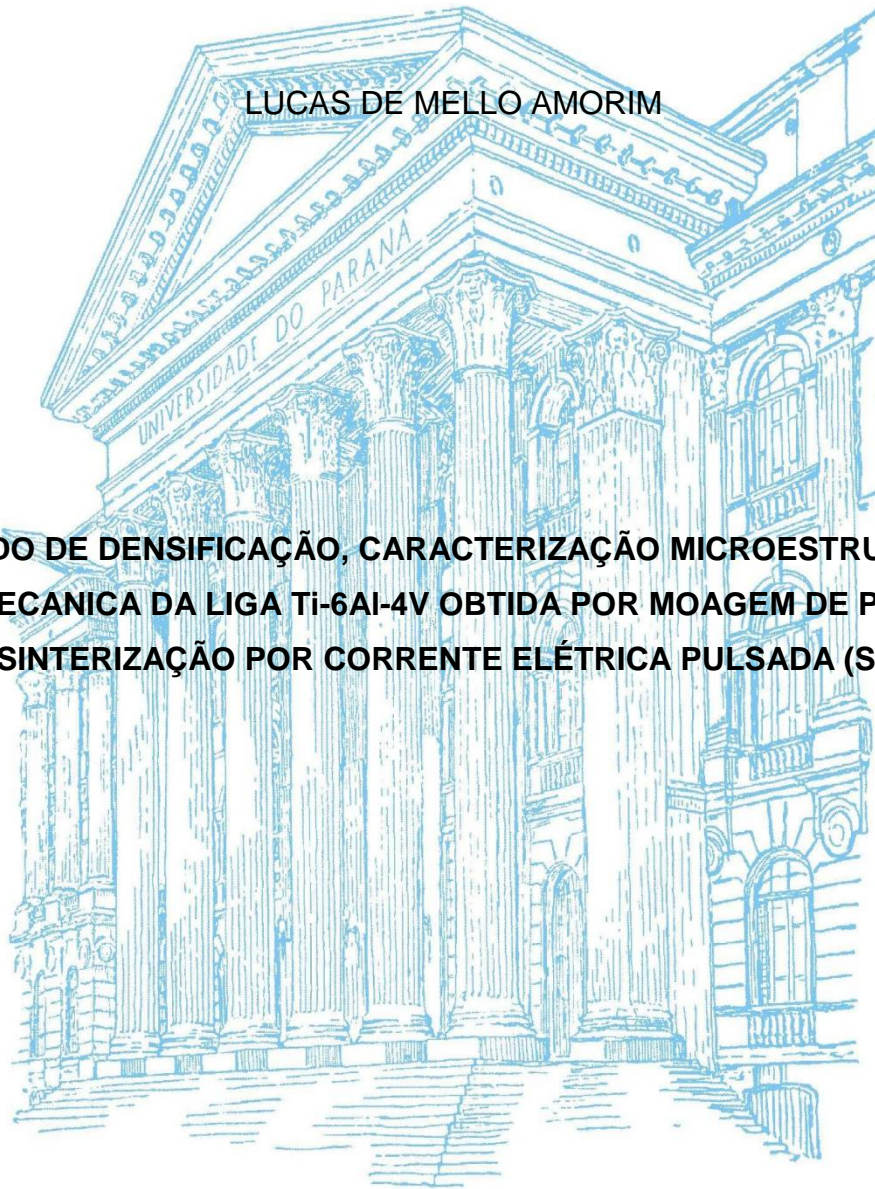


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS DE MELLO AMORIM

**ESTUDO DE DENSIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
MECÂNICA DA LIGA Ti-6Al-4V OBTIDA POR MOAGEM DE PÓS E  
SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA (SPS)**



CURITIBA

2016

LUCAS DE MELLO AMORIM

**ESTUDO DE DENSIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E  
MECANICA DA LIGA Ti-6Al-4V OBTIDA POR MOAGEM DE PÓS E  
SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA (SPS)**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia E. B. Marino

Co-orientador: Dr. Nério Vicente Júnior

CURITIBA

2016

Amorim, Lucas de Mello

Estudo de densificação, caracterização microestrutural e mecânica da liga Ti-6Al-4V obtida por moagem de pós e sinterização por corrente elétrica pulsada (SPS) / Lucas de Mello Amorim. – Curitiba, 2016.

119 f. : il.; tabs..

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientadora: Cláudia E. B. Marinho

Coorientador: Nério Vicente Júnior

Bibliografia: p.103-109

1. Ligas de titânio. 2. Titânio – Propriedades mecânicas. 3. Próteses de tecidos integrados. I. Marinho, Cláudia E. B. II. Vicente Júnior, Néri. III. Título.

CDD 660.6




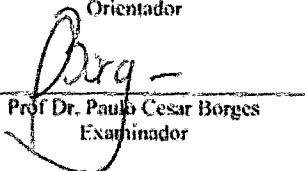
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
Setor de Tecnologia

### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO


Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro de 2016, Sala PGMec 01- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D'Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima décima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Paulo Cesar Borges (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato LUCAS DE MELLO AMORIM a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **"ESTUDO DE DENSIFICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA Ti6Al4V OBTIDA POR MOAGEM MECÂNICA DE PÓS E SINTERIZAÇÃO POR CORRENTE ELÉTRICA PULSADA (SPS)."** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Nêrio Vicente Junior. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APRÓVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 25 de fevereiro de 2016.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cláudia Eliana B. Marino  
Orientador

  
Prof. Dr. Paulo Cesar Borges  
Examinador

  
Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
Examinador

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Sofia C. M. D'Oliveira  
Coordenadora do PIPE

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao Grande Engenheiro do Universo, por me presentear com uma vida saudável, tranquila e feliz.

Aos meus pais, Carlos Alberto de Amorim e Maria Cristina de Mello Amorim, por todos os ensinamentos, amor e extrema dedicação.

À toda minha família, por todas as orações, carinho e incentivo, em especial minha querida tia Stella Maris e minha amada avó Catarina de Camargo.

Aos meus amigos e irmãos de alma Matero, Minnei, Sérgio, Vaz, Guilherme, Leopoldo, Tomasetti, Victor, Jarbera, Karla, Camilo, Julia e Armando por sempre estarem comigo tanto nos momentos bons quanto nos ruins, sempre me enviando energias positivas.

À Enterprises, à Universidade Federal do Paraná e ao Instituto Senai de Inovação e Tecnologia em Eletroquímica, por todo o apoio financeiro, científico e laboratorial.

Ao meu tio, Áureo Bahls Júnior, por toda ajuda, apoio e compreensão.

Aos colegas do grupo de Biomateriais e do Instituto Senai de Inovação, Karla Reyes, Kayam Hamdar, Mariana Rossi, Fabiano Thomazi, Débora Leal, Bruno, Ricardo Namur, Sandra, Walmir e João Pedro, que de alguma forma contribuíram para essa pesquisa.

Aos professores(as) Neide Kuromoto, Carlos Mauricio Lepiensi, Ney Mattoso, Paulo Borges e Rodrigo Perito, por toda experiência científica transmitida.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Cláudia Marino, pela orientação, dedicação, discussões e conselhos ao longo de todo o mestrado.

Ao meu amigo e co-orientador Nério Vicente Júnior, por toda transmissão de conhecimento científico, profissional e pessoal. Aqui deixo uma pequena homenagem a uma pessoa, na qual hoje me espelho e me inspiro. Nério, você é um cara iluminado, espero um dia poder retribuir tudo o que você fez por mim. Obrigado de coração.

## RESUMO

A liga de Titânio Ti-6Al-4V é um material muito utilizado em aplicações biomédicas devido à excelente resistência à corrosão, elevada relação resistência mecânica-peso e excelente biocompatibilidade. Nos últimos anos, pesquisas têm mostrado grande avanço no aumento tanto da resistência mecânica quanto da ductilidade do material, através da obtenção de uma microestrutura harmônica. Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma microestrutura harmônica da liga Ti-6Al-4V produzida pela moagem mecânica e SPS de pós pré-ligados e atomizados à gás de Ti-6Al-4V. As partículas do pó possuem diâmetro inferior a 200  $\mu\text{m}$  e geometria esférica. O processo de moagem mecânica foi realizado num moinho de tipo planetário no qual foram otimizados os parâmetros de moagem. Ciclos de sinterização foram realizados a temperaturas compreendidas entre 600 e 1000°C, durante 10 minutos sob 50 MPa de pressão de compactação. As amostras sinterizadas apresentaram aproximadamente 5 mm de altura e 20 mm de diâmetro. As caracterizações das amostras foram realizadas através da análise de densidade por princípio de Arquimedes, dureza Vickers e Rockwell C, microestrutura por microscopia óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análise das fases por Difração de Raios x e análise química por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva. Os resultados mostraram que é possível obter uma estrutura harmônica, semelhante à descrita na literatura utilizando pós obtidos pelo Processo de Eletrodo Rotatório em Plasma. Altos valores de densificação foram alcançados (99,1 %) a menores temperaturas de sinterização (800°C) e a liga Ti-6Al-4V sinterizada via SPS apresentou maiores valores de dureza do que a liga Ti-6Al-4V comercial. A composição química dos elementos Titânio, Alumínio, Vanádio, Carbono, Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio estão dentro dos limites estipulados pela norma ASTM B998-13. Dessa forma, o material estudado apresentou características e propriedades que permitiram a sua utilização como implante ortopédico.

## **ABSTRACT**

The Ti-6Al-4V material is a very well recognized titanium alloy established in the biomedical applications due to great corrosion resistance, high strength-to-weight ratio and excellent biocompatibility. In recent years, researches have shown great achievement on increasing both mechanical resistance and ductility by creating Ti-6Al-4V harmonic microstructure using Mechanical Ball Milling (MBM) and Spark Plasma Sintering (SPS) of Plasma Rotating Electrode Process (PREP) powders. This work reports the successful development of a Ti-6Al-4V harmonic microstructure produced by MBM and SPS of pre-alloyed Gas Atomized Powders (GAP). Ti-6Al-4V powder had particles with diameter under 200  $\mu\text{m}$  and spherical geometry since it was processed by gas atomization. The MBM process was carried out in a planetary type. Sintering cycles were carried out at temperatures between 600 and 1000  $^{\circ}\text{C}$ , dwell time of 10 minutes, 50 MPa of compaction pressure. Sintered samples size had 5 mm in height and 20 mm in diameter. The characterization of materials were performed by analysis of density by Archimedes principle, Vicker's and Rockwell C hardness and the microstructure analysis by Optical Microscopy (MO) and Scanning Electronic Microscopy (SEM), phase analysis by X-Ray Diffraction and chemical analysis by Energy Dispersive Spectroscopy. The results showed that is possible to obtain a harmonic structure, similar of the described in the literature using PREP powders. High densification values were obtained (99.1%) at low sintering temperature (800 $^{\circ}\text{C}$ ) and sintered Ti-6Al-4V showed higher hardness than commercial Ti-6Al-4V alloy. The chemical composition of the elements Titanium, Aluminum, Vanadium, Carbon, Oxygen, Nitrogen and Hydrogen are within the limits stipulated by the standard ASTM B998-13. Thus, the material has properties and characteristics that enable their use as orthopedic implants.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	13
REVISÃO DA LITERATURA .....	16
1. Biomateriais .....	16
1.1 Titânio.....	18
1.2 Ti-6Al-4V .....	21
1.3 Evolução Microestrutural das Ligas $\alpha+\beta$ .....	23
1.4 Materiais Ultrafinos e Nanoestruturados .....	28
2. Metalurgia do Pó.....	31
2.1 O Titânio e a Metalurgia do Pó.....	33
2.2 Etapas da Metalurgia do Pó .....	34
3. Spark Plasma Sintering (SPS).....	41
3.1 Mecanismo de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada .....	44
4. Controle do crescimento e tamanho do grão: Estrutura Harmônica.....	47
MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS .....	51
MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
1. Material.....	52
2. Moagem .....	52
3. SPS .....	55
4. Molde e Punções.....	56
5. Caracterização Microestrutural.....	57
6. Medidas de Densidade.....	58
7. Microdureza e Macrodureza .....	58
8. Morfologia Superficial .....	59
9. Estrutura Cristalina.....	60
10. Composição Química.....	60
11. Distribuição do tamanho de partículas .....	61
12. Fluxograma de atividades .....	61
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	63
1. Caracterização das Partículas.....	63
1.1. Características Morfológicas .....	63
1.2 Análise de Distribuição Granulométrica.....	66
1.3 Análise Química.....	68

1.4 Análise Microestrutural.....	70
1.5 Microdureza Vickers.....	72
2. Caracterização Microestrutural Otimização dos parâmetros de moagem e sinterização..	73
2.1 Sinterização de pós como recebido .....	73
2.2 Sinterizações de pós variando os parâmetros de moagem .....	75
2.3 Sinterizações de pós variando a temperatura de sinterização .....	82
3. Influência da Temperatura na Densificação.....	87
3.1 Mecanismo de Densificação.....	87
3.2 Análise de Densidade .....	88
4. Comparação entre os biomateriais liga sinterizada e liga ortopédica Ti-6AL-4V comercial90	
4.1 Análise microestrutural.....	90
4.2 Análise Química.....	92
4.3 Análise das Fases Cristalinas .....	95
4.4 Microdureza Vickers.....	99
4.4 Macroductura .....	100
CONCLUSÕES .....	103
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	106
ANEXO A .....	113
ANEXO B .....	116
ANEXO C .....	117
ANEXO D .....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações de materiais sintéticos e materiais naturais na Medicina. .....	17
Tabela 2: Propriedades físicas do Titânio Puro.....	20
Tabela 3: Influência da microestrutura nas propriedades das ligas de Titânio.	26
Tabela 4: Comparação das propriedades do Titânio puro e liga Ti-6Al-4V .....	49
Tabela 5: Parâmetros de moagem e sinterização .....	54
Tabela 6: Resultados da análise de distribuição granulométrica.....	68
Tabela 7: Composição química dos elementos identificados na região de contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas) .....	70
Tabela 8: Microdureza Vickers do pó como recebido e do pó moído.....	72
Tabela 9: Resultado da análise quantitativa relativa ao EDS da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) e comercial.....	93
Tabela 10: Resultado da análise química da liga Ti-6AL-4V sinterizada.....	95
Tabela 11: Resultados obtidos a partir do difractograma de raios X da amostra sinterizada.....	97
Tabela 12: Medições de Microdureza Vickers da amostra sinterizada e comercial .....	99
Tabela 13: Medições de Dureza HRC da amostra sinterizada e comercial ...	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas do Titânio .....	19
Figura 2: Diagrama de fases binário das ligas de Titânio: (a) elementos neutros (b) elementos alfa (c) elementos $\beta$ – isomorfos (d) elementos $\beta$ – eutetóides.....	22
Figura 3: Micrografia das placas $\alpha$ em função do tipo de resfriamento (a) têmpera em água (b) resfriamento ao ar e (c) resfriamento ao forno.....	24
Figura 4: Representação esquemática da estrutura Widmanstätten em uma liga Ti-6Al-4V .....	26
Figura 5: Influência da taxa de resfriamento a partir do campo $\beta$ no limite de escoamento e ductilidade em estruturas lamelares. ....	27
Figura 6: Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura de osteoblastos em compactados de titânio. Barra = 100 e 10 $\mu$ m para imagens de baixa e de alta ampliação, respectivamente.....	31
Figura 7: Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura de pós de Ti com três granulometrias diferentes: (a) 300-500 $\mu$ m (PREP) (b) 150-250 $\mu$ m (atomização à gás) e (c) 45-150 $\mu$ m (atomização à gás). ....	36
Figura 8: Esquema do sistema SPS.....	45
Figura 9: Fenômeno de empescoamento das partículas durante o aquecimento. ....	46
Figura 10: Representação esquemática da presença da estrutura harmônica em um material.....	48
Figura 11: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal da liga Ti-6Al-4V (b) representação esquemática da estrutura harmônica.....	48
Figura 12: (a) Imagem de microscopia ótica de um pó inicial de titânio puro compacto de estrutura homogênea equiaxial (b) Imagem de EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhados) de Titânio puro obtido via SPS.....	49
Figura 13: Moinho de alta energia Retsch PM 100 (Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica). ....	53
Figura 14: Vaso e superfície das esferas recobertas com uma camada de Ti-6Al-4V aderida. ....	53
Figura 15: Equipamento SPS 10-4 GT Advanced Technology (Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica).....	55

Figura 16: Molde e punção de Grafite.....	56
Figura 17: Amostras da liga Ti-6Al-4V sinterizadas via SPS.....	58
Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura de pós da liga Ti-6Al-4V como recebidos com aumento de 500x. ....	64
Figura 19: Micrografia eletrônica de pós da liga Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm, 24 horas, 1,8:1 esferas-carga).....	65
Figura 20: Distribuição do tamanho de partícula do pó como recebido.....	67
Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula do pó moído (200 rpm, durante 24 horas, com uma razão de 1,8:1).....	67
Figura 22: Frequência da Distribuição do tamanho de partícula dos pós como recebido e após moagem.....	68
Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da região de contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas). ....	69
Figura 24: Espectro de Energia Dispersiva da região de contaminação contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas).....	69
Figura 25: Imagem de Microscopia Óptica do pó de Ti-6Al-4V como recebido atacado quimicamente com reagente Kroll. ....	71
Figura 26: Imagem de Microscopia Óptica do pó de Ti-6Al-4V moído a 200 rpm durante 24 horas atacado quimicamente com reagente Kroll. ....	72
Figura 27: Micrografia da amostra 1 (sinterizada com pó como recebido a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V. ....	74
Figura 28: Micrografia da amostra 1 (sinterizada com pó como recebido a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V sem ataque químico.....	74
Figura 29: Micrografia da amostra 2 (moagem a 200 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.....	75
Figura 30: Micrografia da amostra 2 (moagem a 200 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.....	76
Figura 31: Micrografia da amostra 3 (moagem a 200 rpm durante 48 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.....	76

Figura 32: Micrografia da amostra 4 (moagem a 400 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	77
Figura 33: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	78
Figura 34: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	79
Figura 35: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	79
Figura 36: Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 5000x.....	82
Figura 37: Micrografia da amostra 7 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 900°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	83
Figura 38: Micrografia da amostra 8 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 1000°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	84
Figura 39: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	85
Figura 40: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	85
Figura 41: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll. ....	86
Figura 42: Gráfico temperatura de sinterização x posição dos punções x tempo da amostra sinterizada. ....	87
Figura 43: Gráfico da densidade relativa x temperatura de sinterização.....	89

Figura 44: Micrografias das amostras moídas a 200 rpm, durante 24 horas utilizando temperatura de sinterização de (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C e (e) 1000°C.....	90
Figura 45: Micrografia da liga de Ti-6Al-4V comercial atacada quimicamente com reagente Kroll.....	91
Figura 46: Espectro de Energia Dispersiva da liga sinterizada.....	92
Figura 47: Espectro de Energia Dispersiva da liga ortopédica Ti-6Al-4V comercial.....	94
Figura 48: Espectro de Difração de raios X da amostra. Velocidade de varredura para análise de 1° por minuto.....	96
Figura 49: (a) Espectro de Difração de raios X da liga Ti-6Al-4V comercial e (b) liga sinterizada. Velocidade de varredura para análise de 1° por minuto.....	98
Figura 50: Identação na região lamelar. Micrografia da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6AL-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 500x.....	100
Figura 51: Identação na região equiaxial. Micrografia da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 500x.....	100
Figura 52: Gráfico de temperatura de sinterização x densidade relativa x dureza.....	101

## INTRODUÇÃO

A crescente utilização de biomateriais na área médica tem levado ao estudo e desenvolvimento de materiais que atendam diversas aplicações como na ortopedia (implantes de quadril e joelho), na cirurgia dentária e maxilofacial (com implantes dentários, parafusos e placas craniofaciais), em cirurgias cardiovasculares (como partes de marca-passos, próteses de válvulas cardíacas e *stents*), também aparecem no mercado médico na instrumentação cirúrgica, instrumentação ortodôntica, agulhas, grampos e dispositivos implantáveis de drogas (Davis, 2003).

