induction dripmelting combined with inert-gas atomizing. **Advances in PM**, v. 3, 1989, p 153-160.
- [22] ROBERTS, P. R. The production of PREP titanium powder. **Advances in PM**, v. 3, 1989, p 427-438.
- [23] DAVIES, H. A. et al. **Rapid solidification processing principles and technologies**. II.ed. R. Mehrabaian et. all., Claitor's, Baton Rouge, LA, 1980, p 153-164.
- [24] FROES, F. H.; KIM, Y-W; HEHMANN, F. Rapid solidification of Al, Mg and Ti. **J. of Metals**, v. 39, n. 8, August 1987, p 14 -21.
- [25] OSBORNE, N. R; EYLON, D. Secondary dendrite arm spacing measurement in plasma rotating electrode processed titanium alloy powder. **Advances in PM**, v. 3, 1989, p 213-223.
- [26] DEGUCHI, F. et al. Trial production of titanium orthodontic brackets fabricated by metal injection Molding (MIM) with sintering. **J. Dent. Res.**, v.7, n. 75, July 1996, p 1491-1496.
- [27] NEUPAVER, A. J. et al. Characterization and testing of metal powders. **Metals Handbook** 9th ed. 1984, p 212-292.
- [28] YAMAGISHI, T. et al. Mechanical properties of sintered titanium using metal injection molding. **J. Jpn. Soc. Dent. Mater Devices**, n. 14, 1995, p 1-7.
- [29] RHODES, M. J. **Powder characterization. In: Principles of Powder Tecnology**. Cap.2, 1990, p 27-77.
- [30] BIANCANIETTO, E. S. et al. Particle size measurement of inert-gas-atomized powder. **Mat. Science and Eng.** , 1990, p 9-14.
- [31] LACocca, R. G.; GERMAN, R. M. A. Comparison of powder particle size measuring instruments. **The Int. J. of Powder Metall.**, v. 33, n. 8, 1997, p 35-48.

- [32] GERMAN, R. M. **Particle packing characteristics**. MPIF, Princeton, NJ, 1989.
- [33] BOSE, A. **Introduction to particulate materials**. In: *Advances in Particulate Materials*, Butterworth-Heinemann, Newton, Cap. 1, 1995, p 1-52.
- [34] LENEL, F. V. **Powder characterization and testing**. In: *Powder Metallurgy-Principles and Applications*, MPIF, Princeton, NJ, Cap. 3, 1980, p 59- 98.
- [35] GERMAN, R. M.; HENS, K. F. Identification of the effects of key powder characteristics on powder injection molding. In: *POWDER INJ. MOLDING SYMPOSIUM*, 1992, Princeton, NJ. **Anais Powder Inj. Molding Symposium**, 1992, MPIF, Princeton, NJ, p 1-9.
- [36] ELOFF, P. C. Sintering of titanium. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 393-395.
- [37] LENEL, F. V. **Compacting**. In: *Powder Metallurgy - Principles and Applications*, MPIF, Princeton, NJ, Cap. 4, 1980, p 99-116.
- [38] BOSE, A. **Particulate injection molding**. In: *Advances in Particulate Materials*, Butterworth-Heinemann, Newton, Cap. 6, 1995, p 272-413.
- [39] GERMAN, R.M. **Powder injection moulding**. MPIF, 1990, p. 4.
- [40] PEASE, L.F. Present status of PM injection moulding (MIM) – an overview. **Metal Powder Report**, p 242,1998.
- [41] HARTWIG, T.; VELTL, G.; KUNZE, H-D. Investigation of binders for MIM of titanium. In: *POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS 94*, 1994. **Anais Powder Metallurgy World Congress 94**, 1994, v. II, p 1185.
- [42] SMOLDERS, A ; GILISSEN, R. Near net shape forming of titanium by injection moulding. In: *METAL INJECTION MOLDING CONGRESS PM' 94*, 1994 **Anais Metal Injection Molding Congress PM'94**, 1994, p 1145-1148.
- [43] WOHLFROMM, H.; et al. Novel materials in metal injection moulding. In: *POWDER METALLURGY WORLD CONGRESS 94*, German, 1994. **Anais Powder Metallurgy World Congress 94**, German, 1994, v. II, p 54.
- [44] BLOEMACHER, M. Mechanical properties and microstructures of metal injection molded parts made with a new binder technique. **Advances in Powder Metallurgy - PIM**, 1991, v. 2, p 75.
- [45] RHEE, B.O. et al. Improved wax-based binder formulations for powder injection molding. **Advances in Powder Metallurgy - PIM**, 1991, v. 2, p 43.
- [46] STREICHER, E.; RENOWDEN, M.; RANDALL, M. G. Atmosphere role in thermal processing of injection molded steel. **Advances in Powder Metallurgy - PIM**, 1991, v. 2, p 141.

