

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE PÓS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES EM
IMPLANTES CIRÚRGICOS

Tatiana Carestiato da Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Prof. Gloria de Almeida Soares, D.Sc.

Dr. Carlos Alberto Alves Cairo, D.Sc.

Prof. Ericksson Rocha e Almendra, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2001

SILVA, TATIANA CARESTIATO DA

Estudo do Processamento de Pós de Titânio
para Aplicação em Implantes Cirúrgicos [Rio de
Janeiro] 2001

X, 77 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Processamento de titânio

2. Biomateriais

I. COPPE/UFRJ

II. Título (série)

Aos meus pais

A meu pai, Assis, meu referencial de justiça e caráter, por me fazer acreditar que é possível vencer através do trabalho e da seriedade...

A minha mãe, Irene, minha estrela-guia, por sua amizade, serenidade e apoio...

Aos meus irmãos (Nelson, Fausto, Taís e Fabiano) que há muito caminham ao meu lado me incentivando e enchendo de sentido a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Luiz Carlos Pereira, pela orientação, apoio intelectual, correções e sugestões.

Ao amigo e técnico Laércio Guzela, por ter disponibilizado toda sua competência, paciência e, acima de tudo, sua amizade, sem os quais este trabalho não teria o mesmo “polimento”.

Ao M.Sc. César Bellinati, pelas sugestões e pela utilização do forno a vácuo do CTA.

Aos amigos do Instituto Nacional de Tecnologia (INT): Antônio José Dias, Sebastião Loureiro, André Gevizer e Marize Vallera pela realização das análises químicas dos pós, e por me auxiliarem nos ensaios de análise granulométrica a laser e nos ensaios de compressibilidade.

Aos amigos Carla Vilaro, Cassio Barbosa, Fabiana Ribeiro, Inge Osen, Leo Lannes, Lídia Sena, Márcia Sader, Marcia Schneider, Patrícia Tenório, Paula Moraes e Robson Araújo, por estarem ao meu lado durante os momentos bons e durante os difíceis, tornando mais suave e alegre esta etapa da minha caminhada.

A minha amiga Cristina Costa, alguém que muito admiro, por sua amizade, pelos seus conselhos, pelo seu apoio e seu incentivo.

Ao Dr. Luiz Massad por me fazer compreender que nada disso teria sentido se não fosse feito por amor e a favor de uma causa.

A prof. Cheila Mothé, que mesmo de forma indireta, me incentivou e apoiou durante as fases difíceis.

Ao CTA/IAE pelo fornecimento do pó de titânio e utilização de equipamentos.

Ao INT pela utilização de equipamentos.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

À FURJB.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE PÓS DE TITÂNIO PARA APLICAÇÕES EM IMPLANTES CIRÚRGICOS

Tatiana Carestiato da Silva

Agosto/2001

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O titânio é amplamente utilizado em aplicações médicas e dentárias por apresentar características de biocompatibilidade, resistência à corrosão e resistência mecânica superiores às de outros materiais metálicos. Entretanto, devido ao alto custo inicial das matérias-primas e às dificuldades de processamento, sua aplicação ainda é limitada em muitos casos.

Este trabalho estuda a consolidação de pós de titânio comercialmente puro (finos de esponja) pela técnica de Metalurgia do Pó, visando a permitir o desenvolvimento de metodologias que possibilitem a fabricação de implantes cirúrgicos porosos com menor custo. Pela variação dos parâmetros de processamento foram analisados os níveis de porosidade, o tamanho de grão e a dureza dos produtos obtidos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF TITANIUM POWDER PROCESSING FOR USE IN SURGICAL IMPLANTS

Tatiana Carestiato da Silva

August/2001

Advisor: Luiz Carlos Pereira

Department: Metallurgic and Materials Engineering

Titanium is widely used for implant materials in medical and dental fields because of their superior biocompatibility; corrosion resistance and strength compared with other metallic implant materials. However, due to the high initial cost and processing difficulties, its applications are limited in many cases.

This work studies commercial pure titanium powders (sponge fines) consolidation by Powder Metallurgy, to develop methods of low cost porous surgical implants manufacture. Through processing parameter variations porosity levels, grain size and mechanical properties were analyzed in the products.

I. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com o advento dos antibióticos e os avanços realizados no controle e tratamento das doenças infecciosas, tem havido um acentuado aumento da expectativa de vida da população mundial. Concomitantemente, o número de problemas degenerativos tem aumentado e, a cada dia, mais partes críticas do corpo necessitam ser substituídas de forma a garantir uma boa qualidade de vida a essa população. Nesse contexto, os biomateriais adquirem grande importância na substituição e/ou aprimoramento de sistemas do corpo (BLANCHARD, 1995).

Materiais sintéticos têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados de forma a poderem cumprir uma biofunção, causando um mínimo de reações adversas e rejeições no organismo vivo (BLANCHARD, 1995). A utilização de metais como material de implantes cirúrgicos é restrita, pois os biomateriais devem ser suficientemente resistentes à corrosão e biocompatíveis. Como biomaterial metálico destaca-se o uso do titânio e de suas ligas, por apresentarem alta relação resistência/peso, alta resistência à corrosão, boa resistência mecânica, biocompatibilidade e osseointegração. O titânio comercialmente puro, devido a sua alta conformabilidade, é usado em implantes ortopédicos de formas complexas e em implantes dentários em substituição às próteses removíveis (dentaduras) e às tradicionais pontes fixas (STEINEMANN, 1998, DONACHIE, 1989).

O uso do titânio e suas ligas, entretanto, ainda é limitado devido ao seu alto custo relacionado, principalmente, às dificuldades de processamento, tais como a alta temperatura de fusão, a reatividade com o oxigênio em altas temperaturas e as etapas de acabamento. Assim, a aplicação de técnicas de metalurgia do pó visa a substituir a fundição na produção de implantes mais adequados e economicamente viáveis.

Os implantes porosos de titânio fabricados via metalurgia do pó apresentam vantagens de refinamento da microestrutura (obtido pelo controle do tamanho das partículas do pó), baixa temperatura de processamento, mínima perda de material e bom acabamento superficial. Além disso, o baixo módulo de elasticidade do titânio permite o crescimento do osso para dentro dos poros, promovendo maior fixação do implante (BLANCHARD, 1995).

O presente trabalho visa estudar o processamento de pós de titânio puro tipo finos de esponja, pela rota convencional de metalurgia do pó. Busca-se a obtenção de amostras de diferentes níveis de porosidade a fim de estabelecer parâmetros de

processamento ótimos para a obtenção de peças com propriedades adequadas ao uso odontológico.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

BIOMATERIAIS

Biomateriais são definidos como materiais não vivos, usados com finalidade médica, que promovem uma resposta biológica específica em um organismo vivo (VERNEY et al., 1996). Diferentes funções irão exigir diferentes tipos de biomateriais. Existem metais e cerâmicas duros e rígidos usados para próteses do esqueleto, assim como elastômeros flexíveis e leves usados para reconstituição de tecidos moles. Existem metais eletricamente condutores usados como eletrodos, plásticos opticamente transparentes usados para prótese intra-oculares e materiais radio-opacos utilizados como marcadores (WILLIAMS, 1981).

A maioria dos biomateriais é quimicamente estável, sendo alguns, intencionalmente, instáveis porque devem ser biodegradados após cumprir uma determinada função ou porque devem liberar alguma substância em um tecido.

A utilização de próteses e implantes metálicos cirúrgicos com algum sucesso só foi alcançada efetivamente a partir de 1930, após a introdução do conceito moderno de cirurgia asséptica por Joseph Lister em 1865 e a descoberta da penicilina por Alexander Fleming em 1928. Antes daquela década não era possível garantir ao paciente a recuperação de um trauma cirúrgico devido aos elevados riscos de infecção a que ele estava exposto. Sendo assim também não era possível avaliar de forma confiável o comportamento de um material implantado.

Após o desenvolvimento das práticas cirúrgicas, iniciou-se a busca por materiais que pudessem ser utilizados como próteses e/ou implantes, ou seja, materiais que cumprissem requisitos de biocompatibilidade, resistência à corrosão, bioadesão, processabilidade, disponibilidade, além de possuírem propriedades mecânicas adequadas.

Em 1938, as ligas de cobalto, que já eram utilizadas com sucesso em engenharia devido a sua resistência à corrosão, começaram a ser empregadas como materiais dentários e posteriormente foram sugeridos por Venable e Struck para uso cirúrgico (WILLIAMS, 1981).

No início da década de 40, pesquisas de biocompatibilidade realizadas em animais de laboratório por Bothe, Beaton e Davenport indicaram o titânio como um material extremamente tolerável pelos tecidos vivos. Em 1951, Levental implantou metais em tecidos moles e duros de coelhos e confirmou essa excelente tolerância dos

tecidos ao titânio. Posteriormente, em 1953, trabalhos eletroquímicos realizados por Clarke e Hickman mostraram a grande resistência do titânio à corrosão. Sendo assim, em 1961, Simpson começou a utilizar pratos de titânio para cranioplastia e obteve sucesso também em tubos para gastrostomia, devido à grande biocompatibilidade e resistência ao suco gástrico (WILLIAMS, 1981).

Na década de 70, pesquisas extensivas com ligas de titânio resultaram na produção de várias ligas com mesma resistência à corrosão e melhores propriedades mecânicas do que o metal puro. Uma vez que haviam sido observadas falhas em implantes de titânio que necessitavam de alta resistência, essas novas ligas começaram a ser usadas com fim médico. Dentre as ligas de titânio usadas em implantes as ligas Ti-6Al-4V, Ti-3Al-2,5V, Ti-5Al-2,5Fe e Ti-6Al-7Nb são as consideradas mais importantes (WANG, 1996).

Atualmente, o titânio (juntamente com suas ligas) é o material a ser escolhido em diversas situações cirúrgicas, pois este metal apresenta propriedades químicas e mecânicas favoráveis à fabricação de implantes intrinsecamente seguros. Além disso, no que se refere à integração com o tecido vivo, o titânio apresenta propriedades únicas em relação a outros materiais metálicos utilizados como biomateriais como, por exemplo, o aço inoxidável, o nióbio, as ligas de cobalto/cromo e o tântalo (STEINEMANN, 1998).

□ **Titânio como biomaterial**

O uso mais comum do titânio como biomaterial se faz como implantes dentários e implantes ortopédicos, substituindo ossos do corpo humano (DONACHIE, 1989). Os materiais mais duros e resistentes são usados em próteses de placas, cilindros rosqueados e conexões ósseas (Figura 2.1). Ligas de média dureza, como o Ti-6Al-4V e Ti-3Al-2,5V, são as principais ligas de titânio utilizadas na produção de próteses de fixação ósseas, próteses de joelhos, próteses de bacia e em cirurgias faciais (WILLIAMS, 1981).

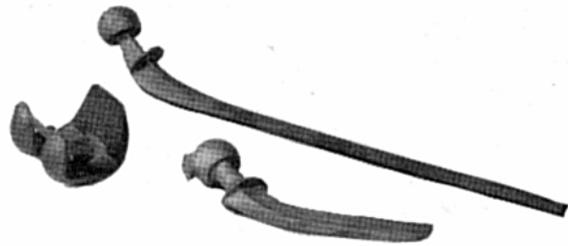


Fig 2.1- Implantes de titânio para uso ortopédico fabricados por metalurgia do pó.

MIURA (1985) desenvolveu técnicas de fabricação de osso artificial a partir de titânio poroso. O osso artificial apresenta poros tridimensionais que permitem que o tecido se conecte ao osso artificial. Seus implantes apresentam alta resistência mecânica, compatibilidade com o corpo e estabilidade.

O uso de implantes de titânio em odontologia (pinos odontológicos) tem crescido a cada ano. No Brasil, os dentistas brasileiros adotam cada vez mais técnicas de próteses fixas e definitivas com raízes de titânio em substituição às dentaduras (MANSO et al., 2001). A vantagem do implante dentário de titânio, altamente confiável, é a melhoria da qualidade de vida dos pacientes que antes tinham dificuldade de mastigar com próteses móveis na boca. Os implantes de titânio comercialmente puro com tratamento superficial são empregados em substituição às raízes danificadas dos dentes (Figura 2.2).

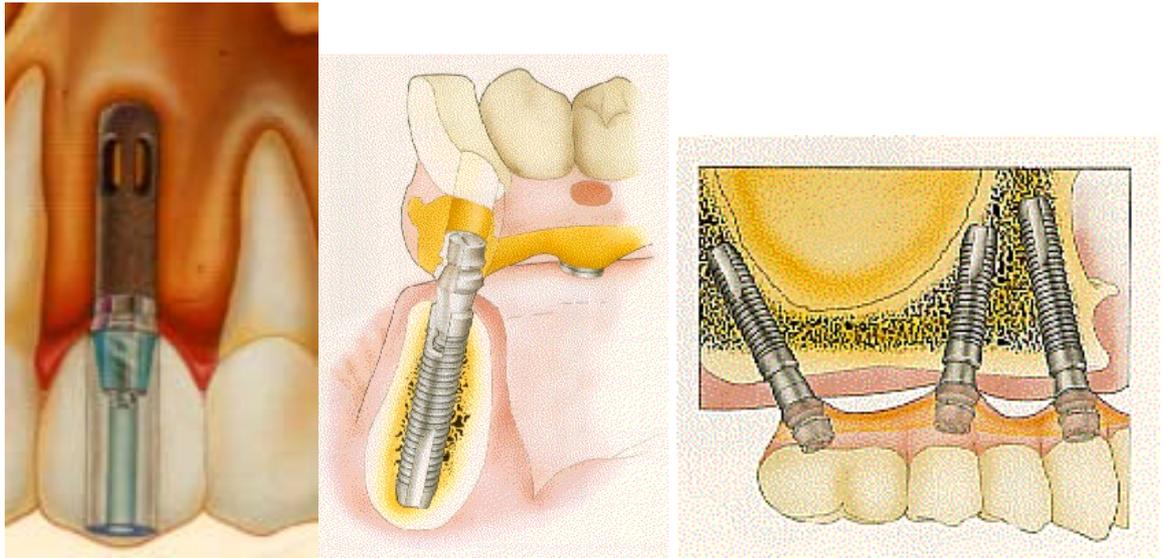


Fig 2.2 - Implantes odontológicos de titânio. Desenho esquemático da utilização de implantes de titânio em substituição às razizes dos dentes.

Os implantes de titânio são produzidos, normalmente, de forma que a porosidade na superfície permita o crescimento do tecido ósseo nos poros de forma a aprimorar a fixação do implante e desta forma ocorra uma osseointegração.

Além dessas aplicações, o titânio e suas ligas têm sido utilizados na produção de diversos produtos biomédicos, como por exemplo: válvulas controladoras dos fluidos corpóreos, próteses cardíacas, marcapassos cardíacos e próteses intra-oculares.

□ **Propriedades físicas do titânio**

O titânio é um elemento alotrópico (WILLIAMS, 1981; DONACHIE, 1989), isto é, existe sob mais de uma forma cristalina. Na temperatura ambiente, o titânio possui estrutura cristalina hexagonal compacta (HC); que é denominada fase α . Esta estrutura se transforma em cúbica de corpo centrado (CCC), denominada fase β na temperatura de 882,5°C. Essas estruturas podem ser observadas na figura 2.3.

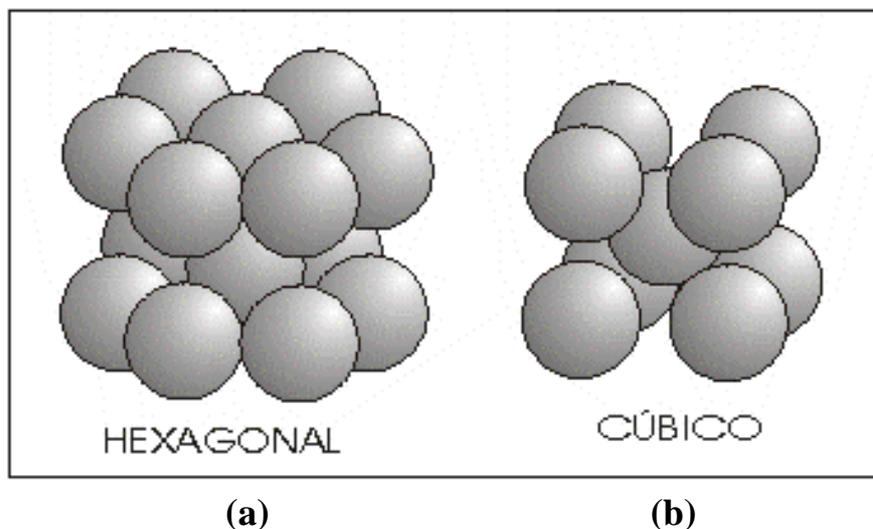


Fig 2.3- Representação da estrutura cristalina do titânio pelo modelo das esferas.(a) fase α e (b) fase β (DONACHIE, 1989).

Dessa forma, a fase α é estável abaixo de $882,5^{\circ}\text{C}$, enquanto que acima desta temperatura a fase β é a mais estável. Acima da transição $\alpha \rightarrow \beta$, o titânio torna-se mais propenso à oxidação, enquanto na região de β , o crescimento dos grãos causa redução da resistência mecânica.

O titânio é um elemento de transição estando no grupo IVB. Pode formar compostos bivalentes, trivalentes e tetravalentes e apresenta alguma semelhança com o silício, formando titanatos isomorfos como os silicatos. Tal valência variável é característica dos elementos de transição, pois possuem orbitais internos incompletos.

Esse elemento apresenta baixa densidade ($4,505\text{g/cm}^3$ a 25°C), cerca de 60% da densidade do aço, e pode ser reforçado por processos de deformação ou por formação de ligas (WILLIAMS, 1981; DONACHIE, 1989). O titânio e suas ligas possuem maiores pontos de fusão do que o aço, mas a temperatura máxima para aplicações estruturais é de aproximadamente 500°C , conforme a tabela 2.1.

Tab. 2.1- Propriedades físicas e mecânicas do titânio puro. (WILLIANS, 1981).

PROPRIEDADE FÍSICA OU MECÂNICA	VALORES PARA O TITÂNIO PURO
Número atômico	22
Peso atômico	47,90
Estrutura cristalina	α : hexagonal compacta (<882,5°C) β : cúbica de face centrada (>882,5°C)
Cor	Cinza escuro
Densidade	4,51 g/cm ³
Ponto de fusão	1668 ± 10 ⁰ C
Equilíbrio sólido/líquido	1750 ⁰ C
Ponto de ebulição	3260 ⁰ C
Dureza	HBR 70 a 74
Resistência à tração	35 Ksi min
Modulo de elasticidade	14,9*10 ⁶ psi
Módulo de elasticidade de Young	107 GN/m ²
Coefficiente de expansão térmica	8,64*10 ⁻⁶ /°C
Resistividade elétrica	47,8 W cm

O titânio puro, sem a formação de ligas, agrupa-se em diferentes classes de acordo com a quantidade de oxigênio e ferro presentes. As classes de maior pureza, ou seja, com menores teores de intersticiais, possuem resistência, dureza e temperatura de transição mais baixa do que as classes que possuem maiores quantidades de intersticiais. Neste caso, a alta solubilidade dos elementos intersticiais (oxigênio e nitrogênio) causa problemas que não são verificados na maioria dos outros metais. O aquecimento do titânio ao ar em alta temperatura, por exemplo, não resulta somente na sua oxidação, mas também, no endurecimento por solução sólida, como resultado da difusão do oxigênio e do nitrogênio (BACHE, 1997). Forma-se, assim, uma fase- α endurecida por esses elementos na camada externa da amostra. Normalmente, esta camada é removida por usinagem, reação química ou outros meios, porque a presença dessa fase- α endurecida reduz a resistência à fadiga e a ductilidade (WILLIANS, 1981).