São várias as etapas envolvidas no projeto de um biomaterial desde a identificação da necessidade de um biomaterial até a análise final do produto. O processo se inicia com a identificação da necessidade de um biomaterial para uma dada aplicação, que pode ser o tratamento de uma doença, a substituição de um órgão ou o uso meramente estético. O segundo passo seria a seleção do material, que está estritamente ligada com a identificação das propriedades requeridas para a aplicação. Destacam-se as propriedades biológicas (biocompatibilidade, citotoxicidade, alergenicidade, proliferação celular), mecânicas (limite de escoamento, resistência a tração e fadiga), físicas (morfologia da superfície, porosidade e rugosidade) e químicas (resistência a corrosão). O terceiro passo é referente a escolha da tecnologia de produção utilizada para a fabricação do biomaterial. A quarta e quinta etapas são referentes a fabricação e questões regulatórias, respectivamente, no qual é exigido pela Anvisa uma série de ensaios mecânicos e de biocompatibilidade (regidos pela ISO 10993) com o objetivo de validar a venda do biomaterial fabricado.

Entre os diferentes tipos de matérias-primas disponíveis para a obtenção de biomateriais, a classe dos metais destaca-se por apresentar excelente desempenho mecânico, como alta resistência à fadiga e à fratura. Dentre os principais biomateriais metálicos encontrados no mercado pode-se citar os Aços Inoxidáveis, as ligas a base de Cobalto, as ligas a base de Titânio e o Titânio puro (Ti cp). Dentre os materiais citados, a liga Ti-6Al-4V é o biomaterial metálico mais comercializado atualmente.

O Titânio é um elemento de baixa massa específica, que pode ter suas propriedades mecânicas melhoradas pela adição de elementos de liga e pelo processamento termomecânico. Em razão de sua excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade aliada à boa resistência mecânica, o Titânio e suas ligas são muito utilizados nas indústrias químicas e petroquímicas, em ambientes marinhos e na fabricação de implantes em geral (Lütjering, 2003). Nessa pesquisa, será estudado a liga Ti-6Al-4V tendo como alvo a área ortopédica.

A terceira etapa do projeto de um biomaterial diz respeito a escolha da tecnologia de produção a ser utilizada. Nessa pesquisa optou-se pela utilização da Metalurgia do Pó, devido as suas vantagens como obtenção de peças próximas do formato final, escolha precisa da composição química e da microestrutura, sendo possível obter materiais com microestrutura refinada. As etapas de moagem e sinterização foram realizadas utilizando-se um moinho do tipo planetário e um equipamento de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada.

Alguns estudos relatam que, em comparação com as ligas de Titânio convencionais, as ligas com grãos ultrafinos apresentam uma maior resistência mecânica, melhor resistência à corrosão e melhor desempenho em fadiga. Além disso, as ligas de Titânio biomédicas com grãos ultrafinos utilizados em implantes ortopédicos e dentários, podem induzir o crescimento de tecidos ósseos (Lin, 2013). No entanto, materiais com grãos ultrafinos apresentam uma grande limitação: apresentam alta resistência mecânica, mas possuem uma limitada ductilidade devido a sua instabilidade plástica (Ameyama, 2010).

Nos últimos anos, tem sido demonstrado que os materiais com uma granulometria bimodal possuem alta resistência e ductilidade razoável. Nessas microestruturas, grãos ultrafinos proporcionam um aumento da resistência mecânica, enquanto a estrutura de granulação grosseira garante a conservação da ductilidade (Sekiguchi, 2010). Esse tipo de microestrutura é denominada Estrutura Harmônica, objeto de estudo desse trabalho.

Diante deste cenário, o objetivo geral proposto nesse trabalho é obter uma liga biomédica de Ti-6Al-4V com estrutura harmônica através de moagem mecânica seguida de sinterização por corrente elétrica pulsada com o intuito de

comparar as propriedades mecânicas obtidas por esse processo com a liga Ti-6Al-4V ortopédica comercial.

Como objetivos específicos, espera-se definir os parâmetros de moagem para obtenção da microestrutura harmônica, identificar o mecanismo de transformação microestrutural, verificar a influência da temperatura de sinterização na densificação e consolidação das partículas, bem como garantir a ausência de elementos intersticiais contaminantes, e por fim, comparar as características e propriedades do biomaterial sinterizado com a liga ortopédica metalúrgica comercial Ti-6Al-4V.

## REVISÃO DA LITERATURA

### 1. Biomateriais

Desde a antiguidade, o homem já utilizava materiais preparados ou fabricados para substituir partes do corpo humano. Historicamente, pode-se considerar que os biomateriais são tão antigos quanto os homens e o registro histórico de sua primeira utilização em 4000 a.C. se refere aos materiais de sutura. Há registros que os egípcios usaram placas metálicas para reparos em lesões cranianas e membros artificiais. Estas práticas também já eram conhecidas desde a época do império romano até a Idade Média (Silver, 1989).

Inicialmente, e até o século XIX, a abordagem adotada no desenvolvimento e aplicação dos biomateriais era fundamentalmente do tipo tentativa e erro, mas, mais recentemente, enfoques sistemáticos têm sido a tônica nos estudos nesta área. No início do uso dos biomateriais de forma mais sistematizada, nas proximidades da década de 50, buscavam-se os materiais bioinertes (foco no material em si). Com o passar do tempo, a meta passou a ser a bioatividade dos biomateriais, e mais recentemente, o objetivo tem sido a regeneração de um tecido funcional de fato, com foco então, no aspecto biológico. Dessa forma, inicialmente tinha-se por objetivo a obtenção de materiais biocompatíveis que pudessem substituir um tecido danificado e prover suporte mecânico, com mínima resposta biológica do paciente. Com o passar do tempo, buscou-se aumentar a vida do implante por sua interação com a interface do tecido hospedeiro; em seguida, focou-se no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, com capacidade de serem incorporados ou absorvidos (após dissolução) pelo tecido hospedeiro, e, mais recentemente, tem-se trabalhado com o conceito de biomimética, buscando-se materiais que participem de forma ativa no processo de recuperação, atuando no tecido de forma específica, com estimulação em nível celular (Ratner, 2013).

Um biomaterial é por definição toda substância ou combinação de substâncias, exceto fármacos, de origem natural ou sintética, que podem ser usadas durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratam, aumentam ou substituem quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo (Willians, 1987).

"A ciência dos Biomateriais " é o estudo físico, químico e biológico de materiais e de sua interação com o ambiente biológico. Tradicionalmente, investigações mais específicas foram direcionadas para a síntese de biomateriais, caracterização, testes e a biologia de interações dos materiais. Um considerável esforço têm sido direcionado para o desenvolvimento na área de engenharia de superfície para provocar reações rápidas com células e proteínas para uma aplicação específica. Uma definição complementar essencial para o entendimento de biomateriais é o de "biocompatibilidade" (Ratner, 2004). Segundo Carvalho (2004), será biocompatível um material que é introduzido em uma cavidade óssea e que, após o reparo ósseo, fica aderido ao osso neoformado.

Atualmente, existe a necessidade de se encontrar materiais específicos para o uso como biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas. Com isso, aplicam-se metais e ligas com excelente biocompatibilidade e propriedades como módulo de elasticidade, ductilidade, dureza e resistência a fadiga para um bom comportamento a longo prazo.

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas aplicações dos biomateriais.

**Tabela 1: Aplicações de materiais sintéticos e materiais naturais na Medicina.**

<b>Aplicação</b>	<b>Tipo de Material</b>
<b>Sistema Esquelético</b>	
Próteses(quadril, joelho)	Titânio, ligas de Titânio, aço inoxidável, polietileno
Placa Óssea de fratura fixação	Ligas de Ti, Ligas de Cromo-Cobalto
Reparação de defeito ósseo	Hidroxiapatita
Implante dentário	Titânio, ligas de Titânio, aço inoxidável, polietileno
<b>Sistema Cardiovascular</b>	
Próteses Vasculares	Teflon, Dracon, poliuretano
Válvula Cardíaca	Tecido reprocessado, aço inoxidável
<b>Orgãos</b>	
Coração artificial	Poliuretano
Modelo de reparação de pele	Compósito de colágeno e silicone
Lente de contato	Silicone-acrilato, hidrogel

**Fonte: Ratner, 2004**

Segundo dados estatísticos obtidos pela ANVISA, encontra-se atualmente em circulação cerca de 300.000 produtos na área da saúde de origem

biomaterial, sendo que os setores mais privilegiados nesta área são a ortopedia, cardiologia e oftalmologia.

A indústria de produtos para saúde é um dos mais dinâmicos setores da economia. O faturamento da venda destes produtos no mundo foi estimado em U\$ 289 bilhões em 2009 e está previsto que alcance U\$ 487 bilhões em 2016, resultando em um crescimento anual de 7%. Este setor tem mais de 27 mil indústrias ao redor do mundo e emprega mais de 1 milhão de pessoas (Global Data, 2010). O Brasil exporta implantes para mais de 180 países e entre 2006 e 2010 as vendas externas aumentaram em 87%, chegando a US\$ 126 milhões em 2012 (“Brazilian Health Devices,” 2013)

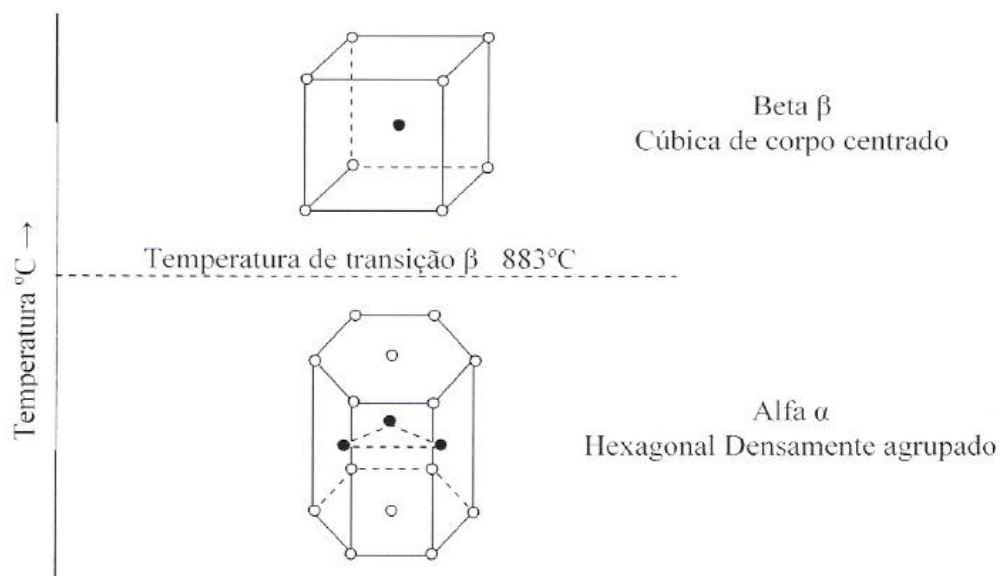
### 1.1 Titânio

O Titânio é encontrado em toda a crosta terrestre e ocupa a nona posição (0,6%) na ordem de abundância de elementos, sendo o quarto metal mais abundante, atrás apenas do Alumínio, Ferro e Magnésio. Esse elemento é raramente encontrado em grande concentração e nunca encontrado no seu estado puro (Leyens, 2003). Seus principais minérios são o rutilo ( $TiO_2$ ), a ilmenita ( $FeTiO_3$  – 52% de  $TiO_2$ ) e o anatásio (25% de  $TiO_2$  associado a fosfatos, magnetita e terras raras), dos quais se extrai o Titânio metálico por complexas operações, principalmente, baseadas no processo Kroll, desenvolvido em 1946 pelo pesquisador de Luxemburgo, Wilhelm Justin Kroll (Henriques, 2008).

A dificuldade na extração a partir de minérios de Titânio, a sua elevada reatividade no estado fundido e a sua sensibilidade para a segregação e inclusões exigiu o desenvolvimento de técnicas de processamento especiais. Estas técnicas especiais têm contribuído para o elevado custo da matéria-prima do Titânio e das suas ligas (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2). Por outro lado, em razão de sua excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade aliada à boa resistência mecânica, o Titânio e suas ligas são muito utilizados nas indústrias química e petroquímica, em ambientes marinhos e na fabricação de implantes em geral

O Titânio puro apresenta uma temperatura de transformação alotrópica em torno de 883°C, de modo que, abaixo dessa temperatura o Titânio apresenta uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (denominada fase  $\alpha$ ) e acima dessa temperatura apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado (denominada fase  $\beta$ ). A temperatura de transformação alotrópica é fortemente influenciada pela adição de elementos intersticiais e substicionais (Lütjering, 2007).

Na Figura 1 estão mostradas as estruturas cristalinas apresentadas pelo Titânio.



**Figura 1: Estruturas cristalinas do Titânio**  
Fonte: Julio Cesar da Silva, 2006

As propriedades físicas, químicas, mecânicas e topográficas da superfície metálica desempenham um papel importante na vida útil das próteses e determinam os fenômenos que ocorrem na interface entre o dispositivo implantado e o meio biológico. O comportamento de corrosão das ligas de Titânio depende da formação de uma película de óxido, principalmente composta por  $\text{TiO}_2$ , que forma-se espontaneamente na superfície do metal, em presença de oxigênio. As propriedades químicas da camada de óxido desempenham também uma importante função na biocompatibilidade dos tecidos circundantes (Dalmau, 2013).

Além da maior resistência à corrosão, o módulo de elasticidade do Titânio (103 GPa) é menor, se comparado com os aços inoxidáveis (193 GPa) e ligas de Co-Cr (210 GPa), sendo que o módulo de elasticidade do osso é aproximadamente 30 GPa. Tais propriedades motivaram o desenvolvimento, de ligas que apresentassem melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão para a aplicação de materiais biocompatíveis. Pode-se citar o Titânio comercialmente puro (o qual é dividido em 4 graus pela ASTM) e a liga Ti-6Al-4V como as mais importantes para aplicação biomédica. De acordo com a Tabela 2, a densidade das ligas de Titânio é, em média, de 4,5 g/cm<sup>3</sup>, portanto, menos densa que as ligas Co-Cr (9 g/cm<sup>3</sup>) e 316L (8 g/cm<sup>3</sup>) e mais adequada para a aplicação como biomaterial, visto que tal valor é mais próximo da densidade dos ossos humanos, que é de aproximadamente 1,9 g/cm<sup>3</sup> para os ossos compactos (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003; Cameron, John R, 1999).

Na Tabela 2 estão apresentadas algumas propriedades físicas do Titânio.

**Tabela 2: Propriedades físicas do Titânio Puro**

Massa atômica	47,9 uma
Densidade	4,507 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura de Fusão	1668 °C
Módulo de Elasticidade	110 GPa

**Fonte: American Society for Metals. Handbook Committee; ASM Handbook. Chio 1997.**

A utilização do Titânio para fins biomédicos pode ser explicada pela sua biocompatibilidade e pela capacidade de ser osseointegrável. Por esse motivo, muitos estudos na área de implantes dentários tem sido realizados ao longo dos anos. Guehenec, realizou em 2007 um estudo que avaliava as diferentes superfícies e métodos que visam acelerar a osseointegração de implantes dentários. A taxa e a qualidade da integração óssea de implantes de titânio estão relacionadas com as suas propriedades de superfície. Composição da superfície, hidrofiliabilidade e rugosidade são alguns dos parâmetros que desempenham um importante papel na interação implante-tecido e osso. A superfície rugosa em implantes favorece tanto a ancoragem óssea quanto a estabilidade biomecânica. Revestimentos de fosfato de cálcio osteocondutores

promovem a cicatrização do osso e justaposição, que conduz à fixação rápida e eficaz de implantes. Os diferentes métodos utilizados para aumentar a rugosidade da superfície ou aplicação de revestimentos osteocondutores em implantes dentários de Titânio foram revistos no trabalho de Guehenne (2007). Os tratamentos de superfície como o "plasma spray", jateamento por partículas, ataque ácido e anodização foram utilizados e comprovou-se que a maior parte destas novas superfícies estão disponíveis comercialmente e provaram também a sua eficácia clínica (> 95% em 5 anos).

## 1.2 Ti-6Al-4V

Basicamente, o Titânio e suas ligas podem ser classificados em relação à presença das fases cristalinas, como sendo do tipo alfa ( $\alpha$  - estrutura hexagonal compacta), alfa-beta ( $\alpha+\beta$ ) e do tipo beta ( $\beta$  - estrutura cúbica de corpo centrado) (Leyens, 2003).