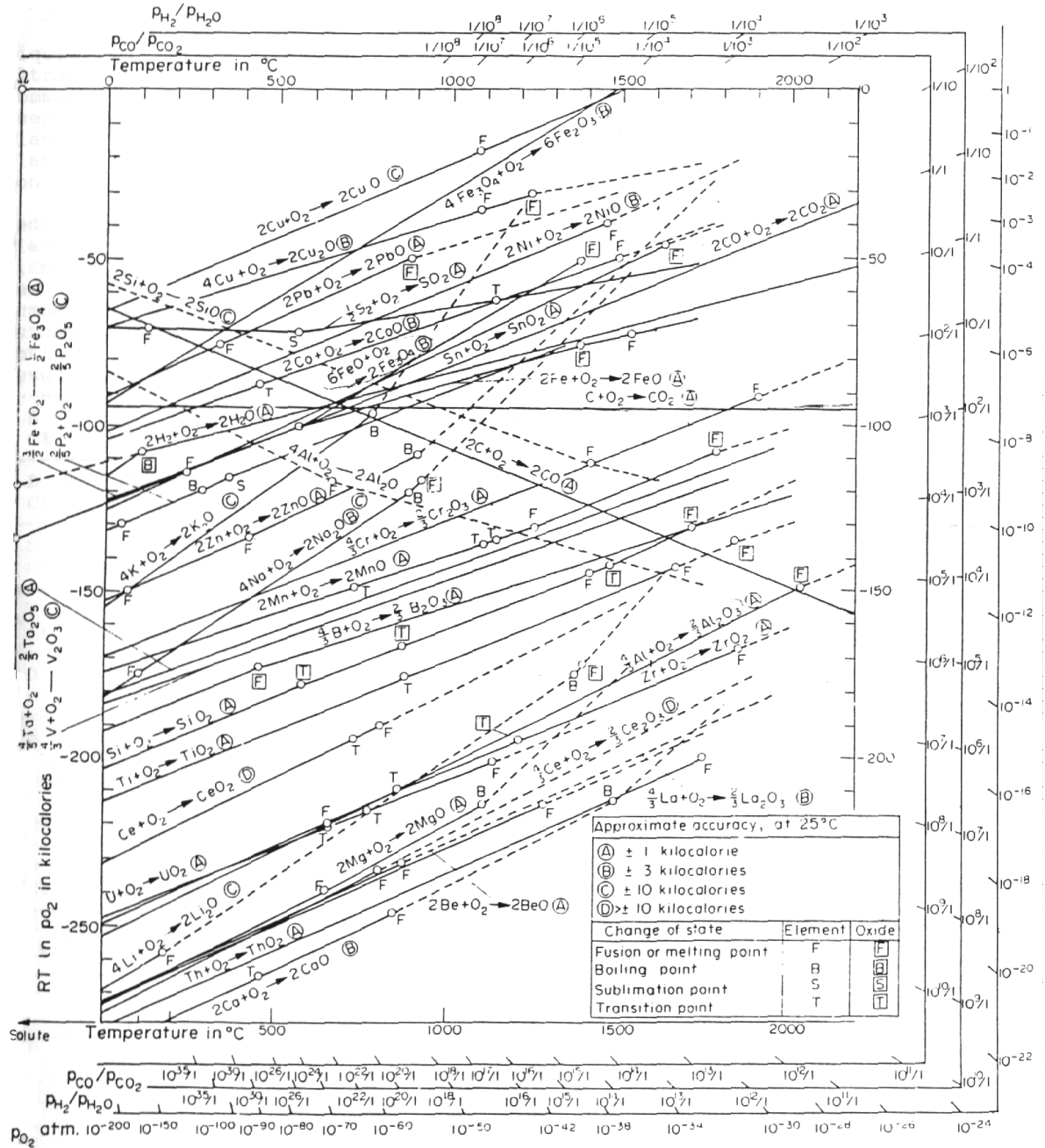
- [47] GERMAN, R. M. Theory of thermal debinding. **Journal of Powder Metallurgy**, October 1987, 23/4, p 237.
- [48] JOSEPH, E. J.; GERMAN, R.M. Carbonyl iron powders for metal injection molding. **Advances in PM-PIM**, Recent Research Developments, 1991, v. 2, p 15.
- [49] LIN, S.T. et al. Processing variables on the mechanical properties of injection molded carbonyl iron products. **Advances in Powder Metallurgy- PIM**, 1991, v. 2, p 33.
- [50] FERGUSON, B. L. Aerospace applications. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 646-656.
- [51] ABOUELMAGD, G. et al. Mechanical properties of a TiAl6V4 alloy processed by powder metallurgy. **Advances in PM**, v. 3, 1989, p 347-360.
- [52] FROES, F. H.; EYLON, D. Titanium P/M technology. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 748-755.
- [53] LENEL, F. V. **Sintering. In: Powder Metallurgy - Principles and Applications**, MPIF, Princeton, NJ, Cap. 7 a 12, 1980, p 179-320.
- [54] PEASE, L.F.; POTTER, V. C. Mechanical properties of P/M materials. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 468-479.
- [55] ANDERSEN, P. J. Medical and dental applications. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p 657-663.
- [56] KAWAHARA, H. Biomaterials for dental implants. **Encycl. Handbook of Biomaterials and Bioengineering**, Parte B, v. 2, 1995, p 1469-1524.
- [57] BREME, J. Titanium and titanium alloys - Biomaterials preference. **Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie**, Oct. 1989, p 625-637.
- [58] SOLAR, R.J. **Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: a review**. ASTM STP 684, B.C. Syrett and A. Acharya, Eds., 1979, p 259-273.
- [59] WACK, T. et al. Dental implants of TiTa30 produced by powder technology. In: **FIRST INTERNATIONAL CONGRESS OF POWDER METALL.**, 9-11/Nov. São Paulo, 1997. **Anais First International Congress Of Powder Metall.**, São Paulo, 1997.
- [60] WILLIAMS, D.F. **Biocompatibility of clinical implant materials**. Cap. 4, v.1, p 99-123, 1995.
- [61] ROSSI, J. R. **Bases biológicas da implantodontia**. Cap. 6, 1995, p 87-93.
- [62] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. Prosthetic and biomedical devices. **Encycl. of Chemical Technology** 3th ed., v. 23, 1990, p 291-312.