□ **Propriedades mecânicas do titânio**

Os materiais usados como implantes devem apresentar propriedades mecânicas adequadas (resistência à fadiga, resistência à compressão, dureza, módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, módulo de Young semelhante ao do osso, etc.), pois uma falha no implante pode provocar a necessidade de uma nova cirurgia podendo causar sérios danos ao paciente.

O titânio e suas ligas são utilizados de maneira bastante satisfatória como materiais estruturais. Certas ligas apresentam excepcional resistência em relação ao seu peso e excelentes propriedades mecânicas mesmo em altas temperaturas.

Sabe-se que a resistência mecânica de um material está associada a características como a porosidade e a microestrutura e que estas características estão associadas ao tipo de processamento utilizado na fabricação do produto. Isto é, de acordo com o processamento adotado, o produto final apresentará um conjunto diferente de propriedades mecânicas. No caso dos implantes de titânio, onde a porosidade é desejada, é importante considerar o fato de que elevada porosidade implica, necessariamente, em perda de resistência mecânica (GERARD et al., 1991). Deve-se, portanto, encontrar uma forma de processamento tal que a relação porosidade/resistência resulte em um implante que cumpra, com sucesso, sua função.

O Módulo de Young para o titânio- α , na temperatura ambiente, é de 107 GN/m^2 , ou seja, é pequeno quando comparado ao valor do aço inoxidável (200 GN/m^2) (WILLIAMS, 1981) ou da liga cobalto-cromo (200 a 230 GN/m^2). Isto implica em maior flexibilidade dos implantes fabricados a partir do titânio. Além disso, o osso é um sistema dinâmico, o velho é continuamente reabsorvido e substituído por um novo. Um fator que controla esse processo é o nível de tensão aplicada. A tensão normal do osso é alterada quando um material metálico é implantado resultando em uma reabsorção preferencial. Normalmente, quanto maior a diferença entre o módulo de elasticidade do osso e do implante mais rapidamente ocorre a “troca” do osso, podendo causar perda óssea ao paciente. Por isso, os implantes de titânio apresentam vantagem em relação aos outros materiais utilizados para a mesma função, já que o ideal seria que o material tivesse um módulo de elasticidade próximo ao do osso ($11,7 \text{ GN/m}^2$ a $17,4 \text{ GN/m}^2$ dependendo da direção em relação ao eixo do osso).

O titânio comercialmente puro possui um limite de fadiga bem definido com a curva S-N atingindo seu limite de fadiga em 10^7 ciclos. Sob condições normais de testes, com esse limite de fadiga de 10^7 ciclos, o nível de tensão estará entre 50 e 65% da resistência à tração.

Apesar do considerável sucesso conseguido com o titânio comercialmente puro, este material não possui as mesmas propriedades mecânicas dos outros metais alternativos, como, por exemplo, o aço inoxidável. As ligas de titânio, porém, possuem propriedades mecânicas superiores e aparentemente a mesma resistência à corrosão. Isto é comum na metalurgia, onde as ligas metálicas são, geralmente, muito melhores do que o metal puro como materiais estruturais. Por isso são utilizadas em aplicações que exigem alta resistência. As propriedades mecânicas das ligas de titânio, portanto, dependem dos elementos de liga adicionados e, por consequência, da relação das fases α e β formadas (DONACHIE, 1989). *Sn* e *Zn* não alteram a temperatura de transição da fase- β . Elementos como o *Al*, *O* e *N* aparecem como estabilizadores da fase α (aumentam a temperatura de transição da fase- β expandindo a região de fase- α). Elementos como o *V*, *Mo*, *Fe*, *Cr*, e *Mn* estabilizam e expandem a região de fase- β , que é estável em temperaturas altas.

□ Resistência do titânio à corrosão

Um dos materiais de engenharia mais resistentes à corrosão é o titânio (WILLIAMS, 1981). Ele pode ser usado em uma ampla faixa de soluções aquosas e sobre uma ampla faixa de temperaturas sem sofrer dissolução significativa. Torna-se suscetível à corrosão apenas em soluções concentradas de alguns ácidos, particularmente os ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico, oxálico e fórmico, além de soluções contendo o íon fluoreto.

Uma alta resistência à corrosão é requerida para os implantes intracorpóreos porque o corpo humano é um ambiente composto de uma solução salina oxigenada que contém proteínas. O titânio praticamente não sofre corrosão em soluções neutras, especialmente naquelas contendo o íon cloreto, que ataca a maioria dos metais e ligas. Em geral, os fluidos corpóreos são sais clorídricos (solução de 0,9% de NaCl) (BRÈME, 1989) com pH de 7,4 até a faixa ácida (DONACHIE, 1989), onde se encontram os

ácidos orgânicos e outros componentes. Nesta faixa, o titânio é totalmente imune, isto é, não é suscetível à corrosão. Sendo assim, a resistência à corrosão em ambientes salinos forma a base para o uso do titânio em implantes cirúrgicos.

O titânio é um metal altamente reativo e instável em relação ao seu óxido em presença do ar e da água. Ao contrário do que se pode esperar, é esta grande reatividade que faz o metal ser tão resistente na maioria dos ambientes aquosos.

A partir do Diagrama de Pourbaix, Figura 2.4, pode-se observar as áreas de estabilidade das diversas espécies do titânio (Ti metálico, Ti^{2+} , Ti^{3+} , TiO, Ti_2O_3 , TiO_2 , $Ti_3O \cdot 2 H_2O$) sob certas condições de pH e potencial.

Assim, pode-se determinar as condições na qual existirá imunidade do metal, isto é, onde o metal por si só é uma espécie estável, na qual existirá passivação do metal, isto é, onde um filme estável de óxido pode ser formado na superfície da amostra; e na qual existirá corrosão do metal, ou seja, onde o produto de corrosão é estável.

A região abaixo da linha A, observada na figura 2.4, é a região onde ocorre a redução da água. Acima da linha B, as condições são propícias à oxidação da água pelo oxigênio. Sendo assim, as soluções aquosas estáveis encontram-se entre as linhas A e B. Nesta zona de estabilidade da água a forma estável do titânio é o TiO_2 . Este óxido é, portanto, a única espécie estável sobre a faixa de pH existente nos fluidos corpóreos. Ou seja, sob as condições encontradas no corpo, o único produto estável proveniente da reação entre o titânio e os fluidos fisiológicos é o dióxido de titânio.

O TiO_2 , na temperatura ambiente, encontra-se sob a forma de um filme compacto e extremamente fino (aproximadamente 150 Å) sobre a superfície do metal. Como o óxido é estável em soluções aquosas relativamente neutras, pequenas reações conduzem à formação desta camada de TiO_2 sobre a superfície do titânio exposto a tal meio. Assim, o metal é protegido e diz-se que ele foi passivado. O titânio é um dos poucos metais que possuem tal extensão da região de passivação no diagrama de Pourbaix (POURBAIX, 1974).

O titânio também é resistente à corrosão galvânica devido ao seu alto potencial de redução. Portanto, não sofre ataque eletroquímico quando acoplado a outro material comumente utilizado como implante. Porém, há a possibilidade do outro material ser atacado. Por isso, é costume eliminar completamente metais diferentes em cirurgias.

Com relação à corrosão sob tensão, este fenômeno não ocorre no titânio puro, mas as suas ligas são relativamente suscetíveis a trincamento em alguns meios, embora não tenham sido reportadas falhas em implantes cirúrgicos de ligas de titânio através deste mecanismo. (WILLIAMS, 1981).

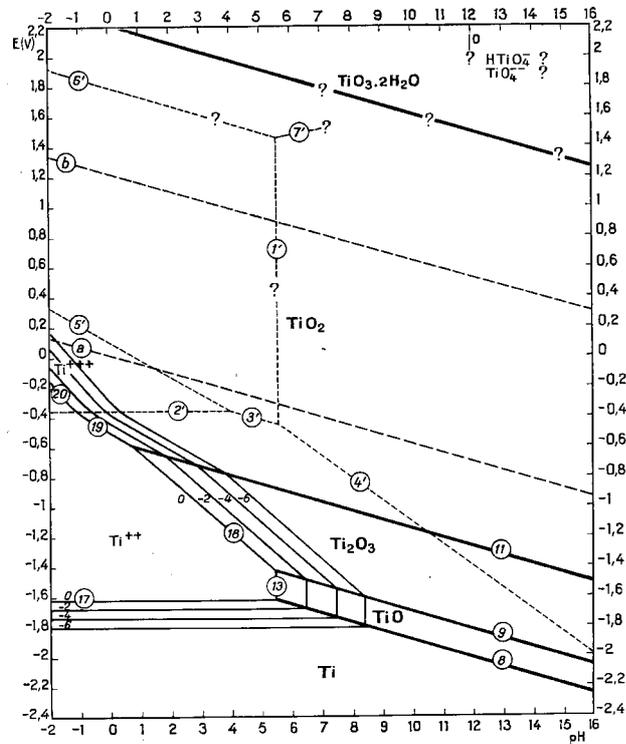


Fig 2.4- Diagrama de Pourbaix para o titânio (POURBAIX, 1974).

□ Biocompatibilidade do titânio

A habilidade de o material produzir uma resposta apropriada no hospedeiro, em uma aplicação específica é denominada biocompatibilidade (VERNEY, 1996). De modo geral, para ser definido como biocompatível um material utilizado como implante permanente deve resistir aos ataques degradativos ou corrosivos por fluidos fisiológicos; não deve alterar a composição eletrolítica do tecido ou plasma onde será instalado; não deve interferir com o mecanismo de defesa do organismo; não deve promover qualquer trauma sanguíneo; não deve modificar a natureza das proteínas do plasma ou conduzir à formação de tumores; deve ser capaz de ser conformado na forma adequada; e os

constituintes do material devem suportar as solicitações sem ocorrência de fadiga ou fratura catastrófica durante o tempo de vida estimado.

O titânio é um metal curioso do ponto de vista toxicidade/biomaterial: é amplamente distribuído na crosta terrestre, mas é encontrado apenas residualmente nos tecidos animais e vegetais, não possui nenhuma propriedade biológica e é descrito como material fisiologicamente indiferente. Entretanto, está relacionado a uma alta estabilidade termodinâmica em sistemas fisiológicos e, certamente, este metal e suas ligas estão associados a uma excelente biocompatibilidade (WILLIAMS, 1981).

Beder e Eade estudaram, na década de 50, a tolerância do titânio em cachorros e concluíram que o titânio é inerte quando encapsulado por tecido fibroso. Assim, o interesse cirúrgico concentrou-se principalmente nas áreas ortopédicas e neurocirúrgicas. Diversos trabalhos mostram que não há diferença de biocompatibilidade entre o titânio e o “vitallium” (liga de cobalto), nenhum tipo de irritação é notado quando próteses de titânio são removidas. Nota-se apenas uma descoloração do tecido devido ao seu acúmulo local, porém nenhuma reação adversa acompanha esse fenômeno (WILLIAMS, 1981).

Observa-se uma grande tendência à passivação no titânio, por isso este metal exibe uma grande imunidade contra o ataque da maioria dos ácidos minerais e clorídricos presentes no corpo humano. Assim, o titânio puro e muitas de suas ligas não apresentam toxicidade e são, geralmente, biocompatíveis com tecidos e ossos humanos. Desta forma, a excelente compatibilidade tecido-osso do titânio ocorre, principalmente, devido às propriedades da camada superficial de óxido que se forma. A biocompatibilidade de materiais implantados depende da estabilidade química e eletroquímica da superfície da camada de óxido que formará interface com tecidos moles e duros, além de estruturas ósseas (STEINEMANN, 1998).

□ **Biadesão/ osseointegração do titânio**

A osseointegração é definida como uma conexão direta e estrutural entre o tecido vivo e a superfície do implante. Estudos em microscopia óptica e eletrônica em superfícies de titânio implantado mostram que não há evidências de espaçamento entre o tecido vivo e o implante de titânio comercialmente puro, sugerindo a possibilidade da

existência de ligações químicas diretas na superfície do implante. Esta osseointegração permite uma transmissão eficiente de tensão entre o osso e o implante, causando a ausência de movimento relativo nessa interface. (SUTHERLAND et al., 1993, STEINEMANN, 1998).

A fina camada de óxido de titânio existente sobre a superfície do metal é hidroxilada em temperatura ambiente quando em presença de água. Sendo assim, no fluido corpóreo as moléculas de água são adsorvidas sobre os sítios metálicos e perdem prótons que são direcionados aos oxigênios vizinhos. Desta forma, tem-se sobre a superfície íons básicos do tipo hidroxila (OH⁻) e grupos ácidos (H⁺). Os grupos ácidos reagem, por exemplo, com as aminas, enquanto que os grupos básicos reagem com os fosfatos e os ácidos orgânicos. Além disso, a possibilidade de produzir uma matriz de TiOOH, é responsável pela captura de superóxidos (O₂⁻) produzidos durante as respostas inflamatórias, e tem grande influência sobre a biocompatibilidade incomum do titânio (SUTHERLAND et al., 1993). A absorção dos aminoácidos (parte estrutural das proteínas) e alguns íons metálicos sobre as superfícies do titânio foi estudada por Schindler et. al onde foi verificada a formação de ligações e trocas iônicas (STEINEMANN, 1998). Desta forma, no mecanismo de osseointegração o óxido de titânio se comporta como receptor de uma série de interações que promovem a adesão e promovem a fixação de tecidos vivos. Segundo JOHANSSON (1998), nos implantes de titânio comercialmente puro verifica-se maior adesão e osseointegração do que nos implantes de ligas de titânio.

A rugosidade superficial dos implantes tem influência na elaboração dos contatos osso-implante, sendo que os substratos rugosos promovem mais adesão do que aqueles de superfície lisa (CASTELLANI et al., 1999). Estudos realizados para verificar a influência da porosidade em implantes metálicos porosos indicam que a fração volumétrica de poros da ordem de 30 a 40% e o tamanho de poros da ordem de 50-400µm (BOBYN et al., 1980, SCHENK et al.,1998), são considerados parâmetros ideais para a osseointegração.

PROCESSAMENTO DO TITÂNIO POR METALURGIA DO PÓ

Por ser muito reativo no estado líquido, o titânio precisa ser fundido e vazado sob vácuo para assegurar a obtenção de peças de qualidade. Técnicas mais recentes, como por exemplo, o sistema de fusão por indução com proteção (ISM), são limitadas a apenas 38 kg de material fundido por corrida e opera com uma eficiência elétrica de apenas 30% (PETERS, 1998).

Devido ao alto custo das matérias-primas, do processamento e das etapas de forjamento e usinagem, os compostos de titânio apresentam um alto custo em relação a outros materiais competitivos. Por isso, apesar de se apresentarem como a melhor opção de escolha para muitos sistemas, os componentes de titânio ainda são pouco utilizados por razões econômicas. Assim, um grande número de investigações tem sido conduzido no sentido de possibilitar a diminuição dos custos do processo e tornar o uso do titânio economicamente viável (METALS HANDBOOK, 1993, MOXSON et al., 1998).

Atualmente, apresenta-se como a melhor alternativa para reduzir os custos de processamento do titânio o uso de técnicas “near net shape”, onde se inclui a metalurgia do pó e tem por objetivo manufacturar peças que praticamente não necessitem de uma etapa de acabamento final. Como as práticas tradicionais de trabalho a quente requerem cerca de 10 a 20 etapas de forjamento do tarugo para que sejam alcançadas as formas desejadas, é compreensível porque a metalurgia do pó reduz os custos para as aplicações de titânio. Além da redução dos custos (os produtos somente são compactados e sinterizados) este processo garante propriedades mecânicas compatíveis com a dos produtos fundidos e forjados, já que as técnicas de metalurgia do pó permitem ainda controle sobre o tamanho final dos grãos e homogeneidade química, sem que o produto final apresente problemas de segregação química e perda de ductilidade, comuns nos produtos fundidos (FRIEDMAN, 1970, FRIEDMAN, 1975, ANDERSEN et al., 1980, MITCHELL, 1998).

Assim, como os componentes de titânio fabricados por metalurgia do pó oferecem um grande potencial quanto à técnica “near net shape”, aliado às propriedades mecânicas superiores àquelas dos produtos fundidos e forjados, um esforço substancial

tem sido realizado visando à redução do custo dos pós e a otimização dos parâmetros de processamento de forma a explorar totalmente o potencial desta técnica. (DONACHIE, 1989).

□ **Extração do titânio**

Atualmente, o processo industrial utilizado na extração do titânio é baseado no desenvolvimento de Kroll na década de 1930. O metal é extraído na forma de pó a partir do minério rutilo (TiO_2) ou da ilmenita (FeTiO_2), natural ou sintético, por um processo extração-redução. Neste processo, o minério é convertido em tetracloreto de titânio (TiCl_4) por cloração em presença de carbono (HANSON et al., 1990). O tetracloreto de titânio é purificado por destilação e tratamentos químicos, e sofre uma posterior redução com sódio (reagente de Hunter), cálcio ou magnésio (reagente de Kroll). Essa redução é processada em atmosfera de argônio e o titânio bruto resultante desse processo é esponjoso e quebradiço. Esse produto é esmagado, lavado e seco a vácuo, depois é compactado na forma de eletrodos consumíveis, a partir dos quais são fundidos.

As “esponjas” de titânio esmagadas podem ser misturadas com os constituintes da liga e então compactados para produzir eletrodos consumíveis de ligas de titânio.

O material é purificado novamente por meio de vácuo duplo ou triplo que remove os elementos intersticiais como o oxigênio, o nitrogênio e o carbono. Apesar disto, os níveis de cloreto no titânio bruto ainda permanecem em torno de 1000 a 2000 ppm.

□ **Pós de titânio**

Os pós de titânio usados na fabricação de peças por metalurgia do pó apresentam-se, normalmente, em três diferentes categorias:

- Finos de esponja de titânio.
- Partículas angulares de titânio hidretado/dehidretado.
- Partículas esféricas produzidas a partir de eletrodo rotatório.

- *Finos de esponja de titânio*

Os pós de titânio do tipo *finos de esponja*, obtidos durante a redução do $TiCl_4$ no processo descrito anteriormente, são utilizados em processos para a obtenção de componentes *near net shape*, utilizando métodos de compactações a frio. Estes pós possuem partículas menores do que 80 mesh (aproximadamente $200\mu m$), possuem uma ampla distribuição granulométrica e formato irregular como ilustra a figura 2.5.

A principal desvantagem desse material está relacionada à presença residual de cloretos (BOBROVÁ, 1994). Este cloreto residual, que representa cerca de 0,12-0,15% em peso dos pós (MOXSON et al., 1998), inibe as propriedades de ductilidade, resistência à tensão em altas temperaturas e resistência à fadiga, além de limitar a densidade dos materiais sinterizados. As inclusões de cloretos, de forma irregular, são dispersas em toda a microestrutura, criando um sistema de sítios de nucleação que potencializam o surgimento de falhas por fadiga. Níveis altos de cloreto também têm um efeito prejudicial na capacidade de soldagem. Por isso, componentes soldados devem evitar o uso de materiais produzidos com finos de esponja brutos (ANDERSEN et al., 1980).

Os esforços realizados visando a redução dos níveis de cloreto têm encontrado pouco sucesso devido a micromorfologia dos pós e à incapacidade, pelos métodos usuais, de se atingir os “recantos” das partículas na etapa de redução com sódio. Sendo assim, esse material é utilizado quando as propriedades de ductilidade e fadiga são secundárias. Este material ainda exhibe excelente resistência à corrosão e excelente razão resistência-peso. Além de oferecer excelente economia de custo do material.