A liga Ti-6Al-4V foi desenvolvida em 1954, por pesquisadores russos, visando sua utilização na indústria aeroespacial. Desde então, é a liga de Titânio mais utilizada. Na temperatura ambiente, essa liga consiste de uma mistura alotrópica de duas fases: a fase  $\alpha$  (HC), estabilizada pelo Alumínio e a fase  $\beta$  (CCC) estabilizada pelo Vanádio. A liga Ti-6Al-4V sofre a transformação  $\alpha+\beta/\beta$  aproximadamente, na temperatura de 995°C. Acima de 1.000°C, essa liga apresenta uma única fase (a fase  $\beta$ ).

O principal objetivo da adição de elementos de liga ao Titânio está associado à estabilização das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Por meio de tratamentos térmicos ou termomecânicos, podem-se obter grandes variações microestruturais, alterando-se significativamente as propriedades das ligas resultantes. A adição de alguns elementos ao Titânio puro altera a temperatura e a estabilidade das formas alotrópicas desse elemento. Alguns elementos estabilizam a fase  $\alpha$ , aumentando a temperatura de transformação alotrópica, enquanto outros estabilizam a fase  $\beta$ , diminuindo a temperatura dessa transformação (Leyens, 2003).

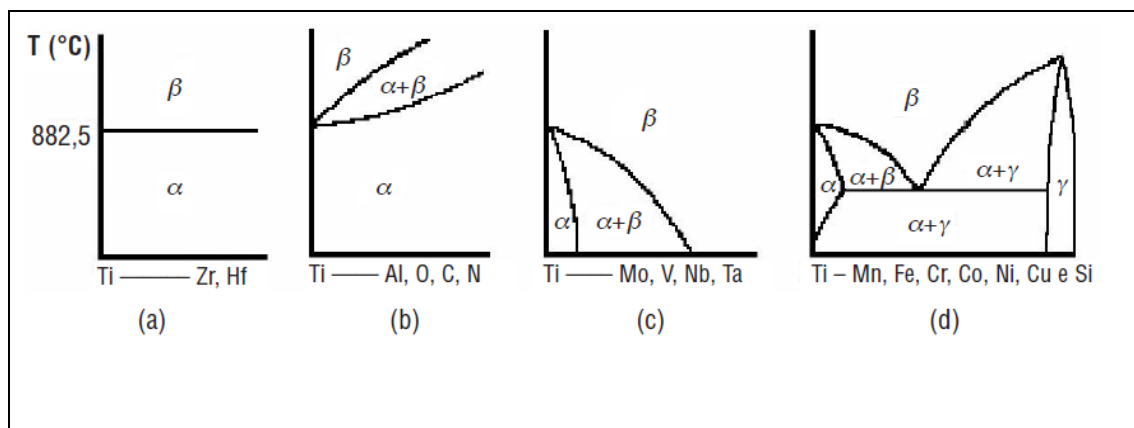
Elementos que aumentam a temperatura de transformação alotrópica como o Alumínio (Al), Estanho (Sn), Gálio (Ga) e Zircônio (Zr), e elementos intersticiais como o Carbono (C), o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (N), se dissolvem

dentro da matriz de fase  $\alpha$  do Titânio aumentando a resistência por solução sólida. Esses elementos são conhecidos como alfa-estabilizadores (Yoshiki, 2007).

O Alumínio é o principal estabilizador da fase  $\alpha$  em ligas de Titânio. A adição desse elemento aumenta a resistência à tração, resistência à fluência, e o módulo de elasticidade. O aumento da resistência por solução sólida que pode ser atingido pelo Alumínio é limitado, pois teores acima de 6% promove a formação do intermetálico  $Ti_3Al$ , que está associado com a fragilização do material. Assim, o conteúdo de alumínio de todos ligas de titânio é tipicamente abaixo de 7%.

Elementos que diminuem a temperatura de transformação de fase são referidos como beta-estabilizadores. Geralmente, elementos beta-estabilizadores são metais de transição, tais como Vanádio (V), Molibdênio (Mo), Nióbio (Nb), Tântalo (Ta) e Cromo (Cr). Além desses elementos de liga, o Ferro (Fe), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Silício (Si) e Boro (B), são adicionados como elementos de liga à base de Titânio para melhorar a resistência mecânica, estabilidade química e refinamento de grão (Yoshiki, 2007).

A Figura 2 apresenta os diagramas binários em equilíbrio para as ligas de Titânio de acordo com os elementos de liga utilizados.



**Figura 2: Diagrama de fases binário das ligas de Titânio: (a) elementos neutros (b) elementos alfaestabilizadores (c) elementos  $\beta$  – isomorfos (d) elementos  $\beta$  – eutetóides**

**Fonte: Leyens, 2003.**

A liga Ti-6Al-4V é muito utilizada devido à sua alta resistência à corrosão e baixa toxicidade de íons liberados da superfície justificado pela formação de

um filme óxido passivo de  $TiO_2$ . A liga Ti-6Al-4V apresenta boas propriedades mecânicas e excelente compatibilidade com o tecido humano, que o torna adequado para aplicações biomédicas (Yoshiki, 2007).

A presença de Alumínio e Vanádio acarreta um ligeiro aumento no módulo de elasticidade em relação ao Titânio comercialmente puro (na ordem de 10%). Tais elementos de liga melhoram a resistência à fadiga (o Titânio comercialmente puro-cp apresenta a metade do valor da resistência à fadiga quando comparado com o valor de resistência à fadiga da liga Ti-6Al-4V), propriedade bastante importante na aplicação ortopédica.

Morais e colaboradores, 2007, investigaram a liberação de íons metálicos devido à corrosão *in vivo* da liga Ti-6Al-4V em fluidos corpóreos. O objetivo deste estudo foi determinar as concentrações de Titânio, Alumínio e Vanádio nos órgãos de coelhos (rins, fígado e pulmões), após a inserção de mini implantes ortodônticos. Quantidades variadas Ti, Al e V foram detectadas nos grupos testados comprovando que existe liberação de íons metálicos, no entanto, as quantidades de metais detectadas foram extremamente baixas, concluindo-se assim que os mini implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V são dispositivos seguros, como auxiliar de ancoragem, no tratamento ortodôntico.

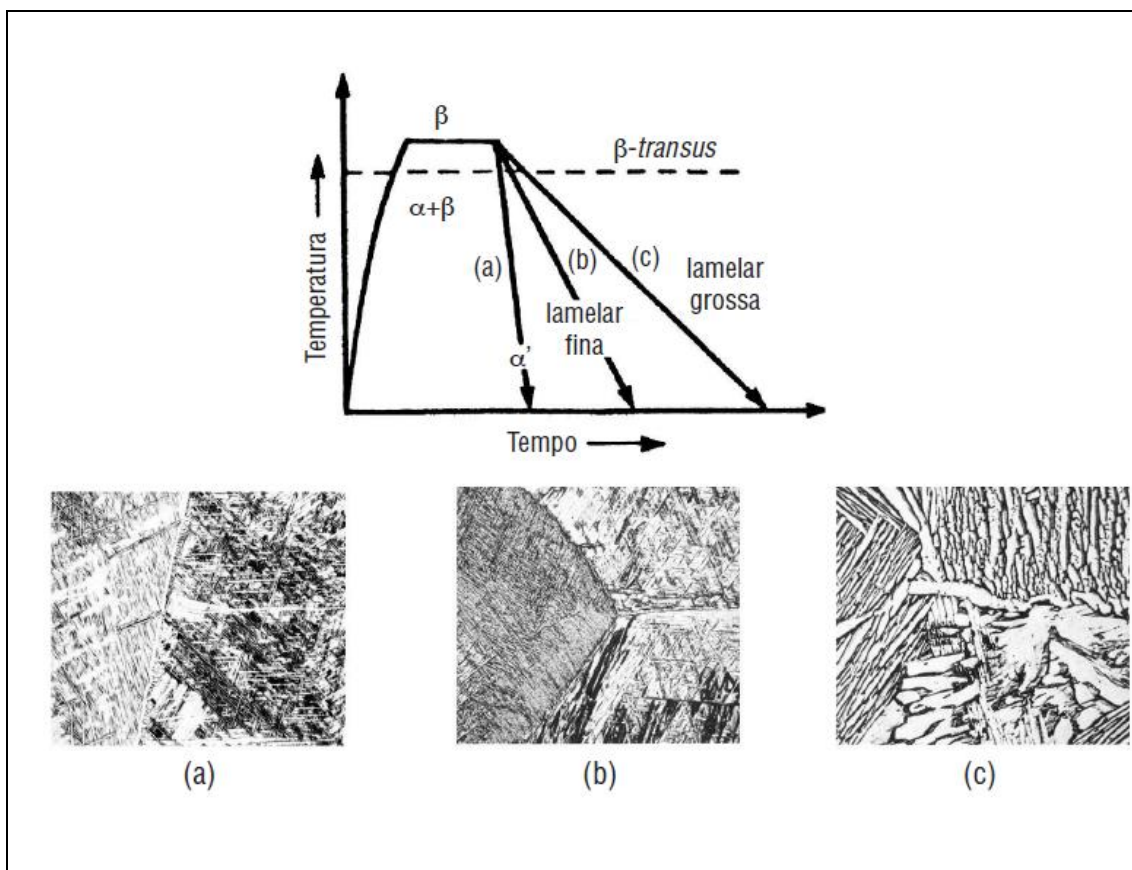
### **1.3 Evolução Microestrutural das Ligas $\alpha+\beta$**

As ligas  $\alpha+\beta$  podem ter suas propriedades mecânicas alteradas por meio de tratamentos térmicos, no qual a temperatura de trabalho e a taxa de resfriamento são importantes parâmetros que devem ser controlados afim de se ajustar a microestrutura. Esse ajuste pode ser estudado através da fase  $\beta$ , que pode transformar-se alotropicamente em fase  $\alpha$ , transformar-se em estruturas martensíticas ou ficar retida na estrutura do material.

Nas ligas  $\alpha+\beta$ , três tipos distintos de microestruturas podem ser obtidos ao se alterar a rota de processamento termo-mecânico: estrutura lamelar, estrutura equiaxial e estrutura bimodal contendo a fase  $\alpha$  equiaxial dentro de uma matriz de  $\alpha+\beta$  lamelar (Lütjering, 2007).

A fase  $\alpha$  tende a formar ripas ou placas com dimensões dependentes da taxa de resfriamento em uma liga  $\alpha+\beta$  (Figura 3). Um resfriamento lento no forno

produz uma microestrutura lamelar grossa, enquanto um resfriamento ao ar proporciona uma microestrutura lamelar fina. Com uma taxa de resfriamento suficientemente alta, como no caso de uma têmpera na água, obtém-se martensita  $\alpha'$  (hexagonal) ou  $\alpha''$  (ortorrômbica). Quando uma liga  $\alpha+\beta$  é tratada termicamente acima da temperatura  $\beta$  *transus* e resfriada, é produzida uma estrutura alongada. Uma estrutura equiaxial é obtida quando o mesmo material é trabalhado a quente e tratado termicamente no campo  $\alpha+\beta$  (Henriques, 2008).



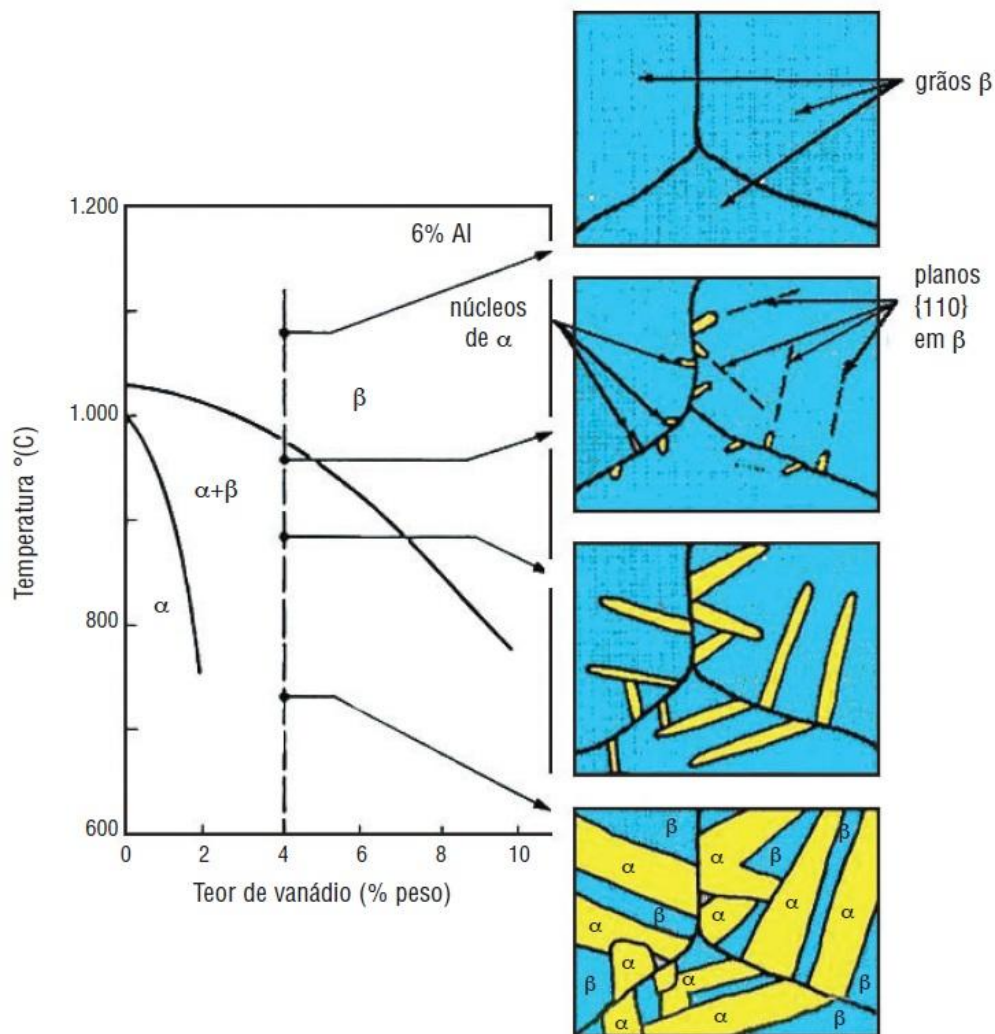
**Figura 3: Micrografia das placas  $\alpha$  em função do tipo de resfriamento (a) têmpera em água (b) resfriamento ao ar e (c) resfriamento ao forno.**

**Fonte: Titânio no Brasil [recurso eletrônico] / Vinicius André Rodrigues Henriques. -- São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.**

A evolução microestrutural de uma liga  $\alpha+\beta$ , normalmente, é descrita tendo por base a liga Ti-6Al-4V. Quando essa liga é lentamente resfriada do campo da fase  $\beta$ , a fase  $\alpha$  começa a se formar abaixo da temperatura de  $\beta$  *transus*, em torno de 980°C. A fase  $\alpha$  forma-se a partir placas que apresentam uma relação cristalográfica com a fase  $\beta$ , da qual elas são formadas. As placas de  $\alpha$  são criadas com seu plano basal paralelo a um plano especial da fase  $\beta$ .

Sob resfriamento lento, um núcleo de  $\alpha$  forma-se e cresce no sentido longitudinal a esses planos. Uma vez que em um grão qualquer de  $\beta$  existam seis grupos de planos de crescimento não-paralelos, será formada uma estrutura de placas de  $\alpha$ , que consiste de seis grupos não-paralelos (Henriques, 2008).

O processo de transformação microestrutural durante o resfriamento é mostrado esquematicamente na Figura 4, que apresenta a seção de um diagrama de fases com composição constante de 6% de Alumínio. As regiões em azul, entre as placas de fase  $\alpha$  (amarela) formadas, são de fase  $\beta$ . A microestrutura consiste de placas paralelas de fase  $\alpha$  delineadas por fase  $\beta$  entre as mesmas. Essa microestrutura consistindo de grupos de placas paralelas que possui uma relação cristalográfica com a fase da qual foram formadas, é denominada de estrutura Widmanstätten.



**Figura 4: Representação esquemática da estrutura Widmanstätten em uma liga Ti-6Al-4V**

**Fonte: Titânio no Brasil [recurso eletrônico] / Vinicius André Rodrigues Henriques. -- São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.**

A microestrutura é descrita primeiramente pelo tamanho e disposição das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Os casos extremos de arranjos das fases são a microestrutura lamelar, que é gerada pelo resfriamento a partir do campo  $\beta$ , e a microestrutura equiaxial, que é obtida pelo processo de recristalização. Os dois tipos de microestrutura podem ter arranjos mais grosseiros ou mais finos. A Tabela 3 apresenta, qualitativamente, como o tamanho das fases (comparação entre microestruturas finas e grosseiras) e o arranjo dessas fases (comparação entre microestruturas lamelares e equiaxiais) possuem efeito sobre propriedades mecânicas. O símbolo “+” representa um aumento da propriedade analisada e o símbolo “-” representa uma diminuição da propriedade analisada.

**Tabela 3: Influência da microestrutura nas propriedades das ligas de Titânio.**

Microestrutura fina	Microestrutura grosseira	Propriedade	Lamelar	Equiaxial
+	-	Resistência mecânica	-	+
-	+	Ductilidade	-	+
-	+	Resistência à fratura	+	-
+	-	Início de trincas por fadiga	-	+
-	+	Propagação de trincas por fadiga	+	-
-	+	Resistência à fluência	+	-

**Fonte: Leyens, C and Peters. Titanium and Titanium Alloys. 2003**

Para as ligas de Titânio ( $\alpha + \beta$ ) o parâmetro microestrutural mais importante que determina as propriedades mecânicas é a fração volumétrica da fase  $\alpha$ . Com a diminuição da fração volumétrica da fase  $\alpha$ , a tensão de escoamento, a ductilidade, a resistência à nucleação e propagação de microtrincas são melhoradas, enquanto que para aumentar a resistência à propagação de macrotrincas e a tenacidade à fratura, um aumento da fração volumétrica da fase  $\alpha$  é desejável (Lütjering, 2007).