- [63] MEEN, A. P. et al. A critical investigation of some of the procedures employed in the surgical use of titanium. **J. of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 7, 1996, p 195-199.
- [64] REICHENBACH, M. Osseointegração em implantes - Fatores que atuam na sua obtenção e manutenção no meio orgânico. **Atual Odontológica Brasileira**, v. VVII, n. 4, 1990, p 5-22.
- [65] THELLMANN, L. Titanium P/M parts. **Metals Handbook** 9th ed., 1984, p. 680-682.
- [66] SHAMBLIN, C. E.; REDDEN, T. K. Air contamination and embrittlement of titanium alloys. In: THE SCIENCE, TECHNOLOGY AND APPLICATION OF TITANIUM INTERNACIONAL CONFERENCE, London, 1968. **Anais The Science, Technology And Application Of Titanium Internacional Conference**, London, 1968.
- [67] SCHWANKE, C.M. et al. Technologies and principles for titanium powder production by P/M - a review. In: FIRST INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, 1999, Águas de Lindóia, SP. **Anais of Advances Powder Technology**, São Paulo, 1999, p 190-199.
- [68] GOMES, R. M.; KOWASLSKI, L.; DUSZCZYK, J.; SCHAEFFER, L. Injection molding of blended elemental Ti, (6Al-4V) alloy. In: POWDER MERTALLURGY CONGRESS PM' 2000 , 2000. **Anais Powder Mertallurgy Congress PM' 2000**.
- [69] SCHWANKE, C. M., et al. Production of commercial pure titanium powders by hydrogen embrittlement, In: 2nd INTERNATIONAL LATIN-AMERICAN CONFERENCE ON POWDER TECHNOLOGY, Foz do Iguaçu, PR. Nov. 1999. **Anais 2nd Internation Latin-American Conference on Powder Technology**, Paraná, 1999.
- [70] THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. ed. I. Jenkins and J. V. Wood, published in 1993 by The Institute of Materials, London, p 320.
- [71] SCHWANKE, C. M.; et al. Control of hydrogen and oxygen in hydride-dehydrided titanium powder. In: POWDER MERTALLURGY CONGRESS PM' 2000, 2000. **Anais Powder Mertallurgy Congress PM' 2000**.
- [72] ASM INTERNATIONAL. **Binary alloy phase diagrams**. ASM Handbook, v. 1, 1991.
- [73] ERICKSON, A. R.; AMAYA, H. E. Recent development in injection molding of P/M parts. **Modern Developments in Powder Metallurgy**, ed. Aqua EN, Whitman CI, Princeton, NJ, APMI, 1984, p 145-155.
- [74] NAKAJIMA, H.; KOIWA, M. Diffusion in titanium-review, **ISIJ International**, v. 31, n. 8, 1991, p 757-766.

- [75] KIM, V.; VEDULA, K.; CHEN, P. C.; BAYER, R. Critical processing parameters in the blended elemental powder processing. **Advances in Powder Federation & Particle Materials**, MPIF, Princeton NJ, v. 5, 1996, p 173-178.
- [76] KERR, W. R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V. **Metallurgical Transactions A**, v. 16A, June 1985, p 1077-1087.
- [77] YODER, G. R.; COOLEY, L. A.; CROOKER, T. W. Fatigue crack propagation resistance of beta annealed Ti-6Al-4V alloys of differing interstitial oxygen contents. **Metallurgical Transactions A**, v. 9A, October 1978, p 1413-1420.
- [78] GU, J.; HARDIE, D. Effect of hydrogen on the tensile ductility of Ti6Al4V. **J. of Materials Science**, n. 32, 1997, p 603-608.

APÊNDICE

Diagrama de Richardson



Energias livre de formação de alguns óxidos
(Cortesia de Mr. Olette e Mme. Ancy-Moret)