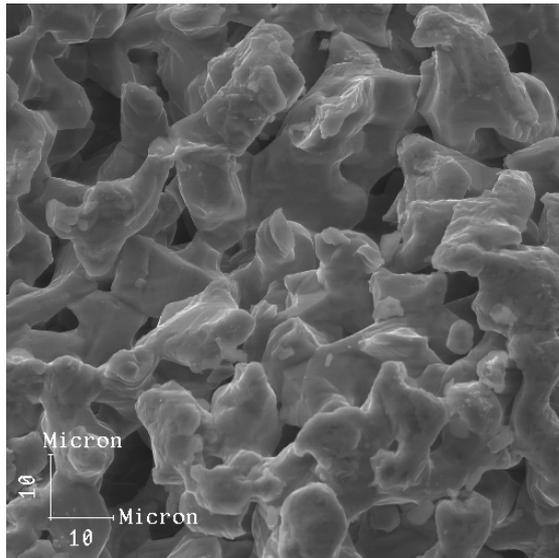


Figura 2.5 - Morfologia do pó de titânio - “finos de esponja”

- *Partículas angulares de titânio hidretado/ desidretado*

O processo de fabricação de pó hidretado/dehidretado (HDH) utiliza o titânio que foi refinado a partir de esponjas de titânio. A sua vantagem em relação aos finos de esponja de titânio é a quantidade reduzida de elementos intersticiais e os baixos níveis de cloreto (<10ppm) como resultado de uma dupla ou tripla fusão a vácuo.

Pós de titânio HDH são produzidos a partir de placas, chapas ou lâminas do material que são expostos ao hidrogênio a elevadas temperaturas. O titânio tem uma grande afinidade pelo hidrogênio em elevadas temperaturas, e se torna frágil e quebradiço devido à formação de titânio hidretado. Este titânio hidretado é triturado e moído, aumentando a área da superfície de contato do pó. Este pó é aquecido a vácuo para reduzir os níveis de hidrogênio, aumentando novamente a sua ductilidade.

O formato da partícula resultante é angular, porém irregular (Figura 2.6). As partículas deformam-se sob pressão para formar compactados com suficiente resistência densidade a verde para sinterização a vácuo.

Apesar dos materiais brutos usados na produção do HDH possuírem baixos níveis de elementos intersticiais, a redução do tamanho da partícula e o conseqüente aumento da área superficial do pó produzem aumento do teor de oxigênio, que não pode ser reduzido através de sinterização a vácuo ou processamento por prensagem isostática

a quente. Este aumento no teor de oxigênio eleva a dureza enquanto diminui a ductilidade e a resistência à fadiga.

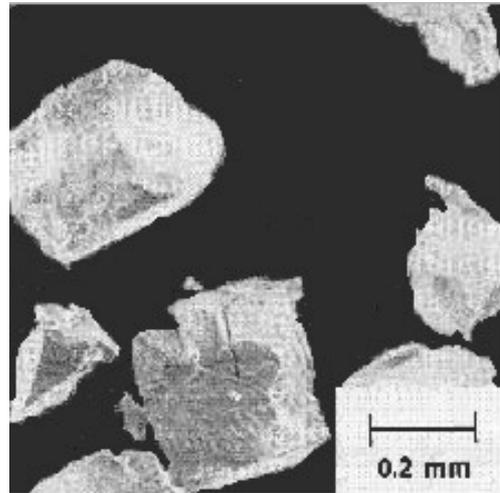


Figura 2.6- Morfologia do pó de titânio - hidretado/dehidretado (SEM) (BELLINATI, 1999).

- *Partículas esféricas produzidas a partir de eletrodo rotatório.*

O processo de eletrodo rotatório (P.R.E.P.) para produção de pós utiliza barras de titânio do processo de refusão a vácuo, onde barras são trabalhadas para produzir um eletrodo rotatório. Um feixe de energia de plasma é focalizado sobre a superfície cilíndrica do eletrodo rotatório induzindo uma fusão localizada, de onde se desprendem gotículas do material através de força centrífuga. As gotas fundidas são rapidamente resfriadas e se solidificam em formas esféricas.

O tamanho das partículas de pó pode ser controlado pela velocidade de rotação do eletrodo e da energia do feixe. Desta forma são produzidas partículas esféricas com tamanho médio que apresenta um mínimo de variância, como mostrado na figura 2.7.

As vantagens deste processo incluem baixa área superficial exposta, o que diminui a possibilidade de uma contaminação por elementos intersticiais reativos, e a possibilidade de empacotamento mais alto do que aqueles obtidos com os pós de geometria irregular. Porém, pós esféricos apresentam maiores dificuldades de serem compactados a frio devido à dificuldade geométrica no entrelaçamento das partículas.



Figura 2.7- Morfologia do pó de titânio - Processo de plasma eletrodo rotatório (SEM) (HANSON et al., 1990).

Além das técnicas convencionais citadas anteriormente, os pós de titânio também podem ser fabricados por outros processos. Pode-se citar como exemplo o processo de redução do dióxido de titânio pelo hidreto de cálcio (CaH_2) - conhecido como Reação por Metal Hidrogenado (MHR) - desenvolvido em Tula, Rússia (CHIAVERINI, 1992) que tem apresentado pós de alta qualidade a baixos preços, sendo três vezes mais barato do que os pós processados por HDH.

□ **Compactação**

Antes da sinterização, os pós devem ser conformados na forma desejada. Esta conformação tanto pode envolver uma compactação multiaxial complexa quanto a compactação uniaxial (GOMES, 1995).

Para os materiais dúcteis, a deformação durante a compactação ocorre nos pontos de contato entre as partículas, os quais aumentam devido ao rearranjo e movimentos de deslizamento entre partículas devido à pressão de compactação. Ao mesmo tempo, o tamanho da área de contato amplia-se devido à tensão concentrada causada pela deformação plástica. Sob pressões de compactação mais altas os rearranjos

são interrompidos e o aumento da densidade se dá exclusivamente pela ampliação dos contatos.

Sendo assim, durante o processo de compactação existe uma redução do tamanho dos poros e da porosidade. Durante a sinterização que se segue, os poros menores são eliminados primeiro. Dessa forma, os pós compactados geralmente exibem uma sinterização mais rápida e maior massa específica do sinterizado do que as obtida com pós livres (soltos).

A relação entre porosidade (P) do compactado a verde e a pressão de compactação (p) pode ser descrita pela equação 2.1(BOBROVÁ, 1994):

$$P=P_0 * \exp (-k*p^n) \quad 2.1$$

Onde P_0 é a porosidade aparente em percentagem, k é uma constante relacionada à geometria do pó, e o expoente n ($0,5 < n < 1,0$) descreve a plasticidade do sistema. No estágio inicial acontece o arranjo das partículas sem deformação plástica ($n=1$). No estágio posterior, a densificação ocorre pelo desenvolvimento da deformação plástica no contato entre as partículas e no seu volume ($n \neq 1$).

Aumentando-se a pressão, a densidade do sistema aumenta, e a porosidade diminui. Assim, a pressão de compactação exerce papel fundamental na qualidade do produto final, pois se a pressão for baixa, o corpo pode não atingir a massa específica requerida após a sinterização. Já os excessivos valores de pressão podem levar a defeitos no produto final tal com trincas ou falhas (BELLINATI, 1999). Além disso, uma alta densidade de compactação dos pós melhora o controle sobre a forma e dimensões finais dos componentes (GOMES, 1995).

Dentre as técnicas de compactação, as mais empregadas são aquelas que aplicam cargas sobre o pó, onde se destacam como principais (METALS HANDBOOK, 1993):

- Prensagem em matriz de aço – uniaxial, biaxial e triaxial.
- Prensagem isostática.
- Compactação dinâmica.
- Moldagem por injeção.

- *Prensagem uniaxial a frio*

O uso de matrizes na compactação apresenta uma série de vantagens, dentre as quais se destacam: alta produtividade de prensagem (atingindo velocidades na faixa de 60 a 400 peças por hora), melhor utilização do material, boa reprodutibilidade e controle dimensional (ANDERSEN, 1980).

Neste contexto, matrizes uniaxiais são as mais largamente utilizadas devido a sua praticidade (Figura 2.8). Na prensagem uniaxial, a distribuição da massa específica a verde depende da razão entre altura e diâmetro (L/D) do compacto. Se L/D é diminuída, a distribuição de porosidade é minimizada. Experimentalmente, tem-se determinado que valores de $L/D < 1,5$ resultam em boa distribuição para massa específica de compactos, ou seja, pouca variação na densidade para qualquer posição considerada na amostra. (METALS HANDBOOK, 1993). Quanto às desvantagens desse processo pode-se destacar as restrições quanto à forma das peças fabricadas (no processo deve-se permitir que a peça seja ejetada da matriz), à área de prensagem, e a força necessária para a prensagem, que devem estar de acordo com a capacidade da matriz (ANDERSEN, 1980). Além disso, os sistemas de prensagem uniaxial podem apresentar distribuição não uniforme da pressão aplicada nos póis e, com isso, há diferenças na distribuição de porosidade em uma mesma amostra.

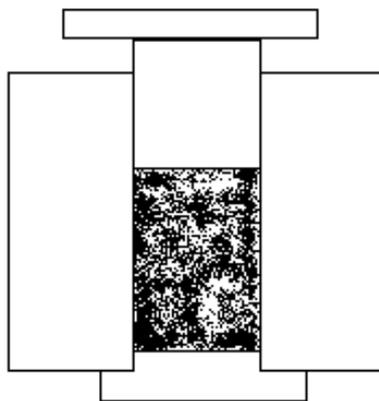


Figura 2.8- Esquema de matriz cilíndrica uniaxial com única ação do pistão (METALS HANDBOOK, 1993).

O efeito do atrito das partículas com a parede do molde é um outro aspecto importante na prensagem uniaxial, pois este atrito acaba por restringir a transmissão uniforme da pressão aplicada, inibindo o escoamento do pó na compactação e causando gradientes de massa específica através do compactado (BOBROVÁ, 1994, METALS HANDBOOK, 1993).

Assim, a lubrificação pode ser aplicada ao próprio pó ou à parede da cavidade interna para minimizar os efeitos de atrito entre as partículas, provocado por seus movimentos relativos durante a compactação como também com a parede da matriz tanto durante a compactação quanto durante a ejeção. Portanto, o uso de lubrificantes resulta em maior otimização no gasto de energia durante o processo (METALS HANDBOOK, 1993). A adição de lubrificantes não é indicada para a compactação do titânio devido à sua natureza reativa. Entretanto, às vezes é necessário lubrificar as paredes da matriz rígida (BELLINATI, 1999).

Outros fatores que têm influência sobre o comportamento do pó durante a compactação, são os seguintes: a natureza do pó, a forma e dimensão das partículas, a presença de impurezas (óxidos) e a presença de gases.

Os dados disponíveis, baseados em testes de compressibilidade dos pós de titânio, indicam que estes devem ser compactados com pressões entre 500 e 1000 MPa, quando são utilizadas matrizes duras e uniaxiais, de forma a obter-se peças densas após a sinterização, ou seja, peças com baixa porosidade (MOXSON, 1998). Segundo ANOKHIN et al. (1998), os pós de titânio (180µm) compactados em 600MPa alcançam densidade relativa de 85-89%, enquanto os compactados em 800MPa alcançam 86-92% e para pressões acima de 800MPa o aumento de densidade é insignificante (KINGERY et al., 1976).

□ Sinterização

O processo de sinterização pode ser definido como *um tratamento térmico que une partículas em uma estrutura coerente e predominantemente sólida, por fenômenos de transferência de massa ocorridos em escala atômica. As ligações formadas durante este processo promovem um aumento de resistência e uma diminuição da energia livre do sistema.* Um entendimento completo deste processo envolve: a determinação da

trajetória do fluxo de massa entre partículas, a identificação dos estágios de sinterização e o conhecimento das medidas que caracterizam o progresso da sinterização (GERMAN, 1996).

Os mecanismos de transferência de massa detalham os movimentos de material que contribuem para a sinterização. No caso da sinterização em fase sólida esses mecanismos incluem: difusão da superfície, difusão do volume, difusão do contorno de grão, escoamento viscoso, escoamento plástico e transporte de vapor através das superfícies sólidas. Nesse processo, juntamente com os mecanismos de transferência de massa, ocorrem diversos estágios de variações geométricas que podem ser observados na Figura 2.9.

O primeiro estágio normalmente ocorre durante o aquecimento, quando as partículas que estão em contato formam ligações fracas entre si. Dependendo da compactação dos pós, uma faixa inicial de ligações surge a partir do ponto de contato até as interfaces amplamente deformadas do material. Dessa forma, o estágio inicial de sinterização é caracterizado por um rápido crescimento de ligações entre partículas e, conseqüentemente, por uma perda extensiva de área superficial.

No estágio intermediário, os poros tornam-se arredondados e as partículas discretas são menos evidentes, como pode ser observado nas Figuras 2.9 e 2.10. Este estágio é caracterizado por apresentar uma estrutura de poros tubulares que são abertos para a superfície do compactado. Portanto, algumas estruturas são sinterizadas somente até este estágio, de forma a preservar suas estruturas porosas. A redução da curvatura das partículas e a redução de suas áreas superficiais resultam em uma diminuição na velocidade de sinterização, produzindo um crescimento dos grãos no fim do estágio intermediário.

Na fase final de sinterização ocorre contração dos poros, que se tornam esféricos e perdem o contato com a superfície do compactado, sendo denominados poros fechados, como apresentado na Figura 2.10. Como os poros abertos são mais efetivos no retardamento do crescimento de grãos, por produzirem maior fixação dos contornos de grão, tem-se na fase final de sinterização um rápido crescimento dos grãos, que se mantém mesmo quando a densidade total do compactado é atingida.

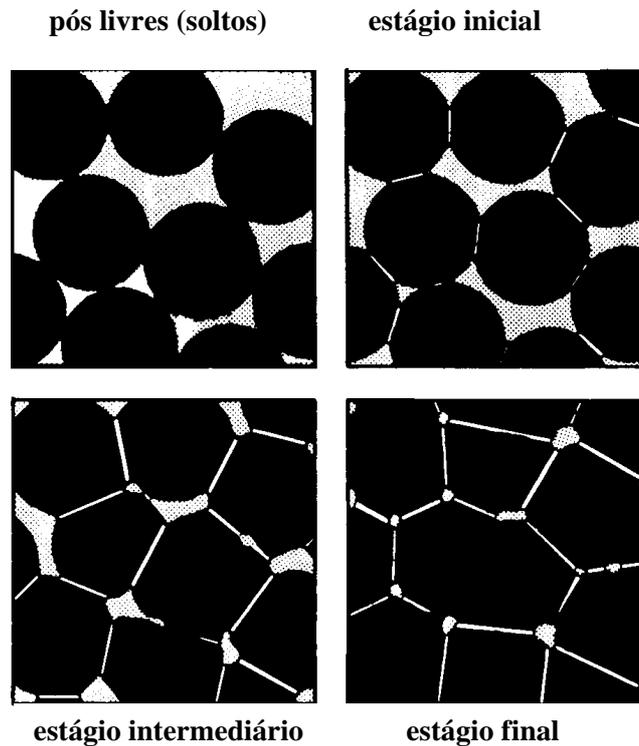


Figura 2.9– Estágios de sinterização. A estrutura porosa inicial e a alta porosidade são substituídas pelas ligações entre partículas, pelo crescimento de grãos, e pela contração dos poros, formando um estágio final com poros esféricos e fechados (GERMAN, 1996).

A força motriz necessária para a sinterização é obtida através da redução da energia de superfície do material, causada pela remoção de superfícies livres (interfaces sólido-vapor) e pela eliminação secundária de áreas de contornos de grãos (interfaces sólido-sólido). A consolidação do material é, desta forma, geralmente acompanhada por uma contração volumétrica caracterizada pela diminuição da porosidade e o crescimento de partículas cristalinas em contato entre si. Contudo, em alguns sistemas a variação dimensional é indesejada. Assim existem duas formas de sinterização: aquelas que priorizam a densificação e aquelas que priorizam resistência (sem incluir necessariamente variações dimensionais) do material.(GERMAN, 1989, GOMES, 1995, GERMAN, 1996).

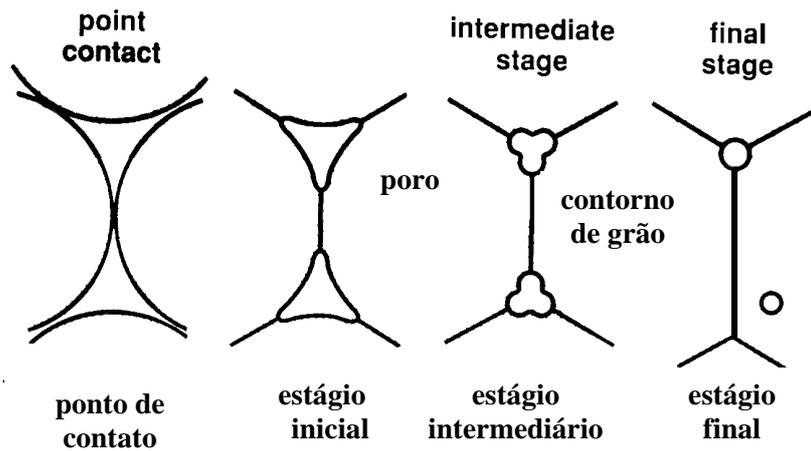


Figura 2.10 - Esquema da variação da estrutura de poros durante a sinterização. O volume dos poros diminui e os poros tornam-se mais arredondados. Quando os poros tornam-se esféricos são substituídos pelos contornos de grão (GERMAN, 1996).

As temperaturas necessárias para promover a sinterização e a densificação do material dependem do tipo e do tamanho de partícula. Materiais com alta estabilidade química requerem maiores temperaturas de sinterização. A densificação é mais evidente quando são utilizadas temperaturas altas, partículas finas e tempos longos durante a sinterização. Estes fatores contribuem para um aumento da difusão dos íons a partir de regiões de energia livre relativamente alta para regiões de mais baixas energias e, conseqüentemente, favorecem a formação de novas ligações e o crescimento dos grãos.

É necessário estabelecer, desta forma, uma relação entre parâmetros de processamento (temperatura, pressão, tempo, atmosfera) com as microestruturas finais dos sinterizados que venham a atender os requisitos dos produtos desejados. Isto porque o processamento é a principal forma de controlar a microestrutura dos produtos sinterizados, por sua vez a composição química e a microestrutura são responsáveis pela determinação das propriedades dos materiais.

Geralmente a temperatura de sinterização é da ordem de 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do componente principal. No caso do titânio, a sua temperatura de sinterização e das suas ligas variam de 950°C a 1500°C. E a sinterização efetiva ocorre nos primeiros 40-60 minutos da sinterização. Sendo assim, o tempo de sinterização na temperatura máxima deve ser otimizada de forma a permitir o processo de difusão entre as partículas

e prevenir o crescimento dos grãos (FRIEDMAN, 1975, FROES et al., 1985, ANOKHIN et al., 1998, BELLINATI, 1999).

A taxa de aquecimento deve ser de 2-3^oC por minuto, de forma a evitar que aconteçam fenômenos indesejados durante o processo, como, por exemplo, a ocorrência de trincas ou peças empenadas.

O emprego de forno a vácuo de paredes frias é a melhor forma para sinterizar os pós de titânio, que possuem alta reatividade química. Diferentemente de outros metais, o titânio, na temperatura de sinterização, é capaz de dissolver a camada de óxido que recobre sua superfície. Conseqüentemente, o vácuo é utilizado com o objetivo de se evitar a contaminação do metal com gases presentes na atmosfera (O₂, N₂ e H₂), que, mesmo em pequena quantidade, prejudicam sensivelmente as propriedades mecânicas do titânio. Assim, o sistema de vácuo do forno deverá ter capacidade para manter alto vácuo (da ordem de 0 a 1 Pa) sob aquecimento (FRIEDMAN, 1975, BELLINATI, 1999).