O parâmetro microestrutural mais influente nas propriedades mecânicas de uma microestrutura lamelar é o tamanho das colônias da fase  $\alpha$ , resultante da taxa de resfriamento após o tratamento térmico na fase  $\beta$ . Ao se aumentar a taxa de resfriamento, o tamanho das colônias  $\alpha$  e a ductilidade diminuem, enquanto o limite de escoamento aumenta. Um grande aumento no limite de escoamento é observado quando uma estrutura martensítica é formada. A Figura 5 apresenta o efeito da taxa de resfriamento na ductilidade e no limite de escoamento (Lütjering, 2007).

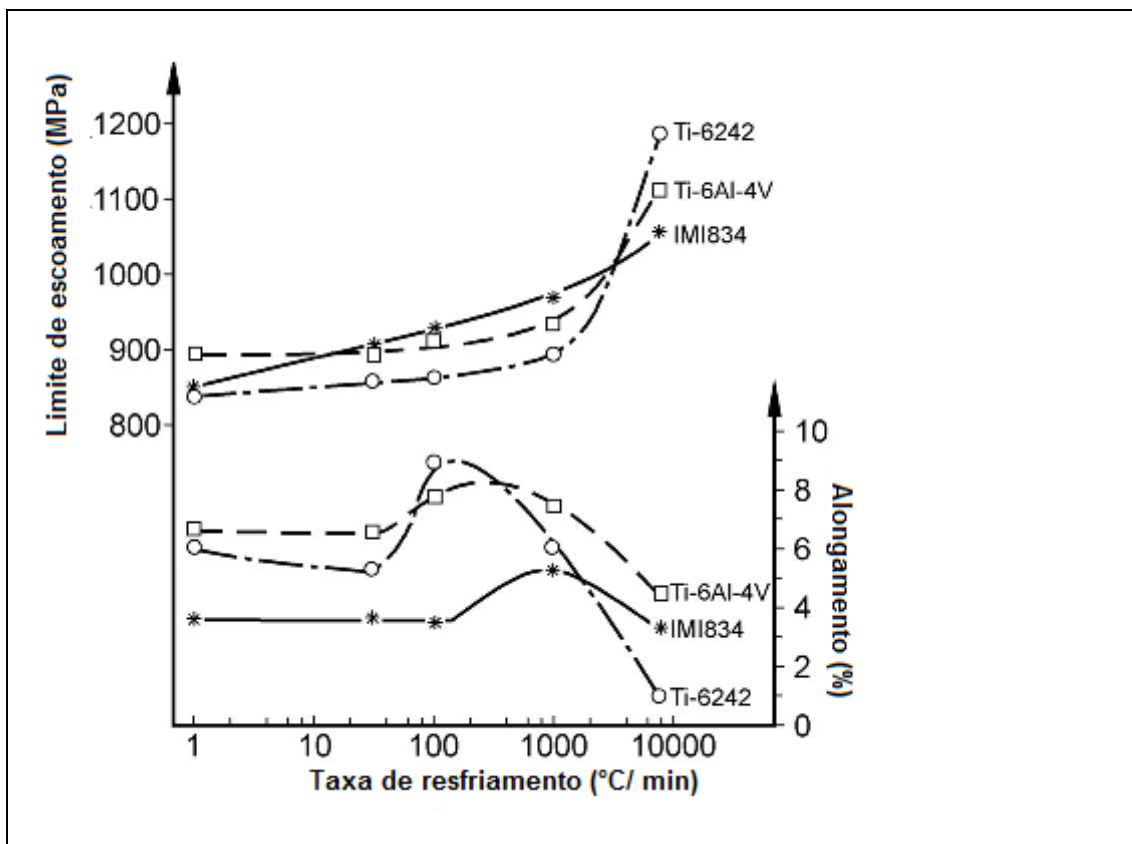


Figura 5: Influência da taxa de resfriamento a partir do campo  $\beta$  no limite de escoamento e ductilidade em estruturas lamelares.

Fonte: Adaptado de Lütjering, G and Willians. Titanium. Second Edition. Berlin. Springer, 2007.

Gil e coautores (2001) relataram que o tamanho do grão de uma liga Ti-6Al-4V tratada termicamente no campo  $\beta$  tem uma forte influência sobre suas propriedades. A largura das placas  $\alpha$ -Widmanstätten aumentam quando a velocidade de resfriamento é diminuída. A resistência a tração pode ser reduzida em cerca de 80 MPa com um resfriamento mais lento a partir de uma temperatura de recozimento no campo  $\beta$ .

A influência de tratamentos térmicos também foi estudada por Vrancken e colaboradores (2012), que analisaram as propriedades mecânicas de ligas de Ti-6Al-4V processadas através da técnica fusão seletiva por laser (do inglês *Selective Laser Melting - SLM*). A microestrutura inicial obtida por esse processo é característica de uma estrutura martensita  $\alpha'$ . Ao se realizar um tratamento térmico acima da linha  $\beta$  *transus* (995 °C), ocorreu um grande crescimento de grãos e grandes grãos na fase  $\beta$  foram formados e depois transformados em uma estrutura lamelar  $\alpha+\beta$  durante o resfriamento. Um pós- tratamento térmico a 850 °C durante duas horas seguido de um resfriamento ao forno, aumentou o alongamento do material de 7,36% para 12,84%, aumentando assim a ductilidade.

#### **1.4 Materiais Ultrafinos e Nanoestruturados**

A relação entre o movimento das discordâncias e o comportamento mecânico dos metais é importante para a compreensão dos mecanismos de aumento de resistência. Uma vez que a deformação plástica macroscópica corresponde ao movimento de grande número de discordâncias, a habilidade de um metal se deformar plasticamente depende da habilidade das discordâncias se moverem. Uma vez que a dureza e a resistência (tanto o limite de escoamento quanto o limite de resistência a tração) estão relacionadas à facilidade pela qual a deformação plástica pode ser induzida, devido à redução na mobilidade das discordâncias, a resistência mecânica pode ser melhorada. Em contraste, quanto menos restrito estiver o movimento das discordâncias, maior será a facilidade na qual um metal poderá se deformar, e mais dúctil e menos resistente este se tornará.

Um material com granulação fina tem dureza maior e é mais resistente que um material com granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui maior área total de contornos de grão para dificultar o movimento das discordâncias. Para muitos materiais, o limite de escoamento  $\sigma_1$  se relaciona com o tamanho de grão de acordo com a equação 1.

$$\sigma_1 = \sigma_0 + k_1 d^{-1/2} \quad (1)$$

Nessa expressão, denominada *Equação de Hall-Petch*,  $d$  é o diâmetro médio de grão e  $\sigma_0$  e  $K_I$  são constantes para cada material específico.

Estudos relatam que, em comparação com as ligas de Titânio convencionais, ligas com grãos ultrafinos apresentam uma maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão e maior desempenho em fadiga. Além disso, ligas de Titânio biomédicas com grãos ultrafinos utilizados em implantes ortopédicos e dentários, podem induzir o crescimento de tecidos ósseos com maior eficiência (Lin, 2013).

Elias, Meyers e Valiev (2013) compararam a osseointegração de Titânio com grãos ultrafinos (obtidos por um severo processo de deformação plástica - SPD) com o Titânio comercialmente puro (grau 2). Mini implantes de ambos os materiais foram implantados em coelhos e o Titânio com grãos ultrafinos apresentou melhor resultado em termos de integração óssea.

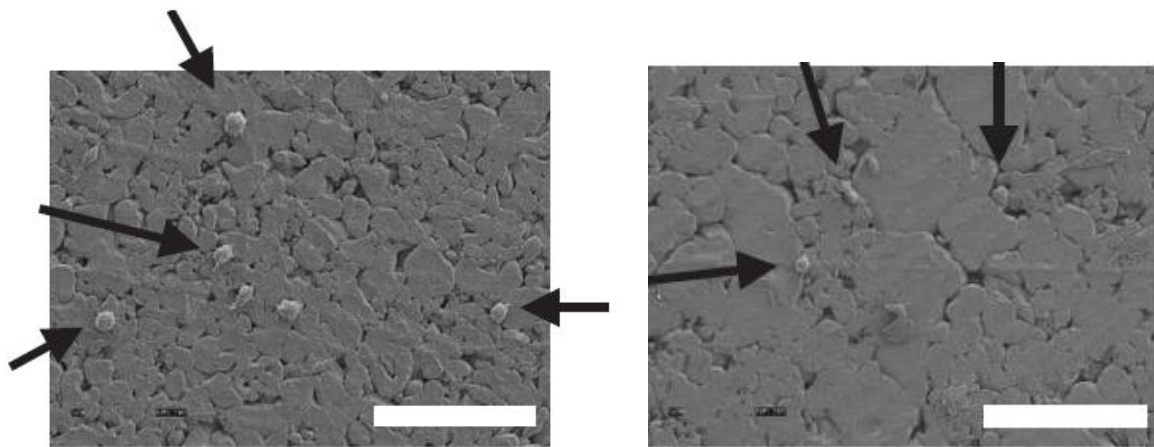
Materiais nanocristalinos são monofásicos ou multi-fásicos, no qual o tamanho do grão (cristalito) é da ordem de alguns nanômetros (tipicamente entre 1 – 100 nm) em pelo menos uma das direções. Devido ao tamanho muito pequeno dos grãos, uma grande quantidade de átomos do material está localizada nos contornos de grão (região de interface entre grãos adjacentes), alcançando, portanto, um volume significativo a ponto de comporta-se como uma nova fase. Tal fase pode agir como uma barreira à movimentação de discordâncias, o que faz com que materiais nanoestruturados apresentem uma boa combinação de propriedades físicas e mecânicas (Suryanarayana, 2001).

Mahboubi (2012) estudou a produção de Ti-6Al-4V nanoestruturado por meio da moagem mecânica de alta energia seguida de tratamento térmico. Foi possível obter grãos com um tamanho compreendido entre 20 e 50 nm, sendo que a microdureza obtida nesses pós foi de 720 HV, valor muito maior do que os descritos para ligas de Ti-6Al-4V processadas por métodos convencionais (valores compreendidos entre 300 e 400 HV).

Os pesquisadores Ward e Webster (2007) demonstraram que ao se obter biomateriais com uma topografia em escala nanométrica, obteve-se um aumento da adesão de osteoblastos, as células que formam a matriz do osso. O objetivo desta pesquisa *in vitro* foi determinar se estas superfícies metálicas

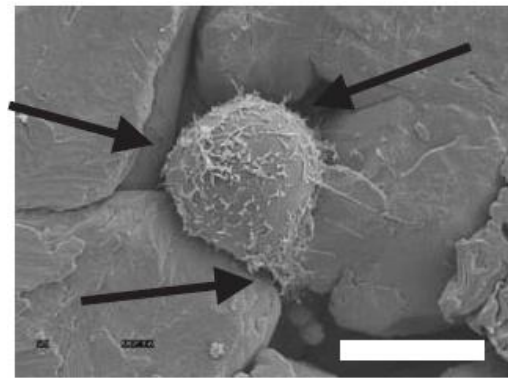
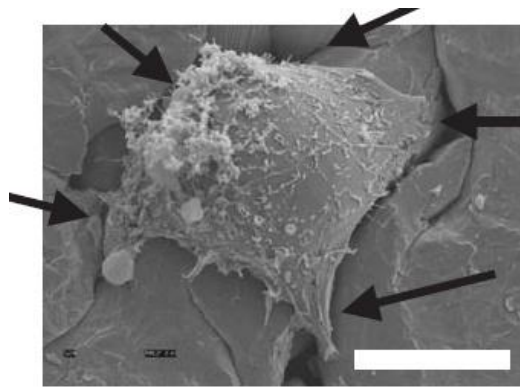
nanoestruturadas não só promovem a adesão dos osteoblastos, mas também aumentam as atividades metabólicas dos osteoblastos levando à deposição de cálcio. Os resultados indicaram que tanto o Cálcio quanto o Fósforo foram depositados ao longo do substrato. O mais importante foi que, em comparação com os metais convencionais, os resultados forneceram a primeira evidência de que uma maior concentração de íons Cálcio e Fósforo foram depositados por osteoblastos cultivados nas respectivas ligas metálicas nanoestruturadas (Ti, Ti-6Al-4V e Co-Cr-Mo). Materiais nanoestruturados são os únicos materiais que simulam dimensões dos componentes dos constituintes do osso, uma vez que possuem partículas ou grãos de tamanho inferior a 100 nm [Webster e Ward, 2007].

A Figura 6 mostra imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de osteoblastos aderidos ao biomaterial Titânio processado de forma convencional e ao Titânio nanoestruturado, apresentadas no trabalho de Webster (2004).



(a) Baixa magnificação: Osteoblastos em uma superfície com topografia nanoestruturada de Ti

(b) Baixa magnificação: osteoblastos na superfície de Ti convencional



(c) Alta magnificação: Osteoblastos em uma superfície com topografia nanoestruturada de Ti

(d) Alta magnificação: Osteoblastos na superfície de Ti convencional

**Figura 6: Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura de osteoblastos em compactados de titânio. Barra = 100 e 10  $\mu\text{m}$  para imagens de baixa e de alta ampliação, respectivamente.**

**Fonte: Webster (2004)**

Uma possível explicação para a melhor adesão dos osteoblastos em um material com topografia em escala nanométrica é que esses materiais possuem um maior número de grãos e conseqüentemente uma maior quantidade de contornos de grãos, quando comparados com materiais convencionais. Como pode ser observado nas imagens da Figura 6, a adesão dos osteoblastos ocorre nos contornos dos grãos, ocasionando assim uma maior e melhor adesão destes osteoblastos em materiais nanoestruturados e acarretando uma melhor osseointegração (Webster, 2004). No entanto, materiais metálicos com estrutura com grãos nanométricos (ou ultra-finos) e homogêaneamente distribuídos possuem uma grande limitação: apresentam alta resistência mecânica, mas possuem uma limitada ductilidade devido à sua instabilidade plástica [Ameyama, 2010]. Essa é, portanto, uma limitação à aplicação de materiais nanoestruturados em implantes ortopédicos, uma vez que, quanto mais o material se deformar plasticamente antes da fratura, menos frágil o material será.

## **2. Metalurgia do Pó**

A Metalurgia do Pó visa transformar pós metálicos e não metálicos em corpos sólidos e com continuidade de matéria, através da mistura mecânica de pós, sua compactação e tratamento térmico de sinterização. Essa técnica substitui a fusão clássica e se realiza a uma temperatura inferior ao ponto de

fusão do metal mais importante (normalmente em torno de 70% da temperatura de fusão), obtendo-se a peça ou componente próximo a seu formato final.

A utilização da tecnologia da Metalurgia do Pó (MP), na área biomédica, é recente, e os principais aspectos positivos relacionados à fabricação de materiais para implantes cirúrgicos são: obtenção de peças “próximas ao formato final” (do inglês *near-net-shape*), reduzindo-se assim custos com etapas de usinagem; possibilidade da escolha precisa da composição química e da microestrutura do material; porosidade e geometria de poros apropriadas, permitindo o crescimento de tecido ósseo no seu interior e aumentando-se assim a estabilidade e fixação de implantes (Henriques *et al.*, 2001; Wojnar *et al.*, 2001).

Com a matéria-prima preparada se prossegue para mistura e/ou moagem. A mistura de pós é homogeneizada com o auxílio de agentes dispersantes (geralmente esferas de aço), em meio líquido ou à seco. Caso seja necessário compor uma composição química não encontrada em um pó pré-ligado (do inglês *pre-alloyed powder*), pode-se misturar mais de um tipo de pó em proporção adequada para alcançar a estequiometria desejada após sinterização.

Se necessário, a mistura de pós pode ser moída para produzir a cominuição das partículas e/ou formar a composição estequiométrica da liga em cada partícula, através do processo de síntese mecânica (do inglês *mechanical alloying*). O pó moído é então consolidado, em forma de aglomerado, e em seguida é tratado termicamente para se obter a microestrutura e as propriedades desejadas. (Suryanarayana, 2001).

Em geral, a Metalurgia do Pó pode ser dividida em duas categorias principais em relação às características do pó (Neves, 2005):

Pós pré-ligados, do inglês *Pre-alloyed* (PA), obtidos preferencialmente por atomização, e posterior compactação por prensagem isostática à quente. As peças obtidas apresentam excelentes propriedades mecânicas, no entanto, apresentam custo elevado; e

Mistura de Pós Elementares, do inglês *Blended Elementar* (BE), em que a estequiometria é formada pela união de pós de composição química de somente um elemento, como por exemplo, a Liga Nitinol (Ni-50%Ti) formada por pós-

elementares de Níquel e Titânio que se combinam durante a sinterização, formando a liga. Em geral, a obtenção de peças por esta técnica, associa-se à prensagem isostática à frio e posterior sinterização ou prensagem uniaxial à quente.

## **2.1 O Titânio e a Metalurgia do Pó**

Apesar de ligas de Titânio proporcionarem melhor desempenho, a questão do custo deve ser analisada. A Metalurgia do Pó apresenta uma ampla gama de tecnologias e potencial de grande produtividade entre os processos de fabricação capazes de obter peças "próximas da forma final".

Em relação ao processo de usinagem, a Metalurgia do Pó apresenta vantagem devido a uma redução do consumo e das perdas de materiais ocasionadas pelo arrancamento do material na forma de cavaco. Em relação ao processo de fundição, a Metalurgia do Pó apresenta uma série de vantagens, tais como a eliminação de defeitos como rechupes, segregações, inclusões e vazios, bom controle dimensional, microestrutura refinada e rápido processamento. Tratam-se de etapas de processamento que resultam em partes "próximas do formato final" do produto reduzindo assim, o custo global das peças (Yoshiki, 2007).

Em implantes permanentes é importante haver uma superfície contendo poros para facilitar o fluxo sanguíneo, transporte de células e nutrientes, crescimento ósseo e posterior fixação mecânica da estrutura óssea no metal. Para se obter bons resultados de osseointegração, partículas de titânio podem ser sinterizadas, formando assim, um sólido com porosidade adequada para implantes.

As propriedades mecânicas dos produtos de Titânio obtidos através da metalurgia do pó, dependem da composição da liga, da densidade e da microestrutura final do material. A densidade à verde (compactação a frio) e a microestrutura dependerão da natureza do pó (material particulado), da técnica de consolidação específica utilizada e do tratamento térmico utilizado posteriormente (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM

– American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2.).

## **2.2 Etapas da Metalurgia do Pó**

O processo convencional de MP pode ser dividido basicamente em cinco etapas: (1) Obtenção do pó, (2) Mistura e/ou moagem, (3) Compactação, (4) Sinterização e (5) Tratamentos secundários.

### **2.2.1 Obtenção do pó**

O pó de Titânio pode ser produzido por uma variedade de processos que incluem a redução química, hidrogenação/dehidrogenação, atomização a gás, eletrodo rotativo de plasma, dentre outros processos (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7).

#### Atomização

Atomização é o método dominante para a produção de pós de metálicos e pré-ligados de Alumínio, Latão, Ferro, Aços Inoxidáveis, Aços de ferramentas, superligas, ligas de Titânio e outras ligas (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7). Esse processo consiste basicamente em três partes: fusão, atomização (desintegração da massa fundida em gotículas) e solidificação e resfriamento (Thummler, 1994). Em síntese, a atomização consiste em pulverizar um líquido metálico em partículas finas (dimensão micrométrica). Essa pulverização é feita forçando-se a passagem do metal líquido através de um pequeno orifício, onde a seguir é desintegrado por um jato de água, ar ou gás. O metal solidifica imediatamente pela ação combinada do jato e do resfriamento natural causado pela expansão do metal ao deixar o orifício. Mediante um sistema de sucção, o pó é recolhido numa câmara.

O processo de atomização à gás, também chamado de TGA (do inglês *titanium gas atomized*), envolve algumas características únicas como: a fusão é realizada em fornos de indução a vácuo, o material é vazado por um orifício no fundo de um cadinho de cobre refrigerado a água e o bico no qual é vazado o material é aquecido por indução. Nesse processo o filete de metal líquido é desintegrado pela incidência de um gás inerte (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7). Esse processo produz pós esféricos, como resultado da tensão superficial das partículas, no entanto, algumas irregularidades são encontradas devido à formação de camadas de superfície sólida causados pelas reações entre o gás e o produto fundido (Thummler, 1994).

#### Hidrogenação/Dehidrogenação

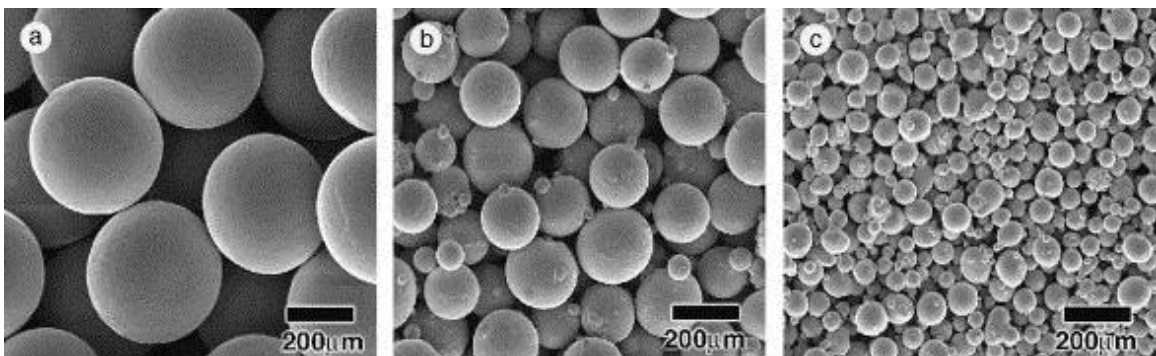
Pesquisas têm sido dedicadas à redução direta do óxido de titânio sem a utilização do processo *Kroll*, principalmente com o objetivo de reduzir os custos. Desta forma, os pós obtidos por Hidrogenação/ Dehidrogenação (HDH) são uma alternativa econômica e capaz de alcançar propriedades suficientes após a sinterização [Chang & Zhao 2013]. O processo HDH é baseado na interação reversível do Titânio com o Hidrogênio. O Titânio tem uma grande afinidade pelo Hidrogênio e é facilmente hidrogenado por aquecimento em atmosfera controlada. O hidreto de titânio ( $TiH_2$ ) é muito quebradiço e pode ser moído até a obtenção de um pó fino. Finalmente, o hidrogênio pode então ser removido com o aquecimento do pó em vácuo. Esse processo não envolve qualquer purificação da fase metálica, pelo contrário, um aumento de Oxigênio e Nitrogênio pode ser esperado no pó final, dependendo da qualidade de Hidrogênio e do sistema de vácuo utilizado (Thummler, 1994).

#### Processo de Eletrodo Rotatório em Plasma

No Processo de Eletrodo Rotatório em Plasma (do inglês *Plasma-Rotating Electrode Process* - PREP), um plasma de Hélio é utilizado para fundir a extremidade de uma barra de rotação rápida e gotículas fundidas são desmembradas e solidificadas em uma atmosfera protetiva. A fusão e atomização são realizadas em uma câmara de aço inoxidável. Comparado com o pó obtido

por gás atomizado, o pó de PREP possui uma granulação mais grosseira. Várias modificações dos processos foram investigadas para produzir pó mais fino. A utilização de um eletrodo de grande diâmetro de disco, em vez de uma barra de eletrodo, foi relatado como capaz de diminuir o tamanho médio das partículas (ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7).

Nomura (2003) realizou um estudo sobre a microestrutura de compactos de Titânio poroso para aplicações biomédicas. O objetivo do experimento foi obter esses compactos por meio da metalurgia do pó, utilizando pós processados através dos métodos de atomização à gás e por eletrodo rotatório em plasma. A fim de se comparar a morfologia dos diferentes tipos de pós, imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas, as quais podem ser visualizadas na Figura 7.



**Figura 7: Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura de pós de Ti com três granulometrias diferentes: (a) 300-500  $\mu\text{m}$  (PREP) (b) 150-250  $\mu\text{m}$  (atomização à gás) e (c) 45-150  $\mu\text{m}$  (atomização à gás).**

Ao se observar a Figura 7, é possível perceber que o pó obtido por Processo de Eletrodo Rotatório em Plasma possui uma forma totalmente esférica e uma superfície lisa (Figura 7 (a)). Por outro lado, os pós atomizados à gás possuem pequenos "satélites" aderentes (Figura 7 (b) e (c)) à superfície das partículas maiores .

### **2.2.2 Moagem Mecânica**

O processo de moagem tem como objetivo reduzir o tamanho da partícula, alterar a morfologia da partícula, formar uma liga de pós aglomerados misturando pós frágeis e dúcteis, misturar pós de diferentes características, modificar as

características das propriedades dos materiais, processar materiais na fase metaestável e ocasionar uma alteração microestrutural no material (Suryanarayana, 2001).

Dentre os tipos de moagem mecânica, a Moagem de Alta Energia (MAE) vem ganhando destaque, pois consiste em um método simples e eficaz de produzir compósitos nanoestruturados a partir da mistura e moagem de pós (Suryanarayana, 2001). O termo moagem de alta energia (do inglês *high energy ball-milling*) é genérico, o qual pode designar vários processos como, por exemplo, processo de elaboração mecânica de ligas (do inglês *mechanical alloying*), quando envolve mistura de pós elementares; moagem convencional ou cominuição/amorfização mecânica (do inglês *mechanical milling*), quando envolve elementos puros ou compostos e, moagem com reação (do inglês *mechanochemical*), quando envolve misturas reativas.

Alguns agentes controladores de processo (do inglês *Process Control Agent - PCA*) podem ser adicionados na mistura visando reduzir e controlar o mecanismo de soldagem a frio e a formação de aglomerados. Estes atuam como lubrificantes, minimizando as tensões superficiais entre as partículas dos pós. Podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, sendo os mais empregados, o ácido esteárico, ácido oxálico, ácido bórico, bórax, alumina, hexano, metanol, etanol, polietileno glicol, dodecano e etil-acetato (Suryanarayana, 2001).

O processo de moagem inicia-se com a mistura, em proporções adequadas dos pós de partida. Em seguida, essa mistura é posicionada em um recipiente de moagem juntamente com as esferas (ou cargas) de moagem levando-se em consideração a razão entre o peso da esfera e o peso do pó. O recipiente de moagem é fechado e a mistura é então processada por um período de tempo até que a homogeneidade desejada seja atingida.

Quando submetidas à moagem de alta energia, as partículas sofrem sucessivos ciclos de deformação promovendo-se a adesão, soldagem e fratura. Para materiais frágeis, o evento de fratura das partículas é bem mais frequente, o que causa uma diminuição do tamanho de partícula e um aumento da área de superfície com maior facilidade. No caso de materiais dúcteis, a capacidade de deformação plástica aumenta a probabilidade de soldagem entre as partículas,

situação que favorece o aumento do tamanho de partícula e a formação de agregados (Benjamin, 1976).

Durante o processo de moagem mecânica, o movimento das esferas causam colisões entre si e os pós, formando assim, aglomerados de pós. À medida que o tempo de moagem aumenta, tende a haver um aumento desses aglomerados, ou seja, a soldagem das partículas dos pós. Simultaneamente à soldagem, e devido a repetição de impactos, ocorre a deformação plástica desses aglomerados. Com o passar do tempo esses se tornam encruados, dessa forma, são levados ao fenômeno de fratura frágil e/ou falha por fadiga. Os fragmentos gerados por estes mecanismos continuam a terem seus tamanhos reduzidos, chegando a um tamanho intermediário, entre as partículas refinadas e os compactos. Neste estágio a tendência à fratura é maior que a soldagem. Com o aumento do tempo de moagem, é atingido o equilíbrio de forma-estado, no qual é alcançado um balanço na taxa de soldagem e de fragmentação, ou até que seja atingido um tamanho tão pequeno que não permita mais a nucleação e propagação da trinca. Neste momento, pode-se dizer que o equilíbrio entre a soldagem e a fratura foi alcançado e que, dependendo do tempo de moagem, as partículas podem estar na escala nanométrica (Zhang, 2004).

Um grande desafio na moagem é evitar ou minimizar a contaminação do pó durante o processo de fabricação por agentes contaminantes, que são inerente ao processo. Em consequência da alta reatividade de alguns pós, uma atmosfera controlada com gases inertes ou vácuo, são indicados para a redução da contaminação. No entanto, é inevitável a contaminação pelo sistema de moagem vaso-material. A contaminação ocorre quando partículas do vaso são incorporadas pelo material e vice-versa. É comum este tipo de contaminação em sistemas de materiais dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil com o vaso, devido a diferença do material do moinho com o matéria (Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009).

A moagem mecânica é um processo complexo que envolve a otimização de um número de variáveis necessárias para alcançar a fase e a microestrutura desejada. Alguns desses parâmetros de controle são: velocidade de rotação, tipo de moinho, quantidade de material, razão de peso esferas/pó, tamanho e peso de esferas, atmosfera de moagem, tempo, agentes controladores e temperatura

de moagem. O tamanho da partícula do pó não é uma variável muito crítica, no entanto, esse tamanho deve ser menor que a esfera utilizada na moagem, isto porque, o tamanho das partículas diminui exponencialmente com o tempo e atinge valores de alguns microns somente após alguns minutos de moagem (Suryanarayana, 2001).

Diferentes tipos de equipamentos podem ser utilizados na moagem de alta energia. Estes diferem em sua capacidade, eficiência de moagem e nos dispositivos adicionais para aquecimento ou resfriamento. Os moinhos mais comuns são os vibratórios, os planetários, os atritores e os convencionais.

### **2.2.3 Compactação**

A compactação visa consolidar os pós e reduzir a fração de vazios (poros), isto é, elevar a densidade aparente e aumentar o número de contatos entre as partículas, com objetivo de melhorar resistência a verde e facilitar o manuseio antes da sinterização (Neves, 2005). Após a compactação, a peça é chamada de "compactado verde". A consistência do compactado verde faz lembrar uma "paçoca de amendoim", ou seja, muito frágil e quebradiça. A densidade e a resistência são duas características importantes nesta etapa, pois influenciam as propriedades mecânicas da peça final.

Considerando os processos mais comuns de compactação – compactação em matriz rígida e compactação isostática – pode-se dividir o comportamento dos pós, quando submetidos à compressão, em três estágios (Chiaverini 1992): (1) No primeiro estágio as partículas do pó são rearranjadas, de modo a eliminar parcialmente a formação de vazios e fragmentação de aglomerados; (2) O segundo estágio envolve a deformação plástica das partículas. A profundidade da deformação plástica depende da dutibilidade do pó. Existe uma relação entre a deformação plástica do pó e sua compressibilidade. A deformação é mais profunda em pós de metais dúteis. Contudo, mesmo com esses pós dúteis, a compressibilidade ou densidade verde (obtida no compacto verde) pode variar muito. Outro fator a considerar é a porosidade: pós com porosidade, principalmente aqueles obtidos por redução de óxidos, ao contrário de pós que não são porosos (atomizados e eletrolíticos), possuem características de baixa compressibilidade; (3) No terceiro estágio, as

partículas de pó que permaneceram frágeis devido ao encruamento dos estágios anteriores, quebram-se e formam fragmentos menores.

Em uma pesquisa realizada por Gronostajski e seus colaboradores, 2009, foi estudado a influência do método de obtenção de um pó de Ti-6Al-4V sobre a densificação do material quando submetidos aos processos de compactação a frio e a quente. O pó metálico foi obtido pelos métodos de hidrogenação/dehidrogenação e atomização a gás. Os resultados evidenciam que os pós produzidos por HDH (caracterizado por uma geometria irregular) apresentam uma boa compatibilidade com a compactação a frio, sendo que não há necessidade de se utilizar pressões acima de 550 MPa, uma vez que, quando este valor for ultrapassado, a porosidade material, depois de sinterizado, é quase constante e de 5,7%. No caso do pó produzido por atomização a gás, não foi possível obter amostras compactas com a compactação a frio, pois todas se quebraram ao serem retiradas do molde. Em relação ao processo de compactação a quente, o compacto foi obtido por pós produzidos por atomização a gás. Essa combinação mostrou ser possível para fabricação de produtos de Titânio em escala industrial, como por exemplo a indústria biomédica, uma vez que combina a sinterização e a compactação.

#### **2.2.4 Sinterização**

O termo sinterização descreve um tratamento térmico durante o qual uma massa de pó ou pó compactado é densificado e adota a composição desejada, sem que haja fusão, resultando em retração dimensional e maior resistência mecânica. Um cuidado especial deve ser dado no controle dos períodos de aquecimento e resfriamento com o intuito de se evitar defeitos de fabricação. As temperaturas de sinterização utilizadas para a produção comercial de pós de uma única fase é de 2/3 a 4/5 da temperatura de fusão do principal constituinte (European Powder Metallurgy Association, 1997).

A etapa de sinterização pode ser definida como um processo físico, termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material, inicialmente em contato mútuo, adquira resistência mecânica. A força motriz da sinterização é o decréscimo da energia superficial livre do conjunto de partículas, atingido pela diminuição da superfície total do

sistema. Em muitas ocasiões, isto traz como consequência a eliminação do espaço vazio existente entre as partículas, resultando em um corpo sólido completo ou parcialmente denso (Silva, 1998).

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização em fase sólida e a sinterização em fase líquida. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto que o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização em fase líquida (Silva, 1998).

Os métodos convencionais de sinterização – sem aplicação de pressão na amostra – são muito utilizados devido a sua viabilidade econômica, contudo favorece o crescimento de grão e limita a densidade final do sólido fabricado. Já os métodos de HP (*hot pressing*), HIP (*hot isostatic pressing*) e SPS (*Spark Plasma Sintering*), os quais aplicam pressão externa ao material particulado, resultam em compostos de maior densidade relativa (menor volume de porosidade residual). Isso porque os esforços de compressão favorecem mecanismos de densificação como a difusão de contornos de grãos e deformação plástica, no caso de materiais policristalinos e o escoamento viscoso, no caso de partículas de materiais amorfos (Rahaman, 2008).

### **3. Spark Plasma Sintering (SPS)**

A Sinterização por Faísca de Plasma (do inglês *Spark Plasma Sintering - SPS*) ou, mais corretamente denominada, Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada, é uma tecnologia de sinterização rápida desenvolvida no Japão, na década de 1990 [Omori, 2000]. A tecnologia realiza sinterização de materiais a temperaturas inferiores e em um menor período de tempo de modo que, taxas de aquecimento tão altas quanto 500°C/min, são possíveis por meio de aquecimento por efeito *Joule*. Alguns autores, como Shearwood [2005], acreditam que a alta energia combinada com uma baixa tensão de corrente pulsada gera momentaneamente temperaturas extremamente elevadas e localizadas (até dezenas de milhares de graus Celsius) entre as partículas de pó, fazendo com que a superfície das partículas se vaporize ocasionando a fusão localizada entre as mesmas.

A ideia de materiais metálicos sinterizados por um processo de descarga elétrica foi originalmente proposta na década de 1960. Com base neste conceito, três processos de sinterização foram desenvolvidos e comercializados nos últimos anos: *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Plasma Activated Sintering* (PAS) e *Electroconsolidation*. Esses processos são semelhantes a prensagem a quente convencional no qual os precursores são carregadas numa matriz e uma pressão uniaxial é aplicada durante a sinterização. No entanto, em vez de se utilizar uma fonte de calor externa, uma corrente contínua é aplicada sobre a amostra. Isto implica que a própria matriz atue como fonte de calor e que a amostra seja aquecida de fora para dentro (Nygren, 2003).

Os trabalhos pioneiros relacionados a processos que deram origem ao processo SPS começaram em 1906, quando o primeiro equipamento de corrente contínua de sinterização foi desenvolvido por Bloxam AG e posteriormente foi aperfeiçoado por D'Adrian e Taylor. No Japão, a partir da proposta de uso do plasma em uma máquina de descarga elétrica para sinterização de metais e cerâmicas, um processo semelhante foi desenvolvido e patenteado em 1960 por Inoue. No entanto, por causa da falta de tecnologia naquela época, onde os campos de aplicação eram limitados, havia problemas não resolvidos associados à produção industrial, o alto custo dos equipamentos e a eficiência da sinterização levaram a não utilização dessa técnica em larga escala. Havia poucos estudos sobre a investigação do processo SPS até a última metade da década de 1970. No final de 1980, a patente expirou, e deu-se início a uma segunda geração de equipamentos SPS no qual pequenas unidades experimentais foram fabricadas sendo que, o carregamento máximo de sinterização chegava a 5 toneladas e os pulsos de corrente atingiam valores de até 800 amperes (Tokita, 2000). Desde o início de 1990, o processo SPS tem sido desenvolvido para a terceira geração (Xie, 2013).