Existe ainda uma série de parâmetros que não dependem do processo, mas que interferem consideravelmente no comportamento final dos materiais sinterizados. Os principais aspectos críticos que afetam a sinterização no estado sólido são: as características da partícula, compressibilidade do pó (efeitos da densidade a verde), a estrutura dos poros entre partículas e a estrutura dos grãos na fase sólida.

□ **Parâmetros importantes no processamento por metalurgia do pó**

▪ *Características do pó*

O tamanho das partículas e a sua distribuição granulométrica têm um efeito significativo no comportamento dos pós metálicos durante o processamento. Sendo assim, eles determinam de forma considerável as propriedades dos produtos fabricados a partir destes pós (GERMAN, 1996, METALS HANDBOOK, 1993).

O crescimento das ligações entre partículas através dos mecanismos de transferência é extremamente dependente do tamanho de partícula: nas suas interfaces

ocorre difusão na superfície e nos contornos de grão. Esses tipos de difusão são favorecidos quando as partículas são de menor tamanho, e assim apresentam maior número de interfaces por unidade de volume. Além disso, a fase inicial de formação das ligações entre partículas e a migração de poros durante a fase final de sinterização também têm dependência com o tamanho de partículas. Partículas menores e poros menores possuem maior energia por unidade de volume, apresentam maior área superficial disponível e maior curvatura. Estes fatores contribuem para acelerar a sinterização.

Assim, as equações de formação e crescimento das ligações para os mecanismos de transferência são dependentes do tamanho de partícula. Assumindo-se que durante a sinterização ocorrem mecanismos simples de transferência de massa, com o grau de sinterização medido pela razão de crescimento das ligações (X/D), pode-se calcular a relação entre o tempo de sinterização de dois pós de diferentes tamanhos pela equação 2.2 (GERMAN, 1996).

$$t_2 = t_1 * \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^m \quad 2.2$$

Onde t_1 é o tempo de sinterização da partícula de tamanho D_1 que possui uma razão de crescimento da ligação (X_1/D_1) e t_2 é o tempo necessário para sintetizar partículas de tamanho D_2 até a mesma razão de empescoamento ($X_1/D_1 = X_2/D_2$). O expoente m depende do processo de transferência de massa (GERMAN, 1996).

De acordo com a equação 2.2, a variação do tempo para valores equivalentes de sinterização depende somente da razão do tamanho de partícula. Assim, a redução do tamanho de partícula é uma forma de acelerar os processos de transferência e, portanto, diminuir o tempo de sinterização. Outra consequência importante do efeito do tamanho da partícula para a sinterização é a possibilidade de reduzir a temperatura do processo se partículas menores forem utilizadas.

Uma larga distribuição granulométrica tem um grande impacto no estágio final da sinterização, pois ela perturba o equilíbrio entre as zonas de fixação e separação dos contornos de grãos, permitindo que o crescimento do grão comece mais cedo na sinterização, resultando na redução da densidade final. Por outro lado, essa distribuição granulométrica larga possui um maior número de pequenas partículas, que têm alta

atividade de sinterização. Desta forma, em sistemas de sinterização com pós-livres (não compactados) é verificado um comportamento médio de crescimento de grãos e contração independentes da distribuição granulométrica do pó (GERMAN, 1996, METALS HANDBOOK, 1993).

- *Densidade a verde*

A compressibilidade e a compactabilidade são termos usados para descrever quanto uma determinada quantidade de pó pode ser densificada pela aplicação de pressão. A compressibilidade de um pó é o principal fator na determinação da pressão necessária para obter-se determinada densidade. Sendo assim, é o principal fator na determinação da densidade final dos corpos sinterizados. A compressibilidade do pó é influenciada por diferentes fatores, dentre os quais se destacam: a dureza do metal ou liga, a forma das partículas, a porosidade interna dos pós, a distribuição do tamanho de partícula, a presença de não metálicos e a adição de elementos de liga (METALS HANDBOOK, 1993).

Na maioria dos processos por metalurgia do pó uma pressão de compactação é aplicada ao pó antes da sinterização. Nestes processos a pressão aplicada produz uma deformação partícula-partícula que afeta o tamanho inicial das ligações facilitando os processos de difusão na sinterização. Para altas pressões, verifica-se ainda um significativo aumento da massa específica e diminuição dos poros. Maiores valores de massa específica a verde implicam em mais contatos entre partículas e poros iniciais menores, e assim, menor será o trabalho necessário no ciclo de sinterização, permitindo que sejam reduzidos o tempo e a temperatura de sinterização para os pós compactados.

Na maioria dos casos a compactação aumenta a resistência e a massa específica do sinterizado, além de permitir maior controle sobre sua forma e suas dimensões. Entretanto, um corpo só pode ser compactado até um limite máximo de 92% da sua massa específica, pois acima deste nível o gás retido entre os poros poderá causar trincas ou outros defeitos durante a sinterização (GERMAN, 1996).

O controle dimensional de um componente é de extrema importância. Assim torna-se necessário ter-se uma contração uniforme, de modo a permitir que seja calculada a forma final de um corpo. A contração durante a sinterização varia

inversamente com a densidade a verde. Por esta razão, gradientes de densidades a verde exigem cuidados especiais quanto ao controle dimensional na sinterização. Em estruturas compactadas em matrizes, as variações dimensionais são minimizadas pelo uso de pós grosseiros, altas pressões de compactação, baixas temperaturas de sinterização, pequenos tempos de sinterização, compactados com pequena altura e geometria simples.

- *Estrutura dos poros entre partículas*

A porosidade e o tamanho médio dos poros exercem forte influência sobre o tempo necessário para a sinterização. Em altas temperaturas existe um crescimento inicial muito rápido dos poros, mas também ocorre uma densificação muito rápida. Por outro lado, em temperaturas mais baixas pode ocorrer crescimento dos poros, mas sem densificação. Em ambos os casos, a taxa de densificação diminui com o crescimento dos poros e, quanto maior torna-se o poro, mais difícil é a sua remoção (GERMAN, 1996).

Na maioria dos materiais, para que o processo de sinterização não seja interrompido, é necessário que o tamanho do poro seja menor do que a metade do tamanho do grão. Conseqüentemente, uma larga distribuição no tamanho dos poros, por causarem aglomerações ou fracas consolidações, dificulta a sinterização. Uma estreita distribuição de poros, associada a uma alta massa específica de empacotamento inibe o crescimento dos grãos e permite uma rápida densificação. Assim, poros menores, maiores densidades verdes e distribuições estreitas de tamanho de poros conduzem a uma rápida densificação e altas densidades finais. Por isso, uma distribuição estreita de tamanho de partículas (o que normalmente significa uma faixa estreita de tamanho de poros) facilita a sinterização e a densificação dos pós metálicos.

A forma dos poros também afeta a massa específica dos compostos. Poros alongados, finos e irregulares tendem a se tornarem esféricos em temperaturas elevadas, conduzindo a uma contração anisotrópica. Uma reserva de poros anisotrópicos ocorre devido à compactação, onde pressões uniaxiais achatam os poros. Sob aquecimento os poros se contraem na direção perpendicular ao eixo de compressão, mas se expandem ao longo do eixo. Conseqüentemente, há mudanças nas propriedades finais do produto devido a uma contração diferenciada durante a sinterização.

- *Estrutura dos grãos na fase sólida*

Uma ampla distribuição de tamanho de poros aliada a um alto número de poros por grão conduz a uma sinterização mais rápida e melhoram o controle sobre o tamanho final do grão. Além disto, a distribuição de tamanhos de grão, tem uma considerável importância em relação à dinâmica de crescimento de grãos durante a sinterização. A velocidade de migração do contorno de grão é produto da mobilidade e tensão local, onde a mobilidade é determinada pela temperatura e pelos poros fechados, e a tensão local é determinada pela curvatura dos contornos de grãos. A curvatura, por sua vez, é determinada pela diferença de tamanho entre os grãos (GERMAN, 1996).

Estruturas verdes com distribuição homogênea de tamanho de poros no início do processamento retardam o crescimento inicial dos grãos, conduzindo a uma maior densidade. A manipulação dinâmica da estrutura dos grãos durante a sinterização, (fortemente dependente dos ciclos de tempo-temperatura utilizados), possui uma grande influência na maioria das mudanças de comportamento na fase sólida dos sinterizados.

III. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram utilizados pós de titânio do tipo *finos de esponja* produzidos pelo CTA (BR) e pela empresa Micron Metals (EUA).

CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

□ **Análise química**

Para verificar o grau de pureza dos pós, foram realizadas as seguintes análises quantitativas, cujos resultados são apresentados na Tabela 3.1:

- Nitrogênio e Oxigênio: Determinação por fusão de metais ferrosos;
- Carbono e Enxofre: Determinação por combustão direta e absorção em célula de infra-vermelho;
- Magnésio e Sódio: Determinação por espectrometria de absorção química;
- Ferro: Determinação por dissolução em H₂SO₄ e posterior medida por espectrometria de absorção atômica;
- Silício: Determinação por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X.

Tabela 3.1 – Composição dos pós de titânio

Pó Ti	Teores (%)							
	N	O	Na	S	C	Fe	Mg	Si
A (CTA)	0,004	0,078	nr	0,021	0,018	0,181	0,28	0,004
B (Micron Metals)	0,014	0,223	0,006	nr	0,021	0,052	0,006	nr

nr: análise não realizada

□ **Morfologia dos pós**

A caracterização morfológica, o grau de porosidade e a rugosidade dos pós *finos de esponja* de titânio fabricados pelo CTA e pela Micron Metals foram obtidos por microscopia eletrônica de varredura – MEV – (Carl Zeiss, modelo 940A).

□ **Distribuição granulométrica e tamanho médio das partículas**

Os ensaios para determinação da distribuição granulométrica e tamanho médio de partícula (σ_m) realizados em granulômetro a laser (CILAS, modelo CILAS1064) apresentaram resultados insatisfatórios devido às dificuldades relacionadas à suspensão dos pós, devido ao grande tamanho médio das partículas.

Sendo assim, os valores de distribuição granulométrica e o tamanho médio (σ_m) das partículas foram determinados por técnicas de peneiramento, segundo a norma ASTM B214-86.

□ **Compressibilidade**

Os pós foram peneirados em malha de 50 mesh (210 μm) e compactados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica com capacidade nominal de 100 toneladas, utilizando-se matriz quadrada de 15,6mm. As fotos da matriz e da prensa podem ser observadas nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3. As amostras obtidas nesta compactação podem ser observadas na figura 3.4. As análises de compressibilidade dos pós foram realizadas de acordo com a norma ISO 3927/1985.

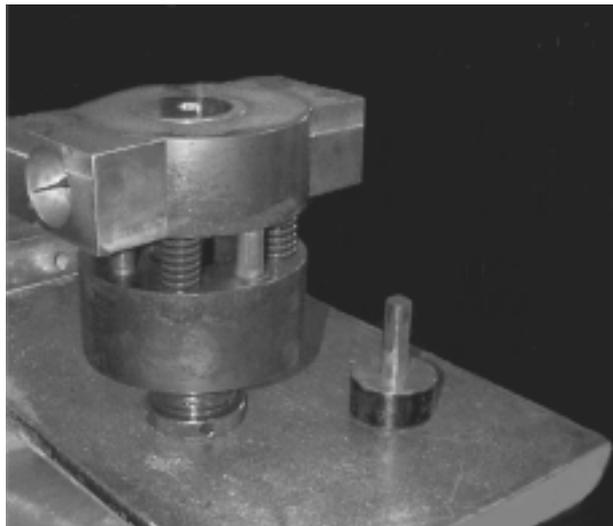


Figura 3.1 - Matriz uniaxial quadrada 15,6mm e punção.

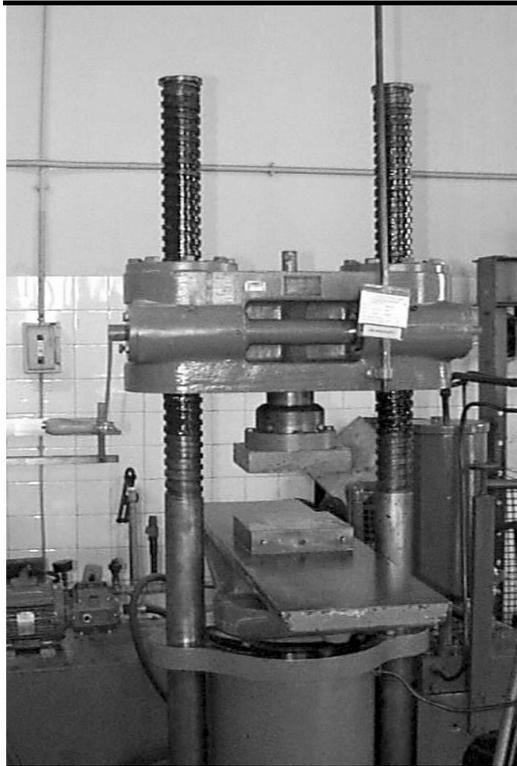


Figura 3.2 – Prensa hidráulica com capacidade nominal de 100 toneladas .



Figura 3.3 – Prensa hidráulica e matriz uniaxial no momento da compressão.



Figura 3.4 – Aspecto das amostras obtidas por compactação uniaxial utilizando-se matriz quadrada de paredes rígidas.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

□ Sinterização

A partir da pré-análise de compactação, foram selecionadas três pressões de compactação (128, 384 e 704 MPa) que resultaram em amostras com graus de compactação nominais de aproximadamente 50, 70 e 90% da densidade teórica do titânio. A etapa de sinterização foi realizada em forno a vácuo com resistência de grafite (Thermal Technology, modelo ASTRO), mostrado na figura 3.5, nas temperaturas nominais de 1000°C, 1200°C e 1400°C, em vácuo de 10^{-5} Torr. A taxa aquecimento do forno foi de 10°C/min., seguindo-se um patamar de 1 hora nas temperaturas acima referidas. Desta forma, obteve-se amostras sinterizadas nas condições descritas na tabela 3.2.

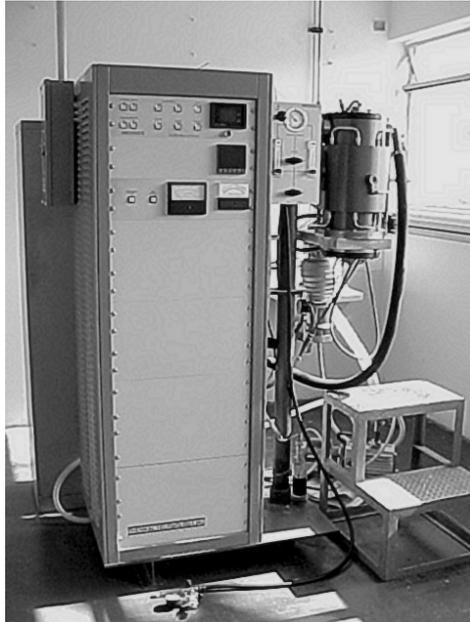


Figura 3.5 – Forno a vácuo com resistência de grafite (Thermal Technology, modelo ASTRO).

Tabela 3.2 – Condições de sinterização para os pós A (CTA) e B (Micron Metals).

Pressão (MPa)	128	384	704
Temperatura (°C)			
1000	A01-B01	A03-B03	A07-B07
1200	A21-B21	A23-B23	A27-B27
1400	A41-B41	A43-B43	A47-B47

□ Variação dimensional (contração volumétrica)

Após a sinterização foi determinada a variação dimensional das amostras de acordo com a norma MPIF 44/1986 pela equação 3.1:

$$\text{Variação} = (L_s - L_d) \times 100 / L_d \quad 3.1$$

onde:

L_d = Comprimento antes da sinterização = 15,53 mm

L_s = Comprimento depois da sinterização

□ **Massa específica e densificação**

A massa específica foi obtida por ensaio de Archimedes, em balança Sartorius BP-210S, de acordo com a norma MPIF 42/1986. Conforme recomendado para as amostras porosas, as peças de titânio sinterizadas foram impermeabilizadas com parafina antes de realizar-se o ensaio. A massa específica foi então obtida pela equação 3.2:

$$\rho = (\rho_{H_2O} \times M_{seca}) / (M_{seca_{(CP)}} - M_{imersa_{(CP)}}) \quad 3.2$$

onde:

ρ = massa específica da amostra

ρ_{H_2O} = massa específica da água na temperatura de ensaio (g/cm^3)

M_{seca} = massa seca das amostras sem parafina (g)

$M_{seca_{(CP)}}$ = massa seca das amostras com parafina (g)

$M_{imersa_{(CP)}}$ = massa imersa das amostras com parafina (g)

□ **Micrografias das amostras sinterizadas**

A morfologia dos poros e o grau de sinterização das amostras foram analisados por MEV.

□ **Análises metalográficas**

As amostras sinterizadas foram preparadas para as análises metalográficas de acordo com os métodos usuais de polimento para titânio (Petzow,1978). A caracterização microestrutural foi realizada em microscópio ótico (Olympus, modelo BX60M), equipado com câmera digital, pela qual foi realizada a aquisição de imagens digitais (8 bits, TIFF).

Para cada amostra foram obtidos registros fotográficos de 16 campos, conforme esquematizado na figura 3.6, correspondendo aproximadamente a toda a superfície. O processamento digital das imagens foi realizado através de programa de aquisição e processamento de imagem. Com uso destes programas foram realizadas a **caracterização microestrutural** (morfologia dos poros, tamanho dos poros) e a quantificação do **volume de poros** (porosidade). (Media Cybernetics, Data Translation)

13	14	15	16
9	10	11	12
8	7	6	5
1	2	3	4

Figura 3.6 – Esquema dos campos de obtenção de registros fotográficos nas amostras de pós de titânio sinterizadas.

- *Porosidade*

Através de técnicas de análise de imagens digitalizadas foi calculada a percentagem da área de poros sobre a área total. (Data Translation)

- *Morfologia dos poros*

Obteve-se o grau de arredondamento dos poros nas amostras através da equação 3.3:

$$R = (4 \times \pi \times A) / (2p)^2 \quad 3.3$$

onde:

R= grau de arredondamento (para poros redondos R=1)

A = área do poro

2p= perímetro

- *Tamanho dos poros*

Foram medidos os tamanhos médios e máximos da maior diagonal (X_M) e da menor diagonal (X_m) dos poros, conforme esquematizado na figura 3.7.

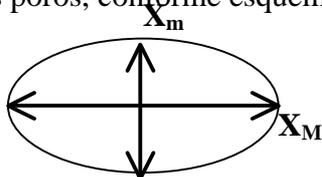


Figura 3.7 – Esquema da medida do tamanho de um poro.

- **Tamanho dos grãos**

Os grãos foram revelados por meio de ataque químico processado em duas etapas, como descrito na tabela 3.3. Foi realizada a contagem dos grãos, de acordo com o método convencional de intercepto de linhas em microscópio óptico, com aumento de 200 vezes. As amostras foram analisadas em diferentes direções e foi obtido o tamanho de aproximadamente 600 grãos por amostra.