Recentemente, com a chegada dessa terceira geração de SPS, mais evoluída (carregamento máximo de 10 a 100 toneladas e pulsos de corrente de 2.000 a 20.000 A), o método ganhou reconhecimento e credibilidade no processamento de materiais e atraiu a atenção de engenheiros e pesquisadores da área de materiais (Tokita, 2000).

Muitas aplicações dessa técnica são oriundas da necessidade de fabricação de materiais nanoestruturados utilizando pós nanométricos como material de partida. A tecnologia de SPS é uma das técnicas mais recentes e avançadas de processamento utilizada para criar materiais densos a partir de pós, no qual é possível realizar a sinterização contínua até atingir uma densificação completa com um crescimento (coalescimento) mínimo de grãos (Wang, 2013).

No ano de 2009, Weidmann e seus colaboradores, investigaram a preparação de uma liga de TiMn, utilizando-se primeiramente o conceito de síntese mecânica e em seguida, a sinterização por corrente elétrica pulsada. Os resultados obtidos mostraram que altos valores de densidade relativa foram alcançados (99%) quando a liga foi submetida a sinterização por corrente elétrica pulsada durante 5 minutos à uma temperatura de 700°C, comprovando que o método SPS é capaz de conferir altos valores de densidade.

Angerer (2005) realizou alguns experimentos de compactação de pós nanoestruturados de carbonitreto de Titânio utilizando a sinterização por corrente elétrica pulsada. Os resultados obtidos foram comparados com outros métodos convencionais como a sinterização sem pressão, sinterização sob pressão de gás e prensagem a quente. As amostras sinterizadas por SPS, alcançaram uma densidade acima de 95% quando submetidas a um intervalo de temperatura entre 1600-1800°C durante apenas 1 minuto. As amostras obtidas por sinterização sob pressão de gás, por exemplo, alcançaram uma densidade próxima a 95 %, no entanto, a temperatura de trabalho foi superior a 2100 °C durante 45 minutos. Além disso, o tamanho de grão das amostras sinterizadas sob pressão de gás, são três vezes maiores do que os sinterizados por SPS.

Lang, Zhang e Yang (2013) fabricaram o biomaterial Ti-6Al-4V a partir da moagem de pós e posterior sinterização por corrente elétrica pulsada. O efeito do tempo de moagem e a microestrutura obtida foram objetos de discussão neste trabalho. Pós atomizados com granulometria variando entre 15-76 nm foram moídos com diferentes tempos de moagem compreendidos entre 10 e 50 horas e sinterizados via SPS a 850°C durante 4 minutos. A microestrutura obtido é do tipo bimodal, com tamanho médio de grãos equiaxiais de 0,51-0,89 µm. O limite

de escoamento à compressão dos compactos sinterizados foi melhorado; enquanto isso, a plasticidade foi reduzida com o aumento do tempo de moagem, causada pelo reforço intersticial ocasionado pela contaminação durante a moagem. Com um tempo de moagem de 10 horas foi possível atingir um limite de escoamento à compressão de 1260 MPa e uma deformação necessária para a fratura de 20%. A alta resistência aliada a razoável plasticidade é atribuído a microestrutura bimodal e o controle dos elementos intersticiais.

### **3.1 Mecanismo de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada**

O sistema SPS é composto por dois eletrodos verticais responsáveis pela passagem da corrente elétrica e compressão mecânica, um gerador de pulsos de corrente elétrica, uma câmara de atmosfera controlada, uma unidade de controle de temperatura e pressão, controles de água de resfriamento e válvulas do sistema de vácuo.

Na Figura 8 está representado um esquema do sistema SPS. O pó do material a ser processado é alocado dentro de um molde de grafite (*sintering die*) e entre os eletrodos/punções compactadores (*upper punch* e *lower punch*) dentro da câmara de sinterização. Através dos eletrodos é aplicado um esforço de compressão mecânica e uma alta densidade de corrente elétrica pulsada que aquecem a matéria-prima na forma de pó. A baixa resistividade elétrica e a alta condutividade térmica do grafite, além do fato de ser diretamente aquecido pela corrente elétrica (efeito *Joule*), aumentam a eficiência do processo de sinterização em razão do rápido aquecimento e resfriamento.

Tokita, em 2000, propôs que quando uma faísca de descarga elétrica surge num intervalo ou no ponto de contato entre as partículas do material, uma alta temperatura local, de dezenas de milhares de graus Celsius, é gerada momentaneamente. Essa elevada temperatura provoca a evaporação e fusão na superfície das partículas do pó e um pescoço (do inglês *neck*), em torno da área de contato entre as partículas, é formado.

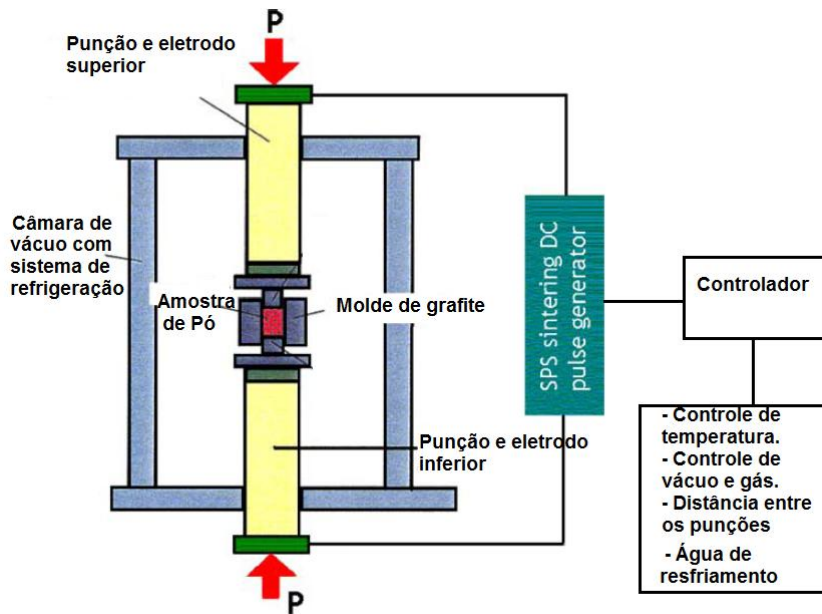
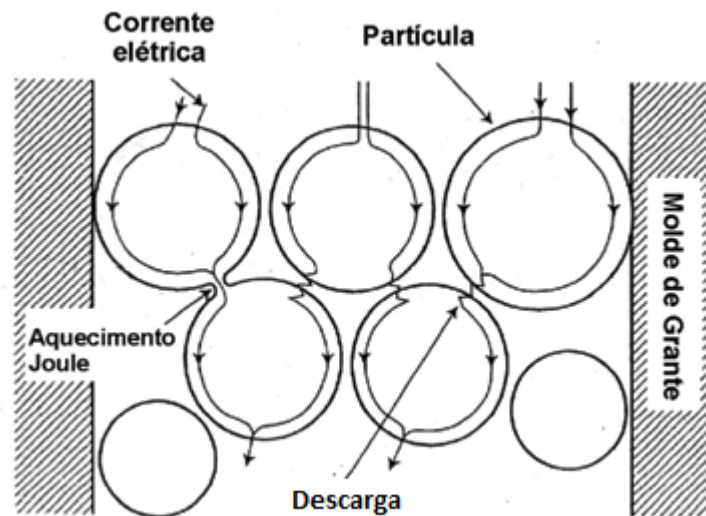


Figura 8: Esquema do sistema SPS.

Fonte modificada de Angerer, P. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders, 2005.

Na Figura 9 está ilustrado esse fenômeno de “empescoamento” entre as partículas do pó durante a descarga elétrica. É possível observar também como o pulso de corrente flui através das partículas do pó, de um material condutor dentro da matriz de grafite. Esse pulso de corrente elétrica aplicado diretamente nas partículas pode gerar (1) *Spark Plasma*: esse fenômeno tem como efeito a ativação da superfície das partículas e início da fusão entre as mesmas; (2) Pressão de impacto pela geração do plasma: ocasiona a eliminação de impurezas existentes na superfície das partículas do pó; (3) Efeito *Joule*: gera um estado local de altíssima temperatura e (4) Campo elétrico: a ação do campo elétrico causa uma rápida difusão devido à alta velocidade de migração dos íons (Tokita, 2000).



**Figura 9: Fenômeno de empescoçamento das partículas durante o aquecimento.**

**Fonte: Tokita, 2000.**

A maioria das técnicas convencionais de sinterização exige uma alta temperatura de trabalho para a densificação dos materiais resultando em um crescimento indesejado dos grãos, prejudicando assim suas propriedades finais, uma vez que materiais com grãos mais grosseiros possuem menor dureza e resistência ao desgaste do que materiais com grãos mais finos. Isso ocorre devido ao fato de que esses últimos apresentam maior número de contorno de grãos, sendo que essa região funciona como uma barreira a movimentação de discordâncias e deformação plástica. Com o objetivo de se obter melhores resultados em relação ao crescimento de grãos durante o processo de sinterização de materiais nanométricos, várias técnicas não convencionais vêm sendo propostas. Dentre elas, destacam-se a utilização de inibidores de crescimento de grão, densificação sob alta pressão e compactação com pulso magnético (Trombini, 2006).

O pesquisador Nygren (2003) ressalta em suas pesquisas que alguns fatores contribuem para que esse processo de densificação rápida ocorra no SPS como: rápida transferência de calor, pressão mecânica superior em comparação aos processos de prensagem a quente normais, altas taxas de aquecimento e arrefecimento e o uso de corrente elétrica pulsada, o que implica

que as amostras também são expostas a campos elétricos e magnéticos e portanto, uma melhor eficiência do processo de sinterização.

#### **4. Controle do crescimento e tamanho do grão: Estrutura Harmônica**

Tem sido observado que materiais com microestrutura homogênea de grãos ultra-finos possuem uma maior resistência mecânica em comparação com materiais policristalinos convencionais. No entanto, materiais com microestrutura de grãos ultra-finos apresentam uma ductilidade limitada devido à sua instabilidade plástica. Desta forma, melhorar a ductilidade desses materiais sem comprometer a sua resistência mecânica resultaria em materiais mais atraentes comercialmente (Ameyama, 2012).

Nos últimos anos, tem sido demonstrado que os materiais que possuem um tamanho de grão bimodal possuem alta resistência e ductilidade razoável. Nessas microestruturas, os grãos ultra-finos proporcionam um aumento da resistência mecânica, enquanto a estrutura com grãos grosseiros garante a conservação da ductilidade (Sekiguchi, 2010).

A chamada estrutura harmônica consiste em uma estrutura de rede tridimensional com uma conexão contínua de regiões de grãos ultra-finos e homogêneos dispersos em uma colônia de grãos grosseiros (Ameyama, 2012). As regiões de grãos ultrafinos é chamada de carapaça (do inglês *shell*), enquanto a região grosseira, é comumente chamada de núcleo (do inglês *core*). A Figura 10 é uma representação esquemática da estrutura harmônica, na qual podem ser observadas as regiões com grãos mais grossos envolvida por uma região com grãos mais refinados.

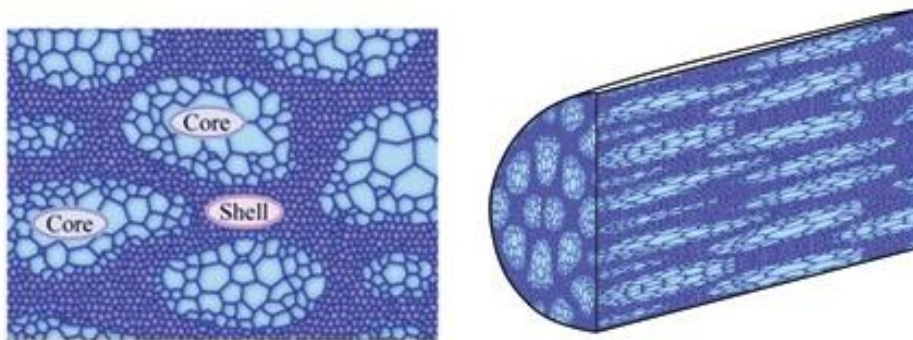


Figura 10: Representação esquemática da presença da estrutura harmônica em um material.

Fonte: Ritsumei University. Acesso em: [www.ritsumei.ac.jp/eng/html/research/areas/feat-researchers/interview/ameyama\\_k.html/](http://www.ritsumei.ac.jp/eng/html/research/areas/feat-researchers/interview/ameyama_k.html/)

O pesquisador Kei Ameyama tem realizado vários estudos sobre a estrutura harmônica em diversos tipos de materiais. Em 2012, realizou um estudo com o Titânio puro e a liga Ti-6Al-4V com o intuito de se obter uma estrutura harmônica utilizando os conceitos da Metalurgia do Pó (MP) e da tecnologia de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (SPS). O resultado obtido foi que, através do controle dos parâmetros de moagem mecânica e de sinterização, foi possível se obter uma estrutura harmônica tanto do Titânio puro como da liga Ti-6Al-4V. Foi observado também uma melhora nas propriedades mecânicas através do aumento da resistência a tração e do alongamento quando comparados à materiais de microestrutura compacta e homogênea obtidos a partir dos pós iniciais. Os resultados podem ser observados nas Figuras 11 e 12 e Tabela 4.

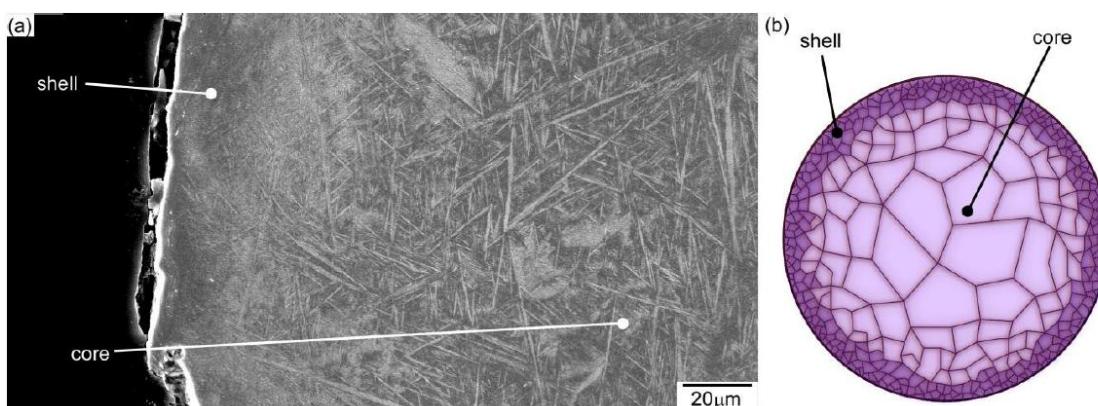
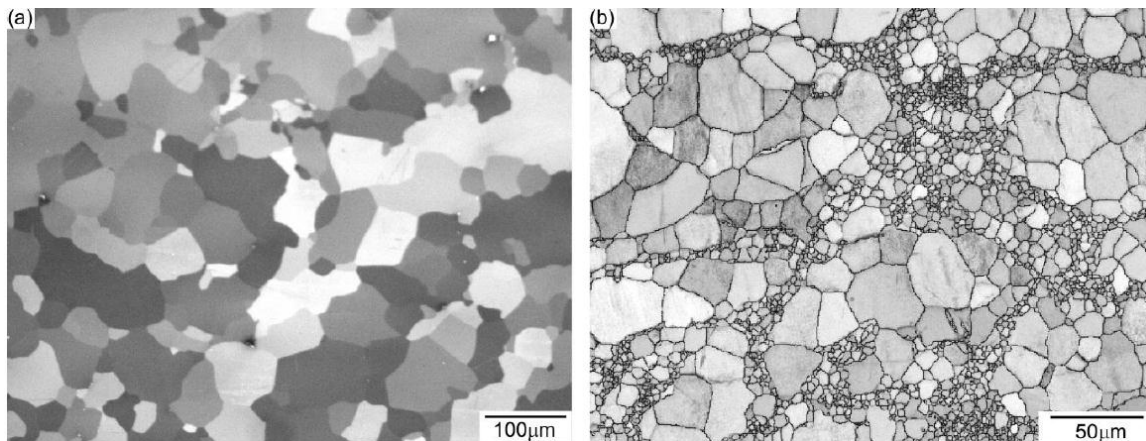


Figura 11: (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma seção transversal da liga Ti-6Al-4V (b) representação esquemática da estrutura harmônica



**Figura 12: (a) Imagem de microscopia ótica de um pó inicial de titânio puro compacto de estrutura homogênea equiaxial (b) Imagem de EBSD (Difração de Elétrons Retroespalhados) de Titânio puro obtido via SPS.**

**Tabela 4: Comparação das propriedades do Titânio puro e liga Ti-6Al-4V**

Propriedade	Titânio Puro		Liga Ti-6Al-4V	
	Homo-equiaxial	Harmônica	Homo-acircular	Harmônica
Resistência à tração (MPa)	490	619	934	1043
0.2% lim. elasticidade (MPa)	371	547	836	950
Alongamento uniforme (%)	8.6	9.8	5.9	6.4
Alongamento total (%)	31.2	30.4	18.7	22.7

Vajpai e colaboradores (2015) estudaram o efeito da estrutura harmônica no comportamento de deformação e nas propriedades mecânicas da liga Cr-Co-Mo. Foram obtidos compactos dessa liga a partir da moagem de pós PREP pré-ligados de Cr-Co-Mo e posterior sinterização por corrente elétrica pulsada. Os resultados indicaram que as amostras com estrutura harmônica exibiram maior resistência, tanto resistência à deformação e resistência à ruptura, bem como uma maior ductilidade, em comparação com as amostras com grãos grosseiros. Constatou-se também que as amostras com estrutura harmônica. A liga Co-Cr-Mo demonstrou um comportamento de deformação muito complexo, no qual a região do escudo (grãos finos) é mais suscetíveis a deformação em comparação com as regiões centrais de grão grosseiro, sob uma dada tensão.

Recentemente, em 2014, Kei Ameyama estudaram o mecanismo de formação da estrutura harmônica e a sua influência nas propriedades mecânicas da liga Ti-6Al-4V. Foi concluído que a deformação plástica na superfície das partículas foi responsável pela formação da região equiaxial e de grãos menores, de forma que a superfície das partículas sofreram mais com os impactos durante o processo de moagem, em comparação com o núcleo da partícula. Em relação as propriedades mecânicas, ocorreu um aumento da resistência mecânica e da ductilidade em comparação com as amostras obtidas a partir dos pós iniciais.

## MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Titânio e suas ligas têm sido amplamente empregados em aplicações industriais e biomédicas devido ao seu baixo módulo de elasticidade, densidade relativamente baixa, alta dureza e resistência a corrosão. Vários estudos relatam que, em comparação com as ligas de Titânio convencionais (microestruturadas), as ligas com grãos ultrafinos apresentam uma maior resistência mecânica, maior resistência à corrosão e melhor desempenho em fadiga. Além disso, as ligas de Titânio biomédicas com grãos ultrafinos utilizados em implantes ortopédicos e dentários, podem induzir o crescimento de tecidos ósseos (Lin, 2013).

A metalurgia do pó provou ser um dos métodos mais rentáveis para produzir nanoestruturas (Suryanarayana, 2001), mas a ductilidade limitada de materiais nanoestruturados, que é causado pela instabilidade plástica na fase inicial de deformação, é uma grande barreira para as suas aplicações comerciais generalizadas (Ameyama, 2012). Nos últimos anos, tem sido demonstrado que os materiais com uma granulometria bimodal possuem alta resistência e ductilidade razoável. Nessas microestruturas, grãos ultrafinos proporcionam um aumento da resistência mecânica, enquanto a estrutura de granulação grosseira garante a conservação da ductilidade (Sekiguchi, 2010).

Diante deste cenário, o objetivo geral proposto nesse trabalho é obter uma liga biomédica de Ti-6Al-4V com estrutura harmônica através de moagem mecânica de pós atomizados a gás, seguida de sinterização por corrente elétrica pulsada com o intuito de se comparar as propriedades mecânicas em relação a liga Ti-6Al-4V comercial.

Como objetivos específicos, espera-se definir os parâmetros de moagem para obtenção da microestrutura harmônica, identificar o mecanismo de transformação microestrutural, verificar a influência da temperatura de sinterização na densificação e consolidação das partículas, bem como garantir a ausência de elementos intersticiais contaminantes, e por fim, comparar as características e propriedades da amostra sinterizada com a liga metalúrgica comercial Ti-6Al-4V.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo estão detalhados a metodologia e os procedimentos experimentais, relatando os materiais utilizados, as técnicas de processamento do material, a preparação das amostras, os equipamentos utilizados, as técnicas de caracterização e ensaios realizados, afim de preparar a liga Ti-6Al-4V por SPS e investigar a microestrutura e o comportamento mecânico das amostras.

### **1. Material**

O estudo de moagem e sinterização via SPS foi realizado utilizando-se pós pré-ligados da liga Ti-6Al-4V atomizados à gás, adquiridos da empresa TLS Technick (Bitterfeld, Alemanha), o qual apresenta partículas de formato esférico e possui granulometria  $\leq 200 \mu\text{m}$ . Está apresentado no Anexo A, o laudo técnico emitido pelo fornecedor.

Por motivo de comparação, paralelamente aos experimentos de moagem e sinterização, foram realizadas as caracterizações com a liga Ti-6Al-4V recozida comercial advinda da empresa Titanium do Brasil. As dimensões da amostra da liga Ti-6Al-4V comercial eram 19,05 mm de diâmetro e 0,5 m de comprimento. Está apresentado no Anexo B o laudo técnico emitido pelo fornecedor.

### **2. Moagem**

Foi utilizado o moinho de alta energia do tipo planetário, da marca Retsch (Alemanha), modelo PM 100, com potência de 1250 W e espaço de trabalho para um vaso alocado no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica, como pode ser visto na Figura 13.

Os corpos moedores usados foram esferas de carboneto de tungstênio (tungstênio 94% e cobalto 6%) e esferas de aço AISI 52100 (carbono 0,98-1,1%, cromo 1,3-1,6%, manganês 0,25-0,45%, fósforo 0,025%, silício 0,15-0,35%, enxofre 0,025% e ferro balanço), onde em ambos os casos o diâmetro era de 10 mm. Foi utilizado um vaso de carboneto de tungstênio (tungstênio 94% e cobalto 6%) com 50 ml de volume útil como demonstrado na Figura 14.

Foi realizada uma moagem para promover a adesão do material (liga de Titânio) na parede do vaso formando uma camada na parede do recipiente e em

torno das esferas, com o intuito de reduzir posteriores contaminações, principalmente por Oxigênio e Carbono. O pó que não permaneceu aderido as superfícies foi descartado, devido a contaminação.



**Figura 13: Moinho de alta energia Retsch PM 100 (Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica).**



**Figura 14: Vaso e superfície das esferas recobertas com uma camada de Ti-6Al-4V aderida.**

Os parâmetros de moagem e sinterização tais como razão esfera/pó, tempo de moagem, velocidade, temperatura, tempo de sinterização e pressão de compactação foram otimizados de acordo com a Tabela 5. As condições iniciais foram escolhidas levando em consideração os trabalhos do pesquisador Kei Ameyama (2012, 2014). Nota-se que foi utilizado uma baixa rotação e uma

baixa razão esferas/carga com o intuito de apenas deformar plasticamente a superfície das partículas do pó.

**Tabela 5: Parâmetros de moagem e sinterização**

Amostra	Parâmetros de moagem						Parâmetros de sinterização		
	Massa pó (g)	Material esfera	Massa esfera (g)	Velocidade de rotação (rpm)	Tempo (horas)	Razão esferas/carga	T (°C)	Tempo (minutos)	Pressão (MPa)
1	50	x	x	x	x	x	800	10	50
2	50	WC	90	200	24	1,8:1	800	10	50
3	50	WC	90	200	48	1,8:1	800	10	50
4	50	WC	90	400	24	1,8:1	800	10	50
5	30	52100	54	200	24	1,8:1	800	10	50
6	30	52100	54	200	24	1,8:1	800	10	50
7	30	52100	54	200	24	1,8:1	900	10	50
8	30	52100	54	200	24	1,8:1	1000	10	50
9	30	52100	54	200	24	1,8:1	600	10	50
10	30	52100	54	200	24	1,8:1	700	10	50

A amostra 1 foi sinterizada com o pó como recebido, onde dessa maneira esta amostra foi uma referência de comparação para as amostras fabricadas com o pó moído.

As amostras 2 (moagem a 200 rpm, durante 24 horas), 3 (moagem a 200 rpm durante 48 horas) e 4 (moagem a 400 rpm durante 24 horas) foram fabricadas com pós moídos utilizando-se esferas de carboneto de tungstênio. Posteriormente, decidiu-se substituir as esferas de carboneto de Tungstênio por esferas de aço, as quais são facilmente encontradas no mercado e possuem um custo inferior aquelas de carboneto de tungstênio.

A partir da amostra 5 (moagem a 200 rpm durante 24 horas) foram utilizadas esferas de aço AISI 52100, o que implica que para uma mesma relação esfera/pó é necessário um número maior de esferas, visto que a densidade do aço AISI 52100 é menor que a do carboneto de Tungstênio ( $7,83 \text{ g/cm}^3$  contra  $14,8 \text{ g/cm}^3$ ). O aumento do número de esferas resultou num aumento do volume total, o que ocasionou a redução do volume de pó a ser moído.

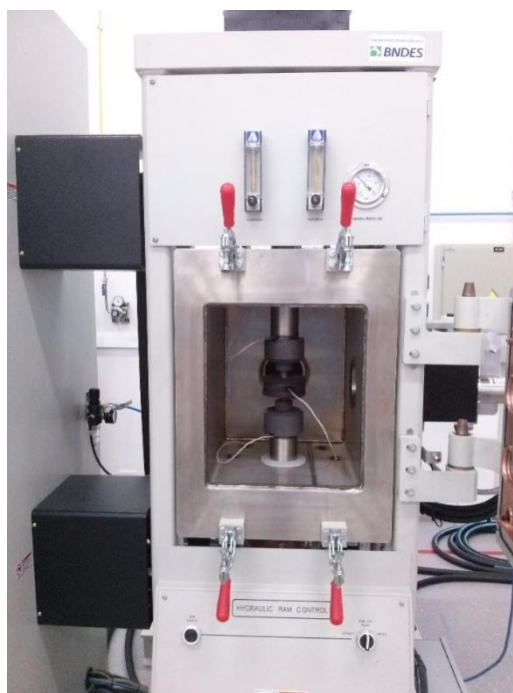
A partir da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas) os ciclos de moagem foram realizados em atmosfera protetiva, sendo que a alocação do pó dentro do vaso de moagem foi realizado em uma *glovebox* Braun, modelo

Unilab 1950/780 com presença de  $< 1$  ppm de Oxigênio em atmosfera de Argônio.

### 3. SPS

O equipamento SPS utilizado foi o modelo SPS 10-4, fabricado pela empresa GT Advanced Technology (Figura 15), e está alocado no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. A temperatura foi monitorada no eletrodo superior e no eletrodo inferior, bem como na matriz de sinterização. Termopares do tipo K ficaram posicionados em furos cegos de 2 mm de diâmetro perpendiculares ao eixo de compactação. O carregamento mecânico de compressão uniaxial é realizado entre dois eletrodos de aço inoxidável de diâmetro 80 mm, sendo o superior móvel e o inferior fixo.

Os parâmetros de sinterização, tais como temperatura, pressão de compactação, taxa de resfriamento e tempo são introduzidos em um *software* denominado Itools. A potência elétrica liberada pelo sistema para promover o aquecimento do material é controlada por um EURO THERM 2402 e desta forma, o processo é dependente da temperatura.



**Figura 15: Equipamento SPS 10-4 GT Advanced Technology (Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica).**

Inicialmente as amostras foram sinterizadas a 800°C, durante 10 minutos sob uma pressão de compactação de 50 MPa. A amostra resultante possui um diâmetro de 20 mm e uma espessura de aproximadamente 5 mm, visto que foram utilizadas dosagens de 10 g de pó para cada ciclo.

#### 4. Molde e Punções

Foi utilizado um molde de grafite cilíndrico com diâmetro interno de 20,01 mm, diâmetro externo de 50,00 mm e altura de 40,00 mm. Após o pó ser alocado dentro do molde, dois punções do mesmo material com diâmetro de 20 mm e altura de 30 mm, mantinham o pó dentro do molde de modo a transmitir os esforços de compressão e fechar o circuito para a passagem de corrente elétrica. Afim de se evitar o atrito entre o punção e o molde e também para facilitar a retirada dos punções após a sinterização, utilizou-se um papel de grafite na parede interna do molde e nas superfícies de contato entre o punção e o pó. Por fim, fez-se uso de uma manta de grafite para diminuir as trocas de calor do molde com o ambiente. A Figura 16 ilustra o molde e os punções utilizados.



**Figura 16: Molde e punção de Grafite.**

## 5. Caracterização Microestrutural

A técnica de metalografia foi empregada para a caracterização da microestrutura dos pós e das amostras sinterizadas. Para a realização desta análise, o plano de interesse da amostra sinterizada foi cortado com o auxílio de uma cortadeira de precisão da marca Buehler e modelo ISOMET 5000 e o embutimento das amostras realizado a quente sobre pressão, no qual uma resina fenólica sólida e particulada foi utilizada. Os parâmetros adotados durante o embutimento foram: 180°C, 290 bar, tempo de aquecimento de 2:30 minutos e tempo de resfriamento de 1:30 minutos.

Em seguida, a superfície das amostras embutidas foi lixada a 300 rpm com auxílio de lixas de carboneto de silício de granulometria #200, #400, #600, #800 e #1200. A cada troca de lixa, as amostras foram movimentadas em 90° com o intuito de se eliminar os riscos oriundos da lixa anterior. Por fim, foi realizado o polimento ao nível de espelho a 150 rpm com o auxílio de abrasivo a base de alumina 0.05 µm (70 %) e peróxido de hidrogênio (30%). O tempo de polimento foi de aproximadamente 7 minutos.

Para revelar a microestrutura foi utilizado o reagente químico Kroll (1,5 mL HF, 4,0 mL HNO<sub>3</sub>, 94 mL H<sub>2</sub>O), onde as amostras eram imersas durante aproximadamente 30 segundos. A Figura 17 mostra um exemplo de uma amostra sinterizada após ser cortada e uma amostra embutida da liga Ti-6AL-4V.

O procedimento de preparação das amostras descrito nessa seção foi o mesmo utilizado para as análises de microdureza, macrodureza e identificação das fases cristalinas.



Figura 17: Amostras da liga Ti-6AL-4V sinterizadas via SPS.

## 6. Medidas de Densidade

As medidas de massa da liga Ti-6Al-4V comercial e sinterizada foram realizadas com uma balança de precisão do fabricante Mettler Toledo, modelo XS204 com sensibilidade de 0.00001 grama, alocado no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. A determinação da densidade foi realizada pelo método de Arquimedes, de acordo com a norma ASTM B962-08. A densidade de Arquimedes ( $\rho_s$ ) foi calculada pela equação 2, no qual foi considerado densidade teórica de 4.43 g/cm<sup>3</sup>.

$$\rho_s = (m / (m - ma)) \rho_{\text{água}} \quad (2)$$

onde  $m$  é a massa da amostra,  $ma$  é a massa aparente e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água.

## 7. Microdureza e Macro dureza

A técnica de ensaio de microdureza Vickers é um método rápido e eficaz que permite obter medições de dureza em regiões pequenas e selecionadas de um corpo de prova. A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. (Souza, 1974). O ensaio de

microdureza foi realizado pelo método de Vicker de acordo com a norma ASTM 384, com um durômetro produzido pela Buhler, modelo MicroMet 6040, com carregamento de 0,5 Newtons e permanência de 15 segundos.

Para o ensaio de macrodureza, utilizou-se a escala C da dureza Rockwell (150 kgf e penetrador cônico de diamante). Esse ensaio é definido na norma ASTM E 18 e baseia-se na diferença de profundidade causada por duas aplicações de carga (ASM – American Society for Metals Handbook. *Mechanical Testing and Evaluation*. v. 8). Foi utilizado um durômetro marca BUEHLER, modelo Rockwell 574. Ambos equipamentos encontram-se alocados no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica.

## **8. Morfologia Superficial**

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é de fundamental importância para o estudo de superfícies de biomateriais, uma vez que permite a visualização da sua morfologia. Imagens formadas por elétrons retroespalhados permitem identificar regiões com diferentes composições químicas e realçar detalhes na superfície, tais como trincas e poros. Outra razão é a possibilidade de analisar a composição química da superfície através do equipamento de Espectroscopia de raios-X por Energia Dispersiva (do inglês *energy dispersive x-ray spectroscopy* - EDS), associado ao MEV (Geiss, 1992).

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para a análise da morfologia dos pós da liga de Ti-6Al-4V. O equipamento utilizado foi o da marca Hitachi, modelo TM3000, alocado no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. A análise por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva) é uma ferramenta complementar ao MEV que permite caracterizar quimicamente materiais metálicos e semicondutores (software Qauntax do fabricante Bruker).

A amostra já embutida foi fixada em um porta amostra e em seguida aproximada de uma barra padrão afim de fixar a altura de 8 mm de distância do feixe de elétrons.

## 9. Estrutura Cristalina

A difração de raios X é utilizada para determinações de estrutura cristalina. Um feixe de raios X direcionado sobre um material cristalino pode sofrer difração como resultado da sua interação com uma série de planos atômicos paralelos. O feixe não sofre uma considerável modificação de seu comprimento de onda, mas sim uma diferença de fase associada ao espaçamento dos átomos. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3)$$

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

As fases cristalinas da liga Ti-6Al-4V foram identificadas utilizando-se um difratômetro de raios X da marca Shimadzu modelo XRD-7000. As medidas foram feitas utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  monocromática com potencial de 40 kV e 30 mA na geometria  $2\theta$ , usando a faixa de medida de ângulo de  $30^\circ - 90^\circ$  e velocidade de varredura de  $1^\circ/\text{min}$ . As análises foram feitas no Laboratório de Óptica de raios X do Departamento de Física da UFPR.

## 10. Composição Química

Para avaliar a composição química (Oxigênio, Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio) da amostra que se obteve êxito nos experimentos (microestrutura harmônica e alto valor de densificação), optou-se por utilizar o Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) localizado na Universidade Federal de São Carlos-SP.

O elemento Carbono foi determinado por combustão direta, em equipamento LECO CS-844 (conforme a instrução de trabalho IT-CQ-242 rev.015). O Oxigênio e o Hidrogênio foram determinados por absorção de radiação no infravermelho no equipamento LECO ONH-836 (conforme a

instrução de trabalho CQ-440 rev.000) e o Nitrogênio foi determinado por diferença de termo condutividade no equipamento LECO ONH-836 (conforme a instrução de trabalho CQ-440 rev.000).