Tabela 3.3 – Ataques químicos para a revelação dos grãos das amostras de titânio. (Petzow, 1978)

ETAPA	ATAQUE		CONDIÇÕES	OBSERVAÇÕES
1	H ₂ O destilada	100 ml	temperatura ambiente 40 segundos	ataque dos contornos de grão
	HF (40%)	2 ml		
	H ₂ O ₂ (30%)	5 ml		
2	H ₂ O destilada	100 ml	temperatura ambiente 30 segundos	ataque dos grãos
	HF (40%)	1 ml		
	H ₂ O ₂ (30%)	0,6 ml		

- **Dureza aparente**

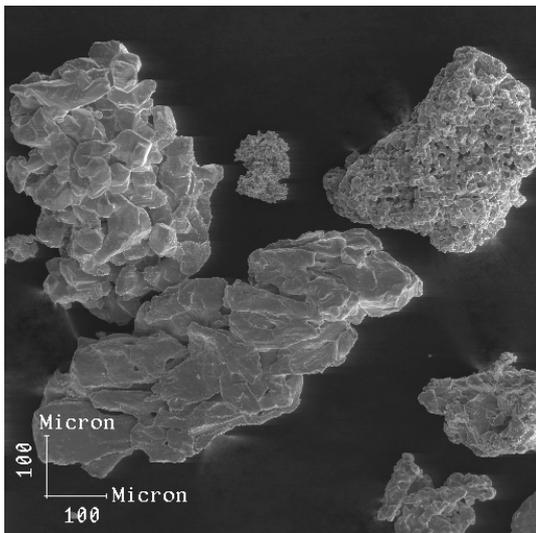
O ensaio de dureza Vickers aparente foi realizado em durômetro (VEB, modelo ROW M215024), segundo a norma ISO 4498-1 (1990). Foram realizadas oito medidas de dureza (HV5) para cada amostra.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

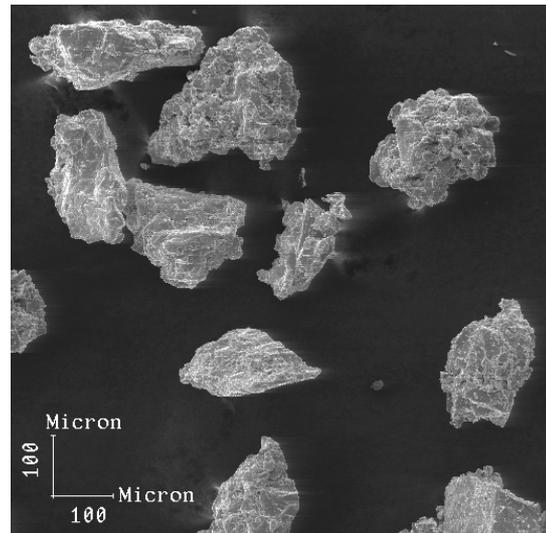
CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

□ Micrografias dos pós

As micrografias dos pós **A** (CTA/ BR) e **B** (Micron Metals/ EUA), obtidas em MEV estão apresentadas, respectivamente, nas figuras 4.1 a 4.2. Observa-se que os pós **A** e **B** apresentam aspecto poroso, sendo que o pó **A** possui maior porosidade, além de uma maior heterogeneidade de tamanho e de morfologia de suas partículas. O aspecto poroso dos pós é característico das partículas metálicas obtidas pela redução de seus óxidos, como os finos de esponja de titânio (BELLINATI, 1999).



(1)



(2)

Figura 4.1 - Morfologia das partículas de finos de esponja de titânio produzidas pelo CTA (1) e pela empresa Micron Metals (2). Aumento 100X.

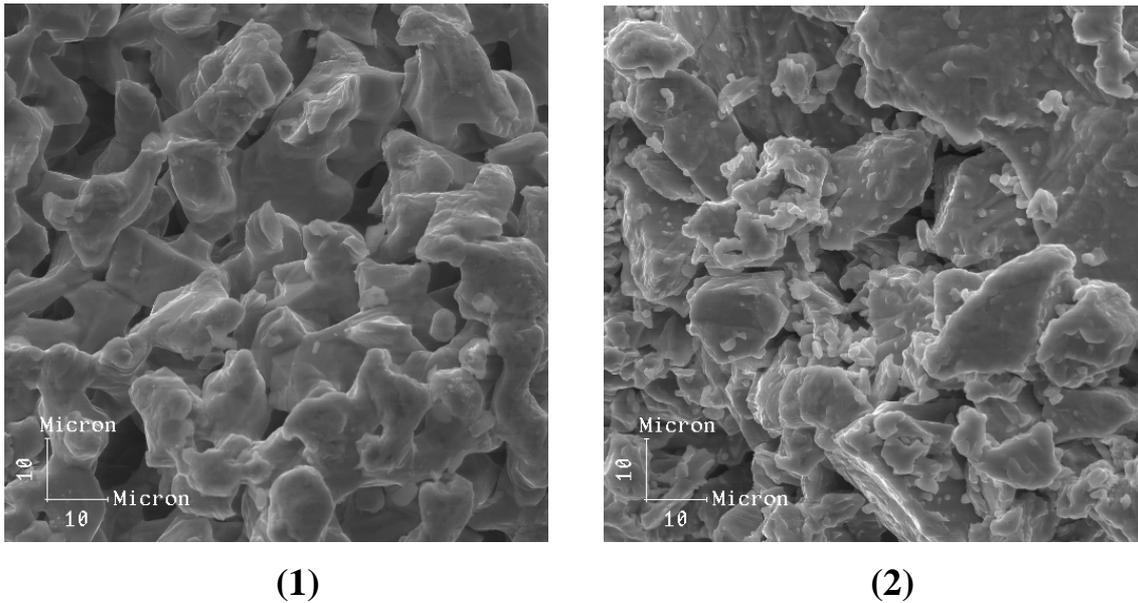


Figura 4.2 – Porosidade e rugosidade superficial da partícula de esponja de titânio produzido pelo CTA (1) e pela empresa Micron Metals (2). Aumento 1000X.

□ **Distribuição granulométrica e tamanho médio de partículas**

Os resultados de tamanho de partícula e a distribuição granulométrica dos pós de titânio em estudo (CTA e Micron Metals) obtidos por granulometria a laser não se mostraram satisfatórios. Isto ocorreu porque, devido ao tamanho das partículas estarem em torno de 100-400 μm , não foi possível obter adequada suspensão do pó, comprometendo a eficácia deste método.

Assim, a análise granulométrica dos pós foi realizada utilizando-se o método tradicional de peneiramento. Com base nos resultados de análise granulométrica dos pós apresentados nas figuras 4.3 e 4.4, observa-se que o pó **B** (Micron Metals) apresenta tamanho médio de partícula na faixa de 100 μm e o pó **A** (CTA) na faixa de 400 μm . A distribuição granulométrica é mais estreita no caso do pó **B** que apresenta cerca de 98% das partículas entre 105 μm e 210 μm , enquanto o pó **A** possui uma distribuição entre 74 μm e 840 μm .

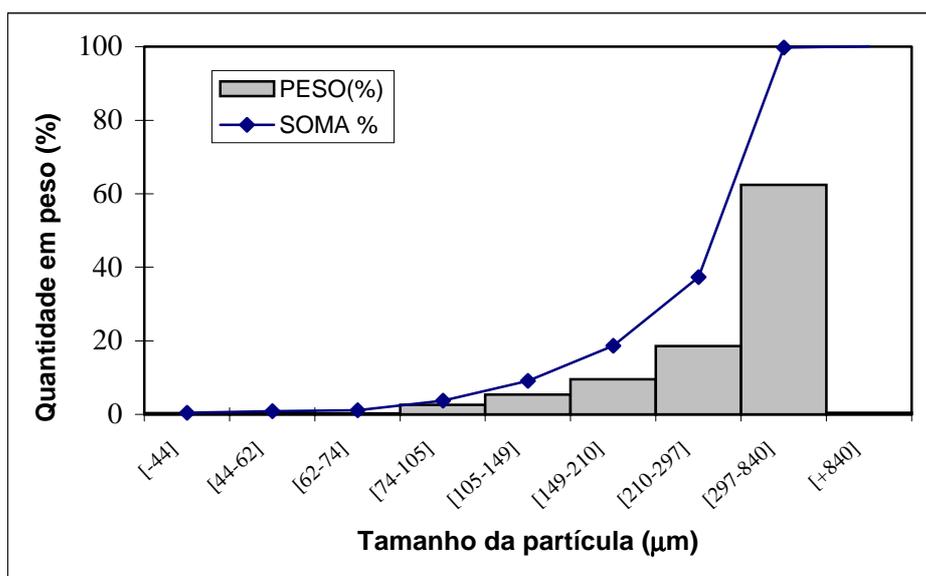


Figura 4.3– Análise granulométrica por peneiramento do pó **A** –Ti/CTA.

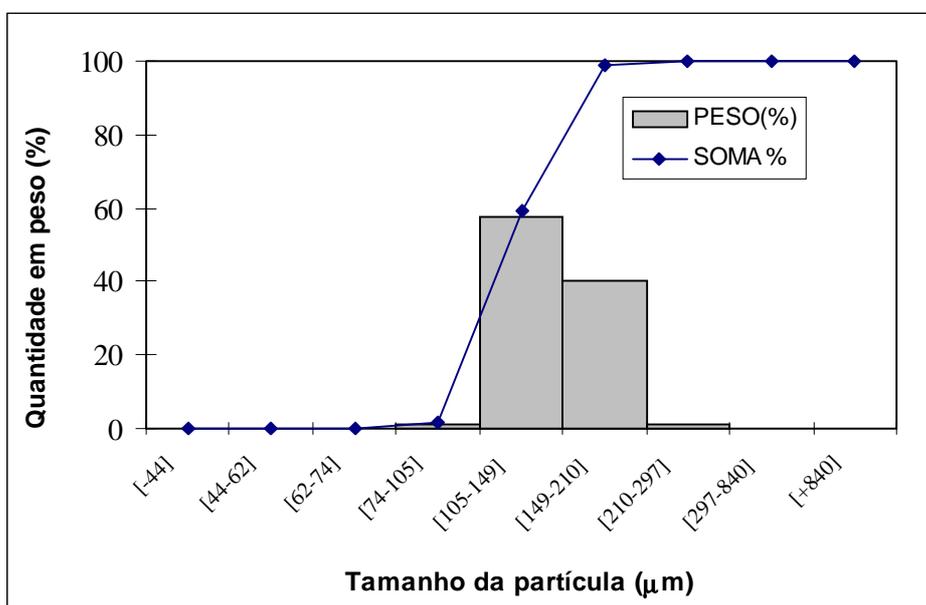


Figura 4.4– Análise granulométrica por peneiramento do pó **B** –Ti/Micron Metals.

□ **Compressibilidade (compactado a verde)**

Na figura 4.5 estão apresentados os resultados dos ensaios de compressibilidade dos pós. O pó A, por ser mais grosseiro e por apresentar morfologia mais heterogênea e distribuição granulométrica mais ampla, atinge densidade relativa ligeiramente mais elevada em todas as pressões de compactação superiores a 100 MPa.

Os pós A e B atingem, respectivamente, 64 % e 61 % da massa específica relativa quando submetidos à pressão de 150 MPa, 88 % e 84 % à 600 MPa e tendem à máxima densidade a verde a partir de 700 MPa quando suas densidades são de 90 % e 87 %. Os valores de compressibilidade encontrados para os pós A e B são compatíveis com dados encontrados na literatura: 85 a 89% para amostras de titânio prensadas a 600 MPa e 86 a 92% para aquelas prensadas a 800MPa (Anokin, 1998).

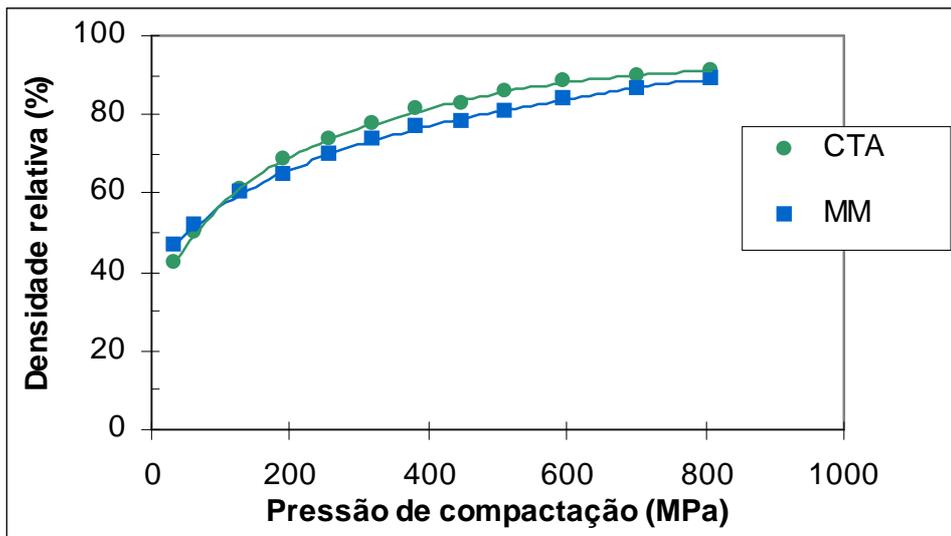


Figura 4.5 – Ensaio de compressibilidade dos pós CTA e Micron Metals (MM).

CARACTERIZAÇÃO DOS SINTERIZADOS

□ Contração volumétrica

Durante o ciclo de sinterização, as amostras apresentam contração volumétrica, denominada variação dimensional, conforme apresentado nas figuras 4.6 e 4.7. Dessas figuras observa-se que as amostras compactadas com 128, 384 e 704 MPa e sinterizadas em 1400°C (amostras A41, A43 e A47) apresentam, respectivamente, contração dimensional de 5,0; 3,0 e 1,5%, enquanto que as compactadas para os mesmos valores de pressão e sinterizadas em 1200°C (amostras A21, A23 e A27) apresentam 2,5; 1,5 e 1,0%. Porém, as amostras sinterizadas em 1000°C, não exibem contração dimensional significativa, tanto para a condição de baixa compactação (amostra A01) quanto para a condição de máxima compressão (amostra A07). Nestes casos a contração é muito pequena e não supera 0,5%, demonstrando uma baixa consolidação do titânio sinterizado nesta temperatura.

As amostras do pó **B** compactadas com 128, 384 e 704 MPa e sinterizadas em 1400°C (amostras B41, B43 e B47) apresentam contração aproximada de 3,8; 2,8 e 1,5%, e as sinterizadas na temperatura de 1200°C (amostras B21, B23 e B27) apresentam 2,0; 1,2 e 0,7%. Sendo assim, constata-se menor contração das amostras de pó **B** do que das de pó **A** compactadas com a mesma pressão e sinterizadas nas mesmas condições de temperatura. Esse fato ocorre porque, apesar de o pó **A** ser mais grosseiro, apresenta distribuição granulométrica mais ampla. Ocorre também que as partículas de pó **A** são mais porosas e, portanto, devem se deformar com mais facilidade (GERMAN, 1996). Assim, haverá uma maior quantidade de superfícies de contatos entre partículas após a compactação, facilitando a difusão e, conseqüentemente, aumentando a velocidade de contração e consolidação associadas à sinterização. Na temperatura de 1000°C observa-se contração inferior a 0,5%, de maneira similar ao que ocorre para o pó **A**.



Figura 4.6 – Variação dimensional das amostras do pó A (CTA) sinterizadas em diferentes temperaturas.

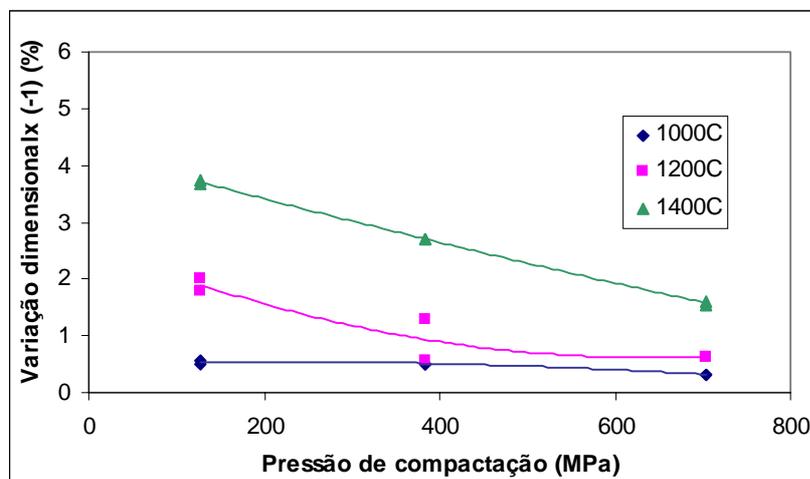


Figura 4.7 – Variação dimensional das amostras do pó B (Micron Metals) sinterizadas em diferentes temperaturas.

□ Massa específica e densificação

As curvas de massa específica para as amostras sinterizadas apresentam a mesma tendência, apesar de uma ligeira variação nos seus valores, como observado nas figuras 4.8 e 4.9. Isto ocorre devido à grande quantidade de espaços livres (poros) presentes nestas amostras (de baixa massa específica) o que facilita a contração. Valores máximos de massa específica relativa são obtidos com pressão de compactação de 704 MPa: 95% para o pó A e 92% para o pó B, sendo esses valores comparáveis com pesquisas reportadas na literatura (ANOKIN,1996; BELLINATI,1999).

Através da comparação da massa específica relativa das amostras sinterizadas com as compactadas a verde, de acordo com a equação 3.2, obtêm-se as densificações do pó A e do pó B, conforme pode ser visto nas tabelas 4.1 e 4.2. Observa-se que são atingidas densificações médias de 2.7, 6.8 e 12.3% para as amostras do pó A em temperaturas de 1000°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente, enquanto que para o pó B a densificação observada foi de 2.5, 5.1 e 11.1 %. Verifica-se, assim, que a densificação do pó A foi superior a do pó B nas três temperaturas e que os graus de densificação mais elevados foram obtidos a partir da temperatura de 1200°C.

Entretanto, o efeito da variação da temperatura sobre a densificação não é tão acentuado quanto ao efeito da pressão de compactação, conforme observado nas tabelas 4.1 e 4.2. Isto deve ao fato de que a pressão de compactação, além de produzir deformações que levam a um aumento das superfícies de contato entre partículas, aumenta as tensões nas superfícies de contato entre as partículas, induzindo um aumento de transferência de massa que acelera o processo de sinterização (GERMAN, 1996).

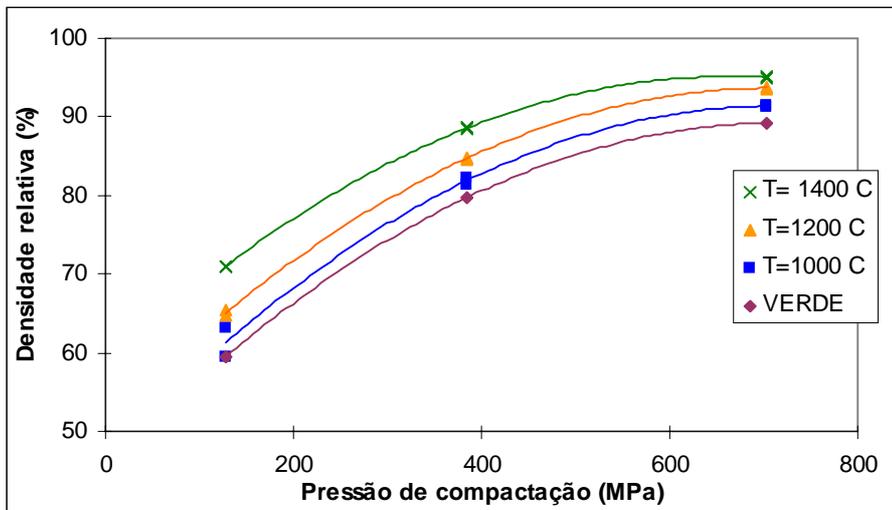


Figura 4.8 – Densidades relativas do pó A (CTA) para diferentes temperaturas de sinterização.

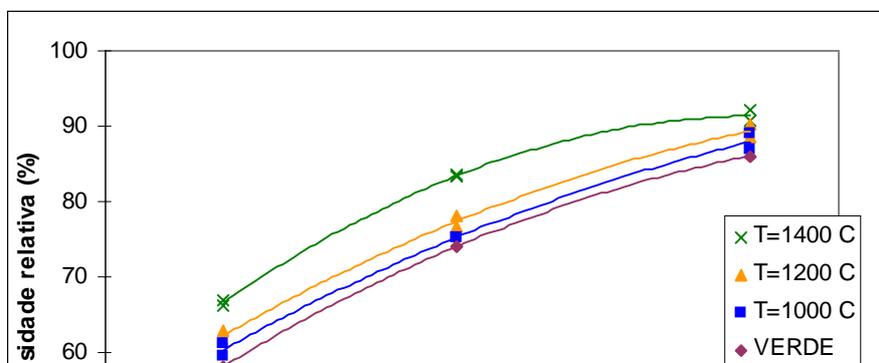


Figura 4.9 - Densidades relativas do pó B (Micron Metals) para diferentes temperaturas de sinterização.

	Pressão (MPa) 128	384	704
Temperatura (°C)			
1000	3,022	2,712	2,408
1200	9,353	6,278	4,975
1400	19,352	11,090	6,503

Tabela 4.2 – Densificação (em percentagem) do pó A (CTA) em diferentes condições de sinterização.

	Pressão (MPa) 128	384	704
Temperatura (°C)			
1000	3,899	1,634	2,191
1200	7,056	4,515	3,879
1400	14,521	12,655	6,217

Tabela 4.3 – Densificação (em percentagem) do pó B (Micron Metals) em diferentes condições de sinterização.

□ **Micrografias das amostras sinterizadas**

Quando comparadas com as amostras do pó A (figuras 4.10 e 4.11) as amostras do pó B (figuras 4.12 e 4.13) , processadas nas mesmas condições (pressão de compactação e temperatura de sinterização), apresentam maior número.

A mesma consolidação observada na condição A47 (figura 4.11 (2)) é verificada para a amostra processada na condição B47 (figura 4.13 (2)), já o pó A sinterizado na condição A01 (figura 4.10 (1)) apresenta consolidação mais acentuada do que as partículas do pó B (figura 4.12 (1)), uma vez que em A01 não existem evidências de contorno entre as partículas.

Sendo assim, nota-se que o aumento de pressão de compactação e, conseqüentemente, a diminuição da quantidade de poros na amostra a verde, favorece a difusão em uma determinada temperatura porque diminui o caminho médio necessário para que essa difusão ocorra.

A temperatura de sinterização também é um parâmetro importante na consolidação dos materiais. Isso ocorre porque a difusão é um processo termicamente ativado e o aumento da temperatura provoca o aumento do coeficiente de difusão, acelerando o processo de consolidação.

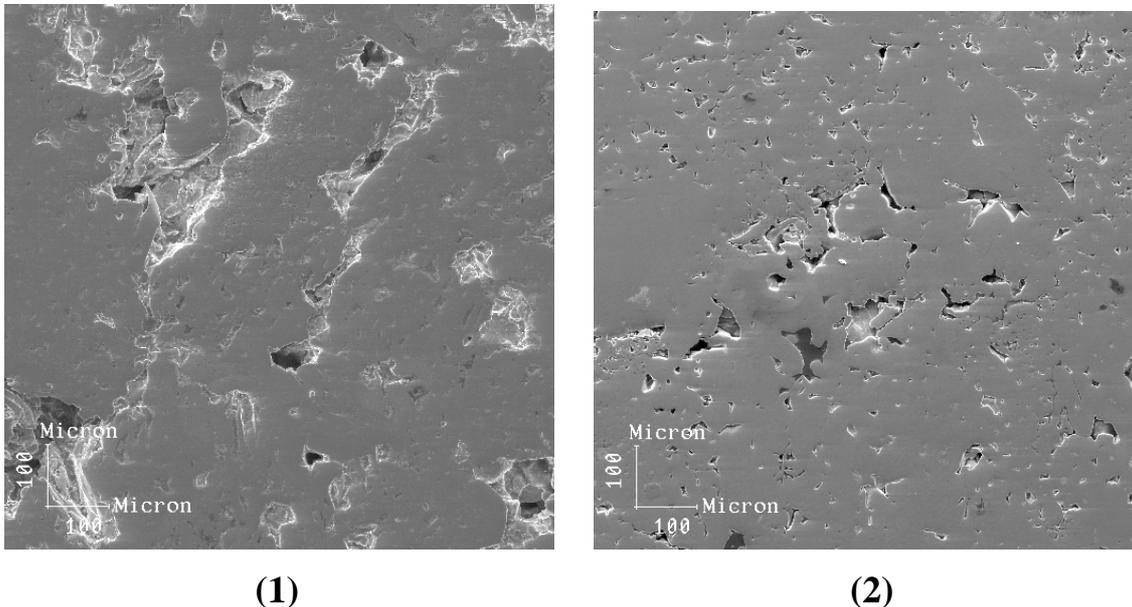
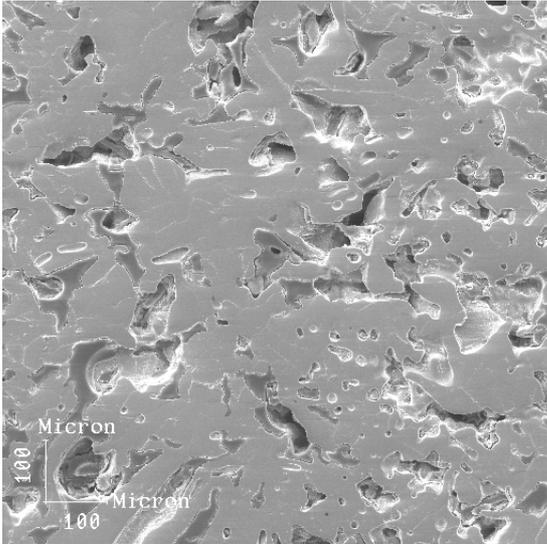
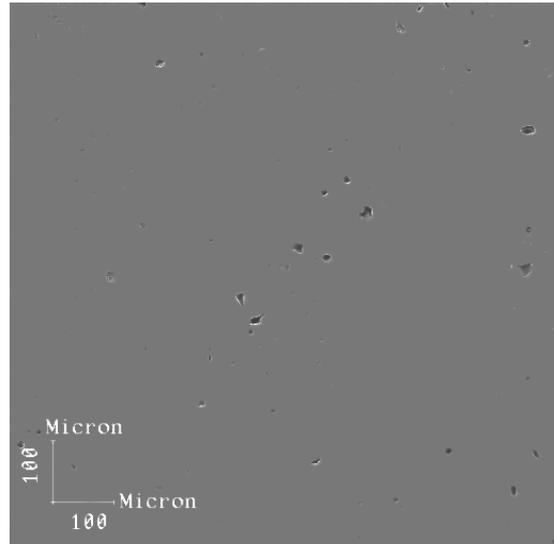


Figura 4.10 – Micrografia do titânio – Pó A (CTA) - sinterizado em 1000°C compactado em 128MPa (1) e em 704 MPa (2).

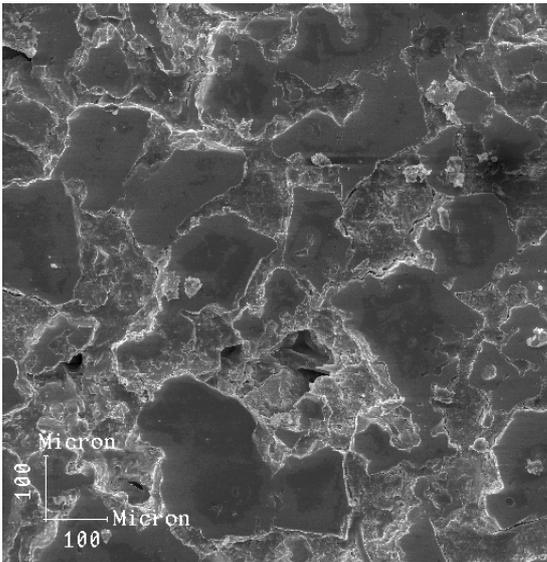


(1)

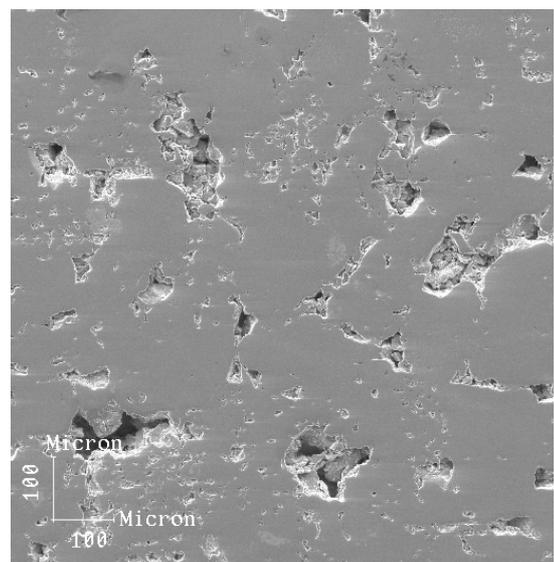


(2)

Figura 4.11 – Micrografia do titânio – Pó A (CTA) - sinterizado em 1400°C e compactado em 128MPa (1) e em 704MPa (2).



(1)



(2)

Figura 4.12– Micrografia do titânio – Pó B (Micron Metals) - sinterizado em 1000°C compactado em 128MPa (1) e em 704 MPa (2).

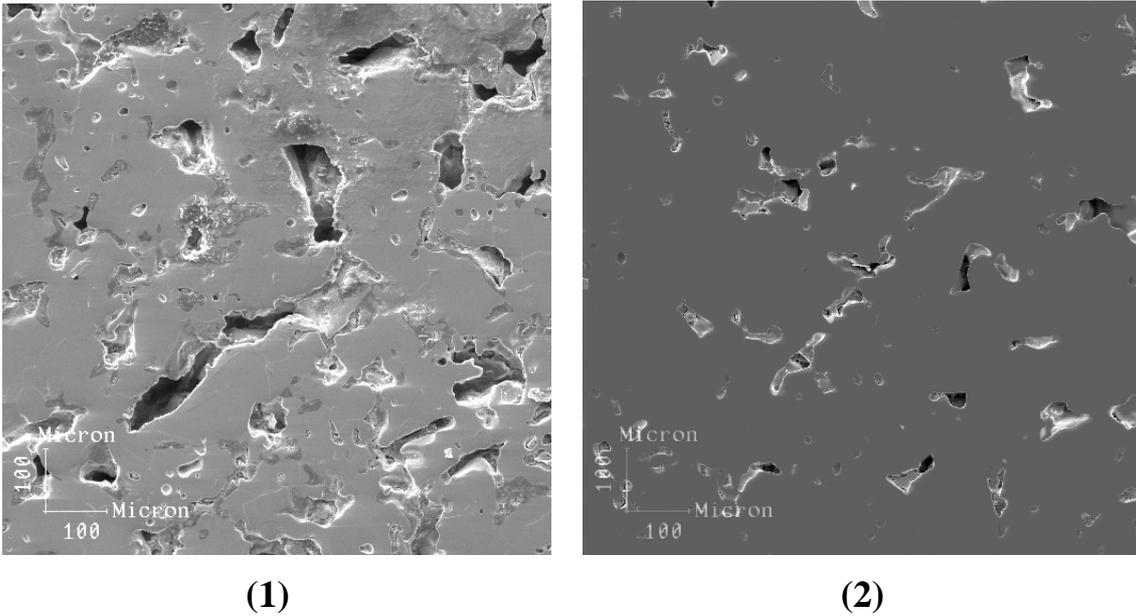


Figura 4.13– Micrografia do titânio – Pó B (Micron Metals) - sinterizado em 1400°C e compactado em 128MPa (1) e em 704MPa (2).

□ **Porosidade**

As figuras 4.14 e 4.15 ilustram amostras sinterizadas em 1000°C e prensadas em 128, 384 e 704 MPa. Nota-se que as amostras prensadas em maiores pressões apresentam porosidade reduzida em relação àquelas submetidas a pressões de 128 MPa.

Ao se comparar as figuras 4.14 e 4.15 observa-se, ainda, que as amostras possuem menos poros no seu centro do que nas regiões periféricas, em especial os campos das extremidades. Isto se deve, provavelmente, ao fato de que neste trabalho não foram usados lubrificantes durante a etapa de prensagem uniaxial (compactação) do pó. Assim, os efeitos de atrito entre as partículas de pó e as paredes da matriz podem ter reduzido a transmissão da pressão, inibindo o escoamento do pó e provocar variações de densidade através da amostra. (BOBROVÁ, 1994).

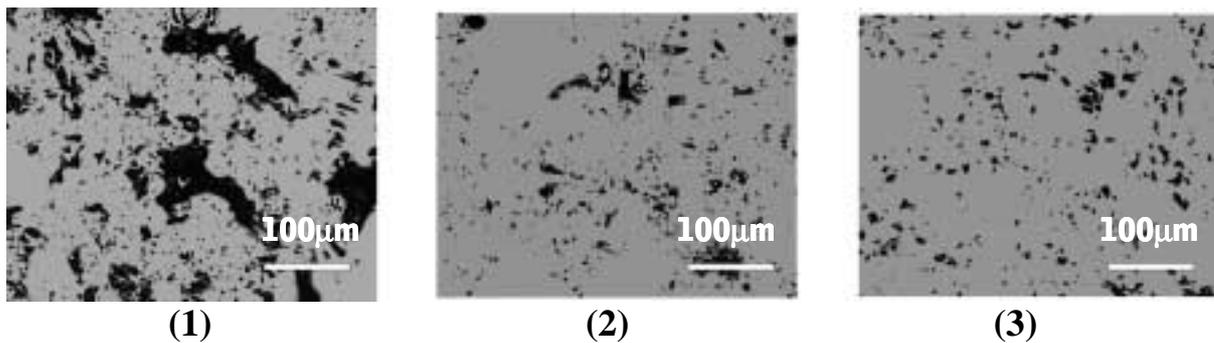


Figura 4.14 – Imagens em microscópio ótico com aumento de 200X no campo central (campo 6) da amostra A sinterizada em 1000 °C e compactadas a 128(1), 384(2) e 704(3) MPa.

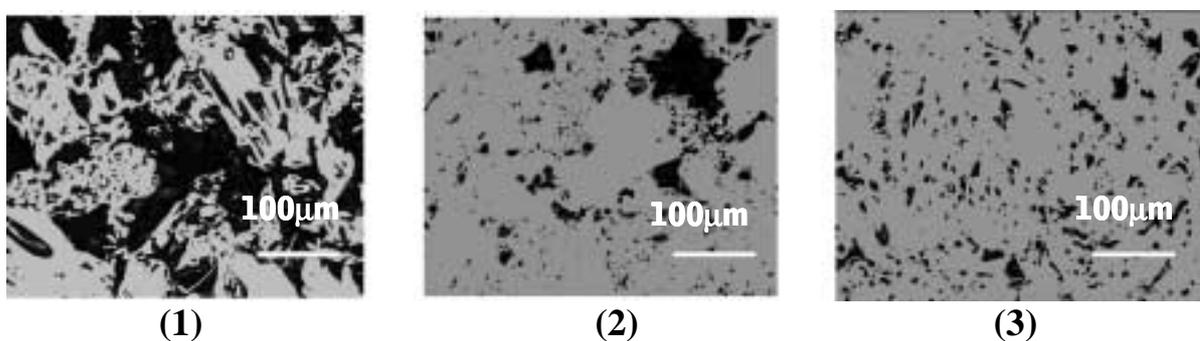


Figura 4.15 – Imagens em microscópio ótico com aumento de 200X no campo da extremidade (campo 13) da amostra A sinterizada a 1000 °C e compactadas a 128(1), 384(2) e 704(3) MPa.

A variação da porosidade média para as amostras compactadas em diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas, é confirmada pelas tabelas 4.3 e 4.4. Para as amostras sinterizadas em uma mesma temperatura, as conformadas com uma maior pressão apresentam menor porosidade média. Isto se deve ao fato de que as amostras mais deformadas possuem maior facilidade de apresentar difusão devido à energia proveniente da compressão/deformação que aceleram o processo de difusão e, conseqüentemente, promovem a redução da porosidade, além disso as amostras com maior massa específica a verde apresentam menor caminho livre para a difusão.

O aumento da temperatura de sinterização tende a diminuir a porosidade média dos corpos. Amostras com alta densidade a verde (prensadas em 704 MPa), por exemplo, apresentam porosidade média de 13,88%; 8,79% e 5,42% quando sinterizadas nas temperaturas de 1000°C, 1200°C e 1400°C, respectivamente. Sendo assim, essas condições de processamento não são ideais para a produção de implantes

osseointegráveis, que necessitam que a quantidade de poros seja da ordem de 30-40% (BOBYN, *et al.*). Porém, esses implantes podem ser utilizados como biomateriais estruturais, pois a baixa porosidade implica em uma maior resistência mecânica.

As amostras compactadas em baixas pressões exibem pequena variação de porosidade com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque as partículas dos pós estão muito afastadas e pouco deformadas nas amostras com baixa densidade a verde (compactadas em 128 MPa), assim essas amostras possuem pouca energia de deformação disponível e o aumento da temperatura não é suficiente para modificar de forma significativa o alto valor da porosidade dessas amostras.

As tabelas 4.3 e 4.4 mostram ainda que a porosidade não está distribuída de forma homogênea nas amostras sinterizadas. Em geral, existem mais poros nas extremidades (campos de número 1, 4, 13 e 16 da figura 3.5) do que no centro (campos de número 6, 7, 10 e 11 da figura 3.5). As regiões da extremidade das amostras CTA (A) e Mícron Metals (B) são cerca de 10 e 5%, respectivamente, mais porosas do que a média das porosidades e as regiões centrais 7 e 5% menos porosas.

Não há uma clara indicação que correlacione as condições de sinterização e a distribuição de poros nas amostras. Porém, observa-se que para as amostras mais densas por prensagem (prensadas em 704MPa) o aumento da temperatura de sinterização provoca um aumento da heterogeneidade de distribuição da quantidade de poros, produzindo maiores desvios em relação à média das porosidades. Como se pode verificar nas tabelas 4.3 e 4.4, as amostras sinterizadas em 1400°C apresentam porosidade mais heterogênea do que as sinterizadas em 1200°C.

Tabela 4.3 – Porosidade média, porosidade dos campos centrais e porosidade das extremidades, com seus respectivos desvios em relação à média, de amostras de pós de Titânio/CTA sinterizadas em diferentes condições de processamento.

AMOSTRA	Temperatura (C)	Pressão (MPa)	POROSID. MÉDIA	POROSID. CENTRO	DESVIO (%)	POROSID. EXTREM.	DESVIO (%)
A01	1000	128	34,919	33,508	-4,043	39,261	12,432
A03	1000	384	14,628	12,695	-13,210	18,495	26,437
A07	1000	704	13,882	13,598	-2,046	14,635	5,420
A21	1200	128	35,946	34,452	-4,158	39,468	9,799
A23	1200	384	23,613	22,886	-3,080	23,959	1,463
A27	1200	704	8,793	7,835	-10,888	8,976	2,089
A41	1400	128	33,657	31,511	-6,377	38,578	14,621
A43	1400	384	12,964	11,987	-7,538	15,287	17,918
A47	1400	704	5,425	4,698	-13,392	5,809	7,082

Tabela 4.4 – Porosidade média, porosidade dos campos centrais e porosidade das extremidades, com seus respectivos desvios em relação à média, de amostras de pós de Titânio/Mícron Metals sinterizadas em diferentes condições de processamento.