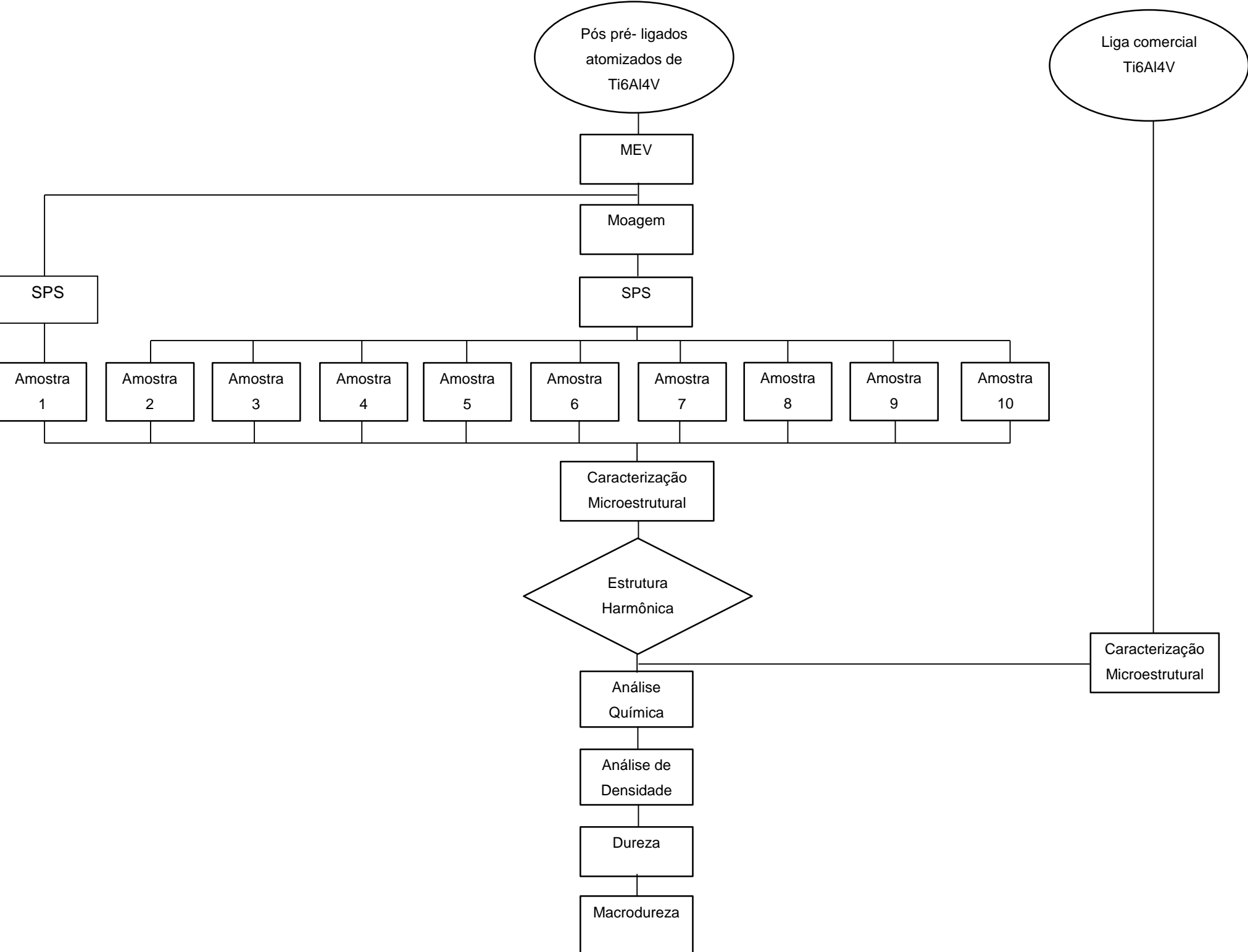
## **11. Distribuição do tamanho de partículas**

Para se determinar a dimensão e distribuição das partículas dos pós como recebido e após moagem, foi utilizado a técnica de difração a laser. Neste método ocorre a difração de um feixe de laser em um meio com partículas em suspensão.

O tamanho das partículas do pó Ti6Al4V foi determinado utilizando um analisador de partículas por difração a laser, com auxílio do equipamento Cilas modelo 1090, faixa de análise de 0,1-500  $\mu\text{m}$ .

## **12. Fluxograma de atividades**

A seguir está apresentado o fluxograma das atividades desenvolvidas durante os experimentos. Foram sinterizadas 10 amostras com diferentes parâmetros de sinterização e moagem conforme a Tabela 5. Após as sinterizações, foi selecionada a amostra mais representativa ( onde se obteve a estrutura harmônica) e juntamente com a liga comercial foram realizadas análises química, de densidade, dureza e macrodureza.



## RESULTADOS E DISCUSSÕES

O procedimento para obtenção de uma microestrutura harmônica na liga Ti-6Al-4V, via metalurgia do pó, é composto de duas etapas subsequentes: i) Preparação dos pós e ii) Sinterização das partículas.

i) Neste trabalho os pós foram preparados pelo processo de moagem mecânica em moinho de bolas tipo planetário. Nesta etapa tratou-se de moer as partículas de forma superficial, proporcionando deformações plásticas superficiais e aumento da densidade de defeitos cristalinos, principalmente localizados na região da superfície. Tais deformações e aumento do volume de defeitos podem contribuir para a transformação da microestrutura martensítica, em microestrutura globular pelo mecanismo de recristalização durante o processo térmico de sinterização.

ii) O pós preparados foram consolidados pelo processo de sinterização por corrente elétrica pulsada assistido por compressão uniaxial, ou simplesmente, Spark Plasma Sintering (SPS). Nesta etapa, o foco principal foi obter uma microestrutura harmônica em um corpo metálico com mínimo volume de poros e mantendo-se reduzida presença de contaminantes, principalmente os elementos intersticiais, tais como: Oxigênio, Nitrogênio e Hidrogênio. Tais características permitem alcançar, concomitantemente, um aumento da resistência mecânica e um aumento da ductilidade, propriedades consideradas antagonistas.

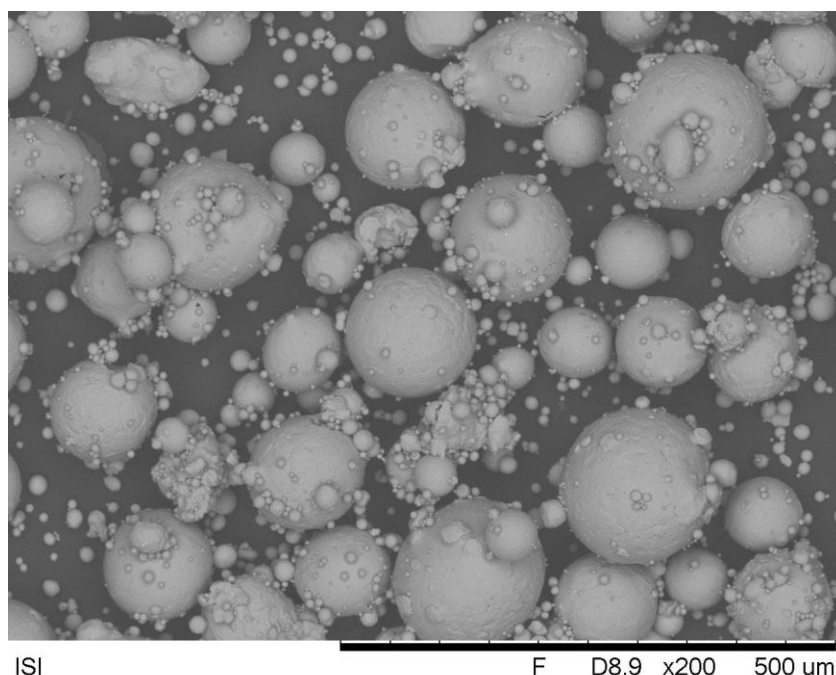
### 1. Caracterização das Partículas

#### 1.1. Características Morfológicas

Existem diversas rotas para fabricação de pós da liga Ti-6Al-4V. Os três principais métodos são: i) Hidrogenação-dehidrogenação (HDH); ii) Eletrodo de plasma rotativo (PREP) e iii) Atomização à gás (TGA). Enquanto o primeiro, de custo relativamente baixo, resulta em partículas de morfologia irregular, os dois últimos resultam em partículas de morfologia regular esférica. A propriedade principal conferida pela geometria esférica é a escoabilidade, o que é fundamental para o preenchimento de cavidade de matrizes, na confecção de componentes em escala industrial. Neste trabalho foi utilizado o pó atomizado a gás pré-ligado, tendo em vista sua morfologia esférica, seu grau de pureza

(baixos níveis de contaminantes), seu reduzido tamanho de partículas (o que contribui para densificação) e a facilidade de aquisição no mercado.

O pó pré-ligado atomizado à gás da liga Ti-6Al-4V utilizado neste trabalho pode ser visto na Figura 18. É evidente a geometria esférica advinda do processo de atomização a gás. É também possível notar a aderência de pequenas partículas ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) à superfície de partículas maiores ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ), formando saliências, denominadas de satélites. Esta é uma característica comum em pós atomizados, pois, devido à alta temperatura (acima de  $1670^\circ\text{C}$ ), as partículas recém solidificadas se aderem quando se tocam. Segundo [Qian, 2015], o processo de atomização à gás do Titânio tende a possuir uma maior quantidade de partículas “satélites” do que outros processos de atomização à gás. Isto pode ser explicado pela baixa densidade e conseqüente longo tempo de voo das pequenas partículas, desde o bico de injeção da liga fundida até o coletor no fundo do silo de atomização.

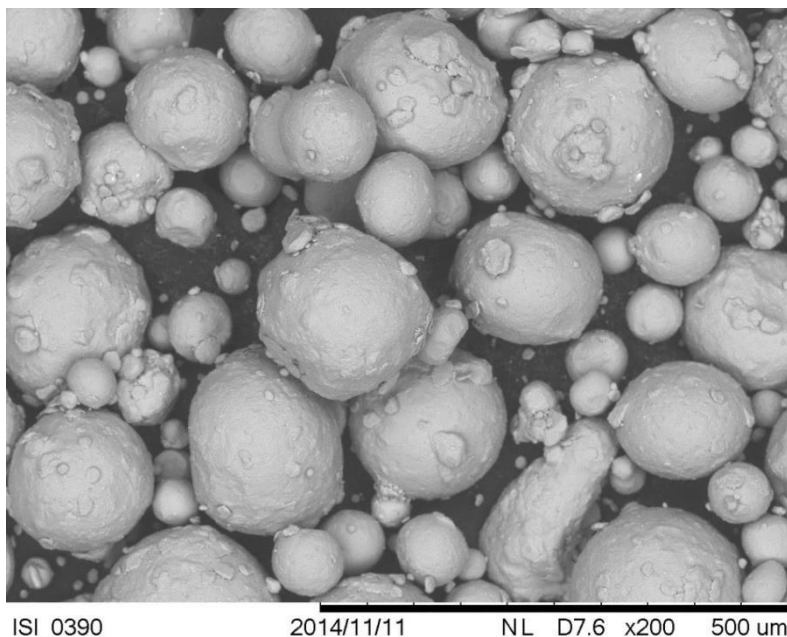


**Figura 18: Micrografia eletrônica de varredura de pós da liga Ti-6Al-4V como recebidos com aumento de 500x.**

Apesar dos processos de PREP e TAG apresentarem em comum a característica de obtenção de partículas de geometria esférica, estes diferenciam-se pelas dimensões das partículas. Pelo o processo de PREP normalmente obtém-se partículas com diâmetros  $\geq 100 \mu\text{m}$  e uma distribuição de tamanho de partículas bastante estreita (100–200  $\mu\text{m}$ ), enquanto que por

TAG normalmente obtém-se partículas  $\geq 10 \mu\text{m}$  e uma larga distribuição de tamanho de partículas (10-200  $\mu\text{m}$ ). Nota-se na Figura 18, de fato, uma presença significativa de partículas pequenas ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ), denominados coloquialmente como finos. Dentre os fatores que afetam o empacotamento de partículas, pode-se citar a distribuição granulométrica do pó - empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas forem preenchidos por partículas menores que os mesmos. Geralmente a densidade se eleva com o valor do quociente entre os tamanhos (diâmetros) das partículas maiores e os das menores. Em relação a morfologia das partículas, quanto mais afastada do formato esférico for a partícula, menor é a densidade de empacotamento (Braga, 2007).

Um grande desafio na moagem é evitar ou minimizar a contaminação do pó, durante o processo de fabricação por agentes contaminantes, que são inerente ao processo. Para evitar a contaminação pelo sistema de moagem vaso-material foi utilizado um processo de moagem para adesão de partículas de Titânio na parede do vaso. Após a realização da primeira moagem foi realizada a avaliação da morfologia das partículas do pó. A Figura 19 apresenta as partículas do pó moído a 200 rpm, durante 24 horas, com uma razão de 1,8:1 (em massa) de bolas-pó, em atmosfera ambiente e sem a adição de agentes controladores de processo (do inglês: process control agent PCA).



**Figura 19: Micrografia eletrônica de pós da liga Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm, 24 horas, 1,8:1 esferas-carga).**

Ao se comparar as Figuras 18 e 19, não foram identificadas partículas que sofreram fratura, o que indica um processo de moagem no campo plástico. Manteve-se o formato esférico, tanto das partículas com diâmetros menores quanto as de maior diâmetro. É possível observar a aderência de partículas menores na superfície das partículas com uma maior dimensão, de modo que não é mais possível visualizar os contornos dos grãos. Nota-se que houve uma redução no volume das partículas menores, chamadas de finos ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ), e uma distribuição de tamanho de partícula mais estreito. Esses fenômenos podem ser explicados pelo fato de que ocorreram sucessivas deformações plásticas entre as partículas, de modo que, após determinado período de moagem, as partículas menores passaram a ser incorporadas na superfícies das maiores, característica essa comum da soldagem a frio.

No caso de materiais dúcteis, a capacidade de deformação plástica aumenta a probabilidade de soldagem entre as partículas, situação que favorece o aumento do tamanho de partícula e a formação de agregados (Benjamin, 1976). Durante o processo de moagem mecânica, os movimentos das esferas causam colisões entre elas e os pós, formando assim, compactos de pós. À medida que o tempo de moagem aumenta, tende a haver um aumento desses compactos, ou seja, a soldagem das partículas dos pós (Zhang, 2004).

## **1.2 Análise de Distribuição Granulométrica**

A fim de avaliar a influência da moagem no tamanho e distribuição das partículas, buscando relacioná-las com o mencionada análise da Figura 19, foi realizado uma análise de distribuição granulométrica com amostra de pó como recebido e uma amostra de pó moído (200 rpm, durante 24 horas, com uma razão de 1,8:1). As curvas de distribuição são representadas nas Figuras 20 e 21, respectivamente. Os relatórios emitidos pelo laboratório podem ser visualizados no anexo C.

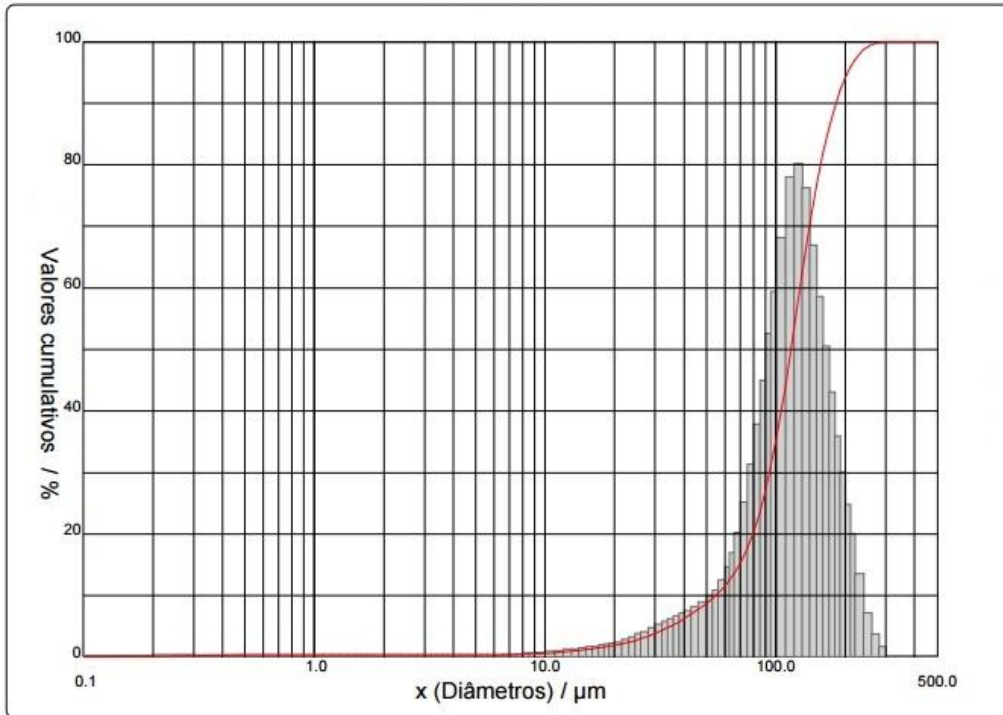


Figura 20: Distribuição do tamanho de partícula do pó como recebido

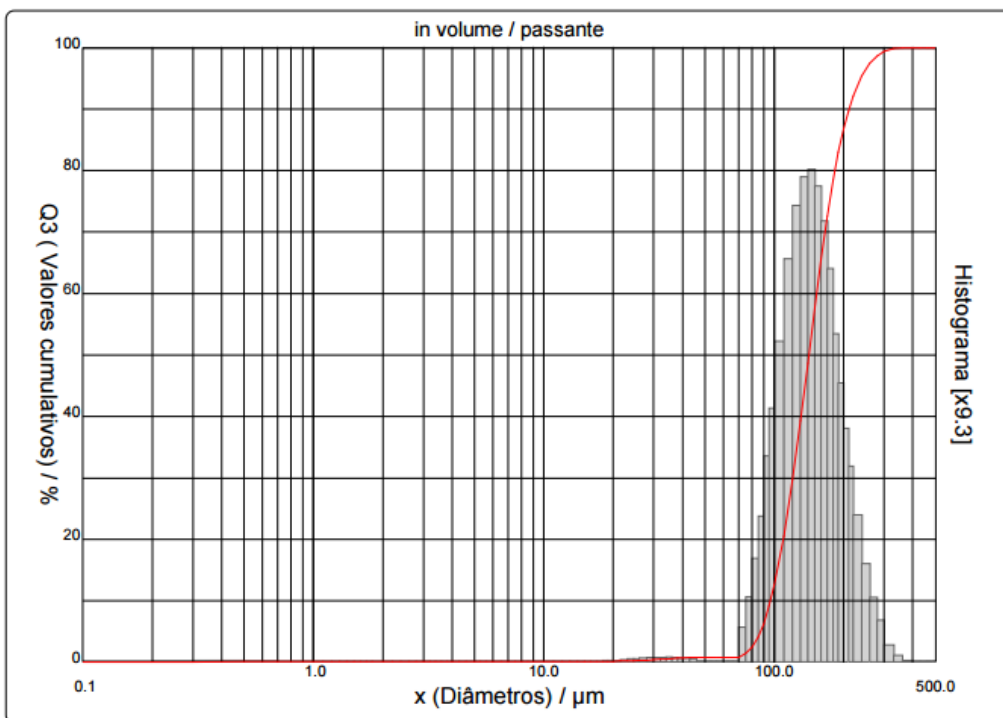