AMOSTRA	Temperatura (C)	Pressão (MPa)	POROSID. MÉDIA	POROSID. CENTRO	DESVIO (%)	POROSID. EXTREM.	DESVIO (%)
B01	1000	128	57,060	55,665	-2,445	57,351	0,510
B03	1000	384	28,209	25,035	-11,251	30,282	7,349
B07	1000	704	17,276	17,272	-0,022	17,346	0,405
B21	1200	128	51,617	50,632	-1,909	53,246	3,155
B23	1200	384	26,458	26,719	0,985	27,089	2,381
B27	1200	704	7,371	7,409	0,523	7,879	6,893
B41	1400	128	40,490	39,534	-2,363	41,505	2,505
B43	1400	384	17,296	15,633	-9,614	19,211	11,075
B47	1400	704	11,167	9,067	-18,806	12,301	10,154

□ **Morfologia dos poros e grau de arredondamento**

O grau de sinterização de uma amostra pode ser indicado pela forma de seus poros, visto que, segundo o modelo de sinterização, a tendência é obter-se poros arredondados e não-conectados à medida que os estágios finais da sinterização são atingidos (GERMAN, 1996). Desta forma, através do grau de arredondamento dos poros, pode-se estimar em que nível de sinterização encontra-se uma amostra submetida a determinadas condições de processamento.

As amostras de titânio de pó **A** (CTA) e **B** (Micron Metals) que apresentam baixa densidade a verde, apresentam poros interconectados com forma achatada e mesmo quando sinterizadas em altas temperaturas (1400°C), conforme pode se visto nas figuras 4.16 e 4.17. Por outro lado, as amostras densas quando são sinterizadas na mesma temperatura (1400°C) apresentam poros de forma arredondada e não conectados, conforme mostra as figuras 4.18. Tendo em vista que poros mais redondos e independentes indicam avanço nos estágios de sinterização, confirma-se que a densidade a verde do corpo é um fator importante na sinterização dos pós de titânio, já que para um mesmo ciclo de sinterização observam-se amostras de diferentes densidades em diferentes estágios de sinterização.

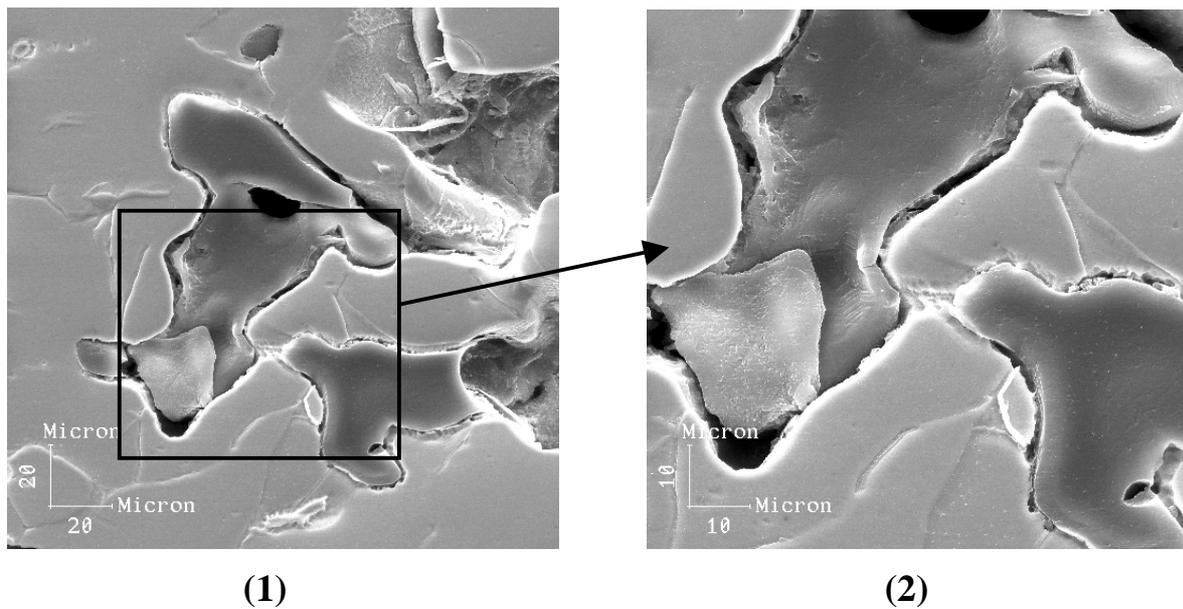


Figura 4.16 – Morfologia dos poros das amostras do pó A (CTA) de titânio compactadas em 128MPa e sinterizadas em 1400°C. (1) Aumento 500X. (2) Aumento de 1000X. Observa-se a forma achatada dos poros e a interconectividade remanescente destes.

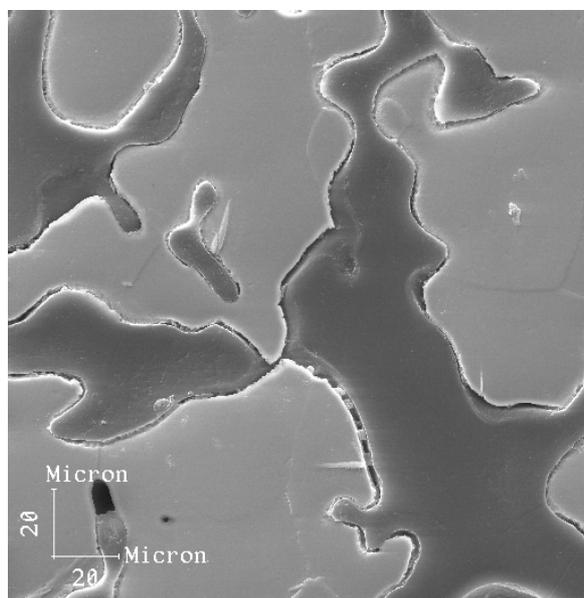


Figura 4.17 – Morfologia dos poros das amostras do pó B (Micron Metals) de titânio compactadas em 128MPa e sinterizadas em 1400°C. Aumento 500X. Observa-se a forma achatada dos poros e a interconectividade remanescente destes.

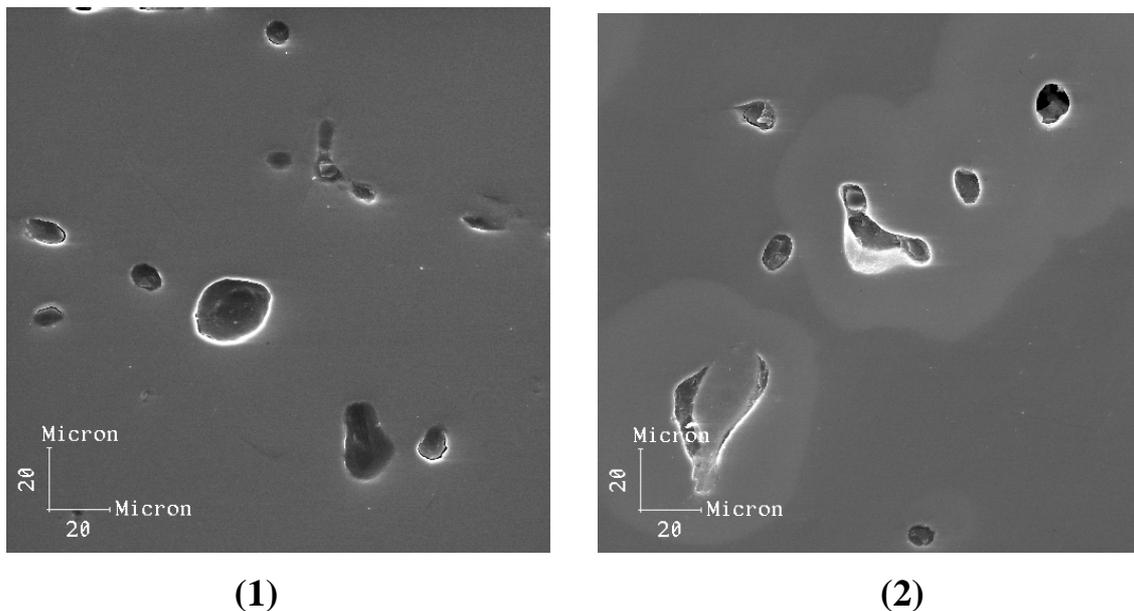


Figura 4.18 – Morfologia dos poros das amostras do pó A (CTA) (1) e do pó B (Micron Metals) (2) de titânio compactadas em 704MPa e sinterizadas em 1400°C. Aumento 500X. Observa-se a forma arredondada dos poros e a não conectividade destes.

Os gráficos das figuras 4.19 e 4.20 mostram a variação do grau de arredondamento das amostras de titânio em função da pressão de compactação e da temperatura de sinterização. Observa-se que o aumento destes parâmetros provoca o arredondamento dos poros.

As amostras mais densas (compactadas em 704MPa) apresentam grande variação na forma dos poros, enquanto as amostras menos densas apresentam poros menos arredondados e menores variações de forma com a temperatura.

As amostras do pó B prensadas em 128MPa não apresentam variação de forma com o aumento da temperatura. Nas amostras densificadas sob pressão de 384MPa apenas aquelas sinterizadas a 1400°C apresentam poros mais arredondados. Isto mostra que o pó B apresenta menor grau de sinterização do que o pó A para amostras processadas sob as mesmas condições.

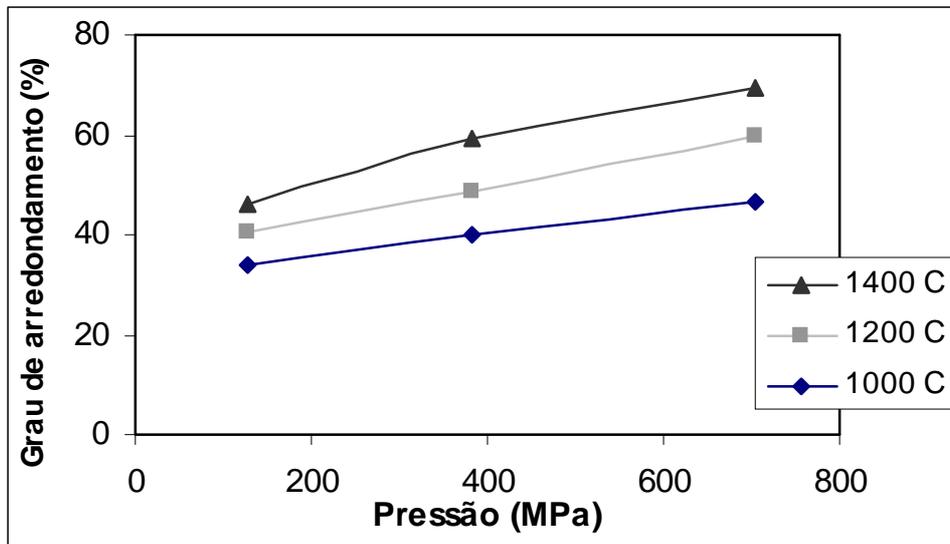


Figura 4.19 – Grau de arredondamento dos poros das amostras do pó A (CTA) sinterizadas em diferentes temperaturas e compactadas em diferentes pressões.

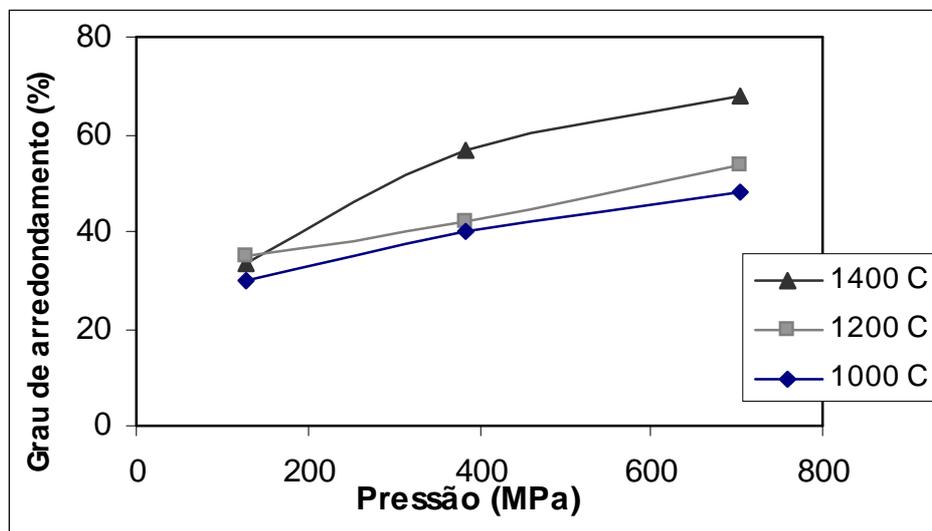


Figura 4.20 – Grau de arredondamento dos poros das amostras do pó B (Micron Metals) sinterizadas em diferentes temperaturas e compactadas em diferentes pressões.

□ Tamanho dos poros

As tabelas 4.5 e 4.6 apresentam os valores de tamanho de poro médio e máximo das amostras de titânio sinterizadas. Pode-se observar que o aumento da temperatura, além de promover a diminuição do número e do volume de poros (porosidade), como visto anteriormente, também causa a diminuição do tamanho destes poros. As amostras mais densas exibem menores tamanhos de poros, o que confirma novamente a hipótese de que a sinterização é facilitada pela proximidade das partículas e pela energia adicional proveniente da prensagem.

Observa-se (tabelas 4.5 e 4.6) que as amostras de menor massa específica (compactadas em 128MPa), tanto do pó **A** (CTA) quanto do pó **B** (Micron Metals), apresentam tamanho médio de poro da ordem de 80 μ m e 100 μ m, respectivamente. Além disso, seus poros podem atingir a magnitude de 196 μ m e 310 μ m. Portanto, de acordo com os estudos de BOBYN (1980), possuem o tamanho de poro adequado à osseointegração.

As amostras mais densas do pó **B** apresentam tamanho de poro da ordem de 45 μ m e as do pó **A** apresentam tamanho da ordem de 10 μ m e, por isso, a condição de processamento utilizada (pressão de compactação: 704MPa e temperatura de sinterização: 1400^oC) não é indicada para a fabricação de peças de titânio para o uso como biomaterial osseointegrável.

Tabela 4.5– Tamanho médio e máximo dos poros das amostras do pó A (titânio/CTA) compactadas em diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Temperatura (C)	Pressão (MPa)	Tamanho médio do poro (μ m)		Tamanho máximo do poro (μ m)	
			X _M	X _m	X _M	X _m
A01	1000	128	91,64	56,05	196,74	106,81
A03	1000	384	57,43	29,52	135,01	59,97
A07	1000	704	50,59	21,45	88,05	36,45
A21	1200	128	67,63	33,69	151,91	102,73
A23	1200	384	42,17	21,49	66,10	39,39
A27	1200	704	51,05	30,55	58,64	32,59
A41	1400	128	60,54	29,07	137,67	71,77
A43	1400	384	49,66	20,64	61,42	28,13
A47	1400	704	10,44	3,97	27,18	18,13

X_M: largura da diagonal mais extensa.

X_m: largura da diagonal menos extensa.

Tabela 4.6 – Tamanho médio e máximo dos poros das amostras do pó B (titânio/Micron Metals) compactadas em diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas.

AMOSTRA	Temperatura (C)	Pressão (MPa)	Tamanho médio do poro (μm)		Tamanho máximo do poro (μm)	
			X_M	X_m	X_M	X_m
B01	1000	128	113,05	73,28	309,66	192,06
B03	1000	384	74,49	42,29	144,98	100,68
B07	1000	704	47,44	24,11	67,59	40,88
B21	1200	128	104,26	45,70	265,68	129,87
B23	1200	384	86,68	35,38	184,92	87,26
B27	1200	704	47,79	27,12	81,00	39,05
B41	1400	128	90,65	42,97	271,97	103,03
B43	1400	384	49,58	23,38	70,35	37,52
B47	1400	704	45,33	27,09	63,59	46,92

X_M : largura da diagonal mais extensa.

X_m : largura da diagonal menos extensa.

□ **Tamanho dos grãos**

O tamanho de grão das amostras de titânio sofre aumento com o aumento da temperatura de sinterização, conforme descrito na literatura (GERMAN, 1996). Isto ocorre porque grãos menores são englobados por grãos maiores quando há disponibilidade de energia para o processo.

Além da temperatura, a variável pressão de compactação também apresenta grande influência sobre o tamanho final dos grãos das amostras. Verifica-se nos gráficos das figuras 4.21 e 4.22 que para uma mesma temperatura de sinterização as amostras mais densas exibem maior tamanho grão do que as menos densas. Pode-se observar este maior tamanho de grãos nas amostras prensadas a verde a 700MPa em comparação com aquelas prensadas a 400MPa, demonstrando a indiscutível importância da energia de deformação (incluída no sistema pela compressão) no crescimento dos grãos.

Apesar da baixa energia de deformação presente nas amostras de menor densidade (prensadas a 127MPa), estas apresentam tamanho de grão bastante inferior do que as amostras mais densas. Uma possível explicação para este fato poderia estar relacionada com a grande quantidade de poros que estas amostras possuem. As amostras com porosidade na faixa de 40-50% exibem um aspecto de “ilhas densas” cercadas por

espaços vazios, como pode ser observado nas figuras 4.23, esta “arrumação” poderá impedir que o crescimento de grãos se processe de forma contínua. Ou seja, a porosidade pode ancorar o movimento dos contornos impedindo o crescimento do grão.

Nas figuras 4.24 e 4.25 pode-se observar que, para mesmas condições de processamento, as amostras do pó B (Micron Metals) sempre apresentam maior tamanho de grãos.

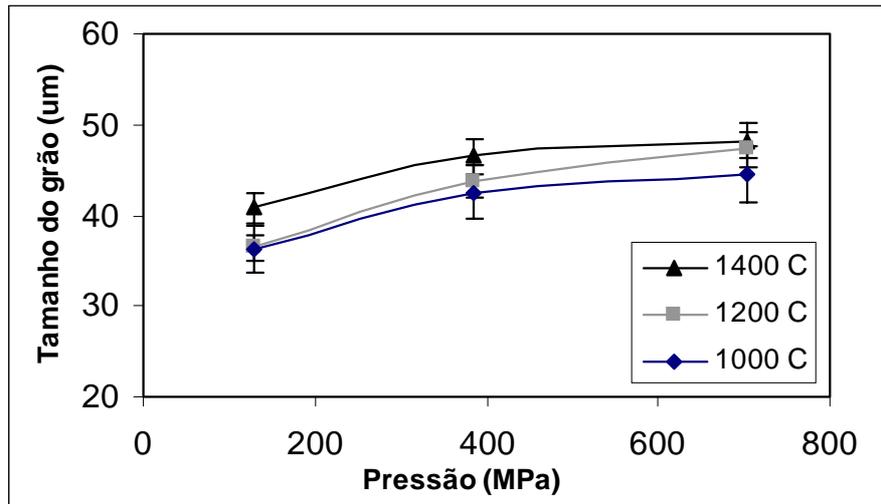


Figura 4.21 – Tamanho de grão das amostras do pó A (CTA) prensadas a diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas.

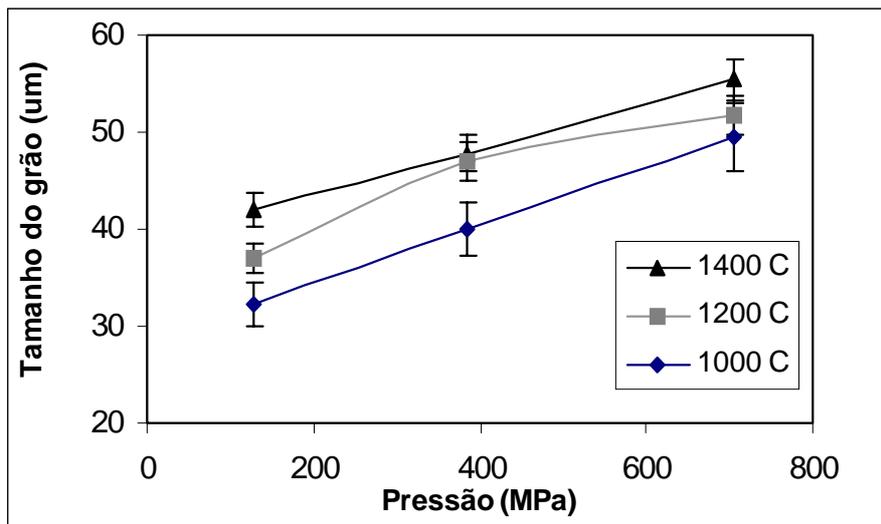
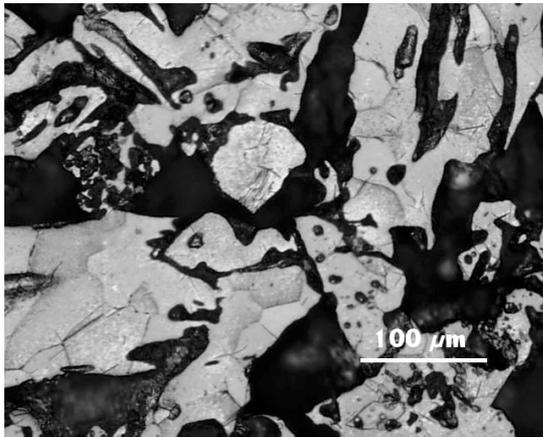
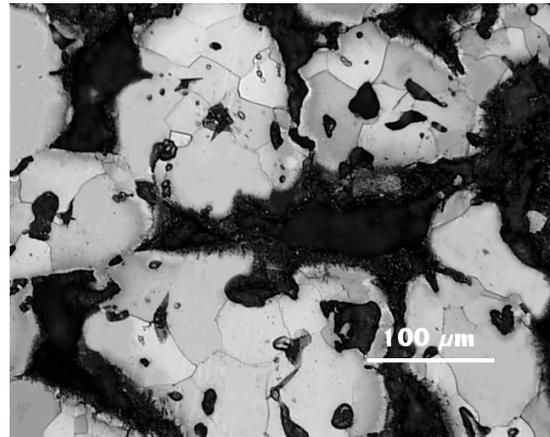


Figura 4.22 – Tamanho de grão das amostras do pó B (Micron Metals) prensadas a diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas.

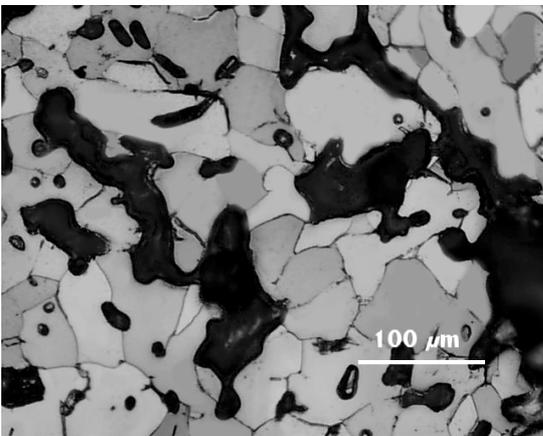


(1)

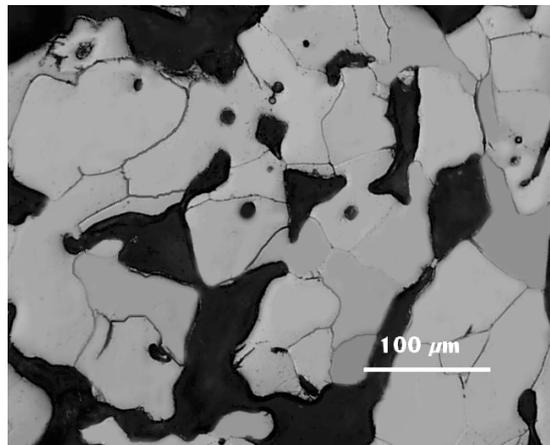


(2)

Figura 4.23 – Micrografias após ataque do titânio A (CTA) (1) e do titânio B (Micron Metals) (2) compactados a 127 MPa e sinterizados a 1000°C.

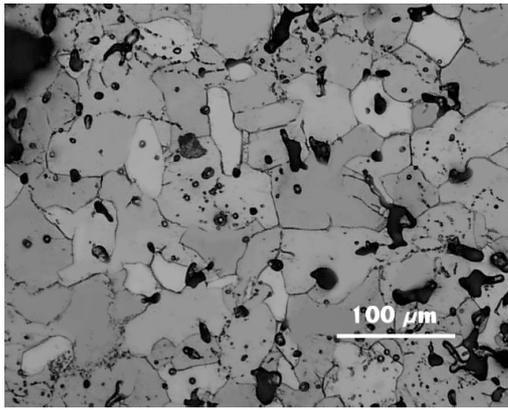


(1)

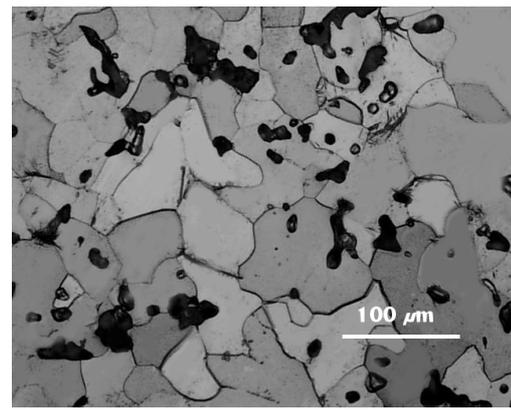


(2)

Figura 4.24 – Micrografias após ataque do titânio A (CTA) (1) e do titânio B (Micron Metals) (2) compactados a 127 MPa e sinterizados a 1400°C.



(1)



(2)

Figura 4.25 – Micrografias após ataque do titânio A (CTA) (1) e do titânio B (Micron Metals) (2) compactados a 704 MPa e sinterizados a 1200°C.

□ Dureza aparente

Observando figura 4.26 e as tabelas 4.7 e 4.8, pode-se constatar que a dureza das amostras de pó A (CTA) e do pó B (Micron Metals) aumentam quando a temperatura de sinterização é elevada de 1000 para 1200°C.

Amostras mais densas, ou seja, menos porosas, exibem maior dureza. Entretanto, as amostras sinterizadas em 1400°C, que apresentam uma menor quantidade de poros, apresentam dureza reduzida em relação àquelas sinterizadas em 1200°C. Isto ocorre porque durante a sinterização, os fenômenos responsáveis pela consolidação do material: crescimento de partículas cristalinas e diminuição da porosidade ocorrem simultaneamente (GERMAN, 1996). Ou seja, a energia de sinterização promove tanto a contração das partículas como o crescimento de grãos.

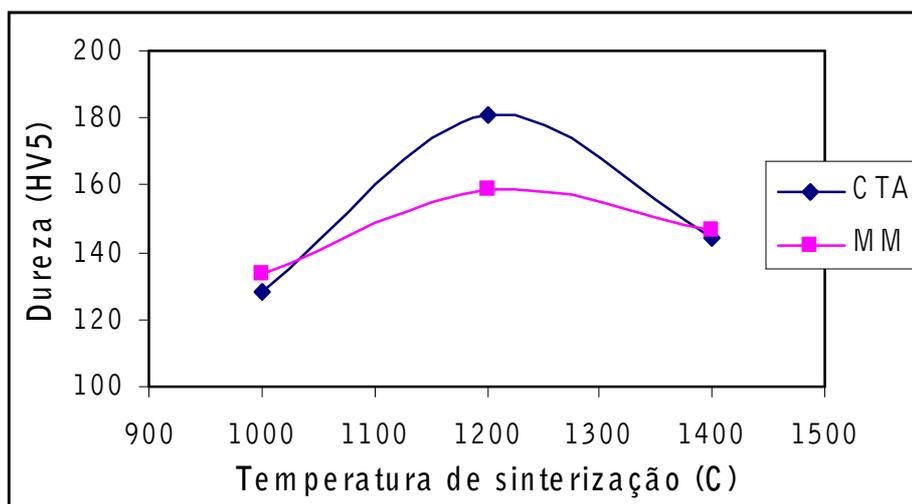


Figura 4.26 – Dureza aparente (HV5) das de Titânio CTA (A) e Micron Metals (B) amostras compactadas com 704MPa.

Em temperaturas elevadas, a sinterização é mais rápida, pois há mais energia disponível para ocorrência da difusão, e assim, a contração e diminuição dos poros também ocorrem mais rapidamente. Portanto, com a evolução da sinterização a quantidade de poros diminuiu, a contração é reduzida e, desta forma, o crescimento dos grãos começa a se tornar significativo no resultado final da dureza. Em outras palavras, a contração torna-se mais difícil à medida que a porosidade (quantidade de espaços “livres” disponíveis) diminui.

Desta forma, observa-se um maior aumento do tamanho de grãos quando a amostra é submetida a altas temperaturas, pois haverá energia suficiente para o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, observa-se uma diminuição de sua dureza.

Observa-se ainda, nas tabelas 4.7 e 4.8, que para as amostras mais densas (compactadas com 704MPa) ocorre uma variação mais evidente nos valores da dureza. Isto se deve ao fato de que essas amostras foram compactadas com maior pressão e, como esta pressão fornece uma parcela de energia disponível para a sinterização (devido às deformações locais), ocorrerá tanto contração/diminuição da porosidade quanto crescimento de grãos e a conseqüente diminuição da dureza.

O crescimento dos grãos também ocorre entre 1000 e 1200°C, porém nessas temperaturas a sinterização é mais lenta, e no estágio inicial, a diminuição da porosidade é mais significativa para o aumento da dureza e o crescimento dos grãos tem pouca influência nesta propriedade.

Tabela 4.7 – Dureza aparente (HV5) das amostras de titânio do pó A (CTA).

Temperatura (°C)	1000	1200	1400
Pressão (MPa)			
128	X	X	82,63
384	X	130,43	120,29
704	128,5	180,83	144,00

X: Amostras cuja dureza não pode ser medida devido às limitações do equipamento.

Tabela 4.8 – Dureza aparente (HV5) das amostras de titânio do pó B (Micron Metals).

Temperatura (°C)	1000	1200	1400
Pressão (MPa)			
128	X	65,37	58,97
384	X	135,67	133,70
704	133,87	159,00	146,33

X: Amostras cuja dureza não pode ser medida devido às limitações do equipamento.

V. CONCLUSÕES

Após a elaboração do presente trabalho, conclui-se que :

- 1- Tanto as características iniciais do pó, quanto os parâmetros de processamento (pressão de compactação a frio e temperatura de sinterização) exercem grande influência na microestrutura do titânio sinterizado.
- 2- As amostras produzidas a partir de pós mais porosos e com distribuição granulométrica mais ampla apresentam maior facilidade de compactação, maior densificação e maior consolidação após a sinterização.
- 3- A pressão de compactação a verde é o parâmetro de processamento mais importante na densificação das amostras. Amostras a verde com 90% da massa específica teórica, compactadas em 704MPa, apresentam porosidade média na faixa de 11 a 5% quando sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1400°C, enquanto as amostras de baixa massa específica (50% da teórica), compactadas em 127MPa, apresentam porosidade média na faixa de 52 a 33%. Além disso, as amostras de baixa massa específica apresentam poros mais interconectados e menos arredondados do que as amostras densas, após a sinterização. Conclui-se, portanto, que quanto menor for a distância entre as partículas do pó e quanto maior for a energia de deformação introduzida no sistema pela compactação, mais rápido será o processo de sinterização.
- 4- O aumento da temperatura , induz à difusão e aumenta a taxa de transferência de massa entre partículas, contribuindo para o aumento na taxa de sinterização. Assim, o ciclo térmico de 1400°C apresenta maior eficiência na consolidação do material do que os ciclos de 1200°C e 1000°C, sendo eficiente inclusive na consolidação de amostras de baixa massa específica a verde (50% da densidade teórica).

- 5- Nos ciclos térmicos de 1200°C e 1400 °C as amostras sinterizadas apresentam tamanho de poros na faixa de 10 a 100µm. As amostras do ciclo de 1000°C, pouco consolidadas, apresentam tamanho de poros de 100µm até 310µm.
- 6- As amostras do ciclo térmico de 1400°C apresentam um ligeiro aumento no tamanho de grão e redução da dureza aparente em relação às amostras do ciclo de 1200 °C.
- 7- Através do processo de Metalurgia do Pó do titânio é possível obter corpos porosos sinterizados altamente densos (92-95% da massa específica teórica), com tamanho de poros em torno de 10 µm , que poderiam ser utilizados como biomateriais estruturais.
- 8- Da mesma forma, também é possível obter corpos altamente porosos (50-35% da massa específica teórica) com tamanho de poros em torno de 100 µm. Esses valores são considerados ideais em implantes em que a osseointegração é desejada (BOBYN *et al*, 1980).

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSEN, P.J., ALBER, N.E., THELLMANN, E.L., 1980, "P/M titanium reduces aerospace component costs", *Precision Metal*, n. 104, pp. 39-41.
- ANOKHIN, V.M., IVASISHIN, O.M., PETRUNKO, A.N., 1998, "Structure and properties of sintered titanium alloyed with aluminium, molybdenum and oxygen", *Materials Science and Engineering*, A 243, pp. 269-272.
- BACHE, M.R., EVANS, W.R., McELHONE, M., 1997, "The effects of environmental and internal oxygen on fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V", *Materials Science and Engineering*, A234-236, pp. 918-922.
- BELLINATI, C. E., 1999, *Obtenção de Ti e Suas Ligas por Metalurgia do Pó*, Tese de MSc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil.
- BLANCHARD, C. R., 1995, "Biomaterials: Body parts of the future", *Technology Today*, Fall 1995, Southwest Research Institute.
- BOBROVÁ., E., 1994, "Production and Properties of Titanium Powders Using HDH-Method", *Powder Metallurgy*, pp. 379-382.
- BOBYN, J.D., PILLIAR, R.M., CAMERON, H.U. et al., 1980, "The Optimum Pore Size for Fixation of Porous-Surfaced Metal Implants by the Ingrowth of Bone", *Clinical Orthopaedics and Related Research*, n. 150 (Jul/Aug), pp. 263-270.
- BRÈME, J., 1989, "Titanium and titanium alloys, biomaterials of preference", *Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie*, Oct., pp. 625-637.
- CALLISTER, W. D., 2000, *Materials Science and Engineering – An Introduction*, ed. 15, New York, John Wiley & Sons, INC, pp. 92-107.
- CASTELLANI, R., RENGGLI, H., JANSEN, J., 1999, "Response of rat bone cells to differently roughened titanium discs", *Clin Oral Implants Res.*, Oct., 10(5), pp. 369-378.

- CHIAVERINI, V., 1992, “Metalurgia do Pó – Estado da Arte”, *Metalúrgica - ABM*, v. 48, n. 402 (Fev.), pp. 9-21.
- DONACHIE Jr., M. J., 1989, *Titanium - A Technological Guide*, ed.2, ASM International, pp. 1-36.
- FRIEDMAN, G. I., 1970, “Titanium Powder Metallurgy”, *International Journal of Powder Metallurgy*, 6 (2) ,pp. 43-55.
- FRIEDMAN, G., 1975, “The Powder Metallurgy of High-Strength Ti Alloys”, *Metal Progress*, pp. 81-84.
- FROES, F.H., EYLON,D., 1985, “Powder Metallurgy of Titanium Alloys – A Review”, *Powder Metallurgy International*, v. 17, n. 4, pp. 163-238.
- GERARD, D.A., KOSS, D.A., 1991, “The influence of porosity on short fatigue crack growth at large strain amplitudes”, *Int J Fatigue*, v. 13, n. 4 (Jul.), pp. 345-352.
- GERMAN, R. M., 1996, *Sintering Theory and Practice*, New York, John Wiley & Sons, INC.
- GERMAN, R.M., 1989, *Powder Metallurgy Science*, ed. 2, Ed. MPIF.
- GLOBAL LAB IMAGE, 1994, *Imaging Processing and Analysis Software*, versão 3.0, Data Translation, USA.
- GOMES, U.U., 1995, *Tecnologia dos Pó: Fundamentos e Aplicações*, Rio Grande do Norte, Ed.UFRN - editora Universitária.
- HANSON, A.D., RUNKLE, J.C., WIDMER, R., HEBEISSEN, J.C., 1990, “Titanium Near Net Shapes from Elemental Powder Blends”, *The International Journal Of Powder Metallurgy*, v. 26, n. 2, pp. 157-164.

IMAGE PRO PLUS, Imaging Processing Software, Media Cybernetics, USA.

JOHANSSON. C., 1998, “A quantitative comparison of machined commercially pure titanium and titanium- aluminum-vanadium implants in rabbit bone”, *Int J. Oral Maxillofac Implants*, (May/Jun.), 13 (3), pp. 315-321.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., 1976, *Introduction to ceramics*, New York, John Wiley&Sons.

MANSO, M.C., PAULA, F.B. de, 2001, “Os benefícios do implante dentário”, *Jornal OGLOBO*, 8 de abril, pp. 5.

METALS HANDBOOK, 1993, ed. 5, v.7, ASM.

MITCHELL, A., 1998, “Melting, casting and forging problems in titanium alloys”, *Materials Science & Engineering*, A243, pp. 257-262.

MIURA.I., 1985, “Artificial Bone Made of Porous Titanium”, *New Materials Developed in Japan*, Toray Research Center, v. 2., pp. 351-353.

MOXSON, V.S., SENKOV, O.N., FROES F.H., 1998, “Production and Applications of Low Cost Titanium Powder Products”, *The International Journal of Powder Metallurgy*, n. 5, pp. 45-53.

PETERS, D. M., 1998, “Fundição emprega métodos especiais no trabalho com o titânio”, *Fundição e Serviços*, Mai., pp.53-59.

PETZOW, G., 1978, *Metallographic Etching* (versão traduzida), ASM, pp.85-88

SCHENK, R.K.,BUSER, D., 1998, “Osseointegration: a reality”, In: *Implant dentrist*, v. 17, *Periodontology2000*, Munksgaard, pp. 22-35.

- STEINMANN, S.G., 1998, "Titanium – the material of choice?", In: *Implant dentrist*, v. 17, *Periodontology2000*, Munksgaard, pp. 7-21.
- SUTHERLAND, D.S., FORSHAW, G.C., ALLEN, I.T., et al, 1993, "Surface analysis of titanium implants", *Biomaterials*, v. 14, n. 12, pp. 893-899.
- VERNEY, J.C.K, SCHAEFFER, L., 1996, "Titânio para utilização como material biocompatível pelo processo de metalurgia do pó", *Logos*, Canoas, v. 8, n. 4 (Dez), pp. 71-79.
- WANG, K., 1996, "The use of titanium for medical applications in the USA", *Materials Science and Engineering* , A(213), pp.134-137.
- WILLIAMS, D.F., 1981, "Introduction", In: *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, cap. 1, Boca Raton, CRC Press.

VI. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- 1- Utilizar outro tipo de compactação a frio como , por exemplo, a compactação isostática, a fim de obter peças com distribuição mais homogênea dos poros.
- 2- Analisar, através de ensaios de tração e fadiga, outras propriedades mecânicas das amostras.
- 3- Analisar a corrosão das peças porosas de titânio em fluido semelhante ao corpóreo.
- 4- Analisar a biocompatibilidade e a osseointegração de amostras de titânio comercialmente puro processadas por metalurgia do pó.
- 5- Relacionar tamanho de poros e homogeneidade de distribuição destes com a tendência à osseointegração (ou fixação óssea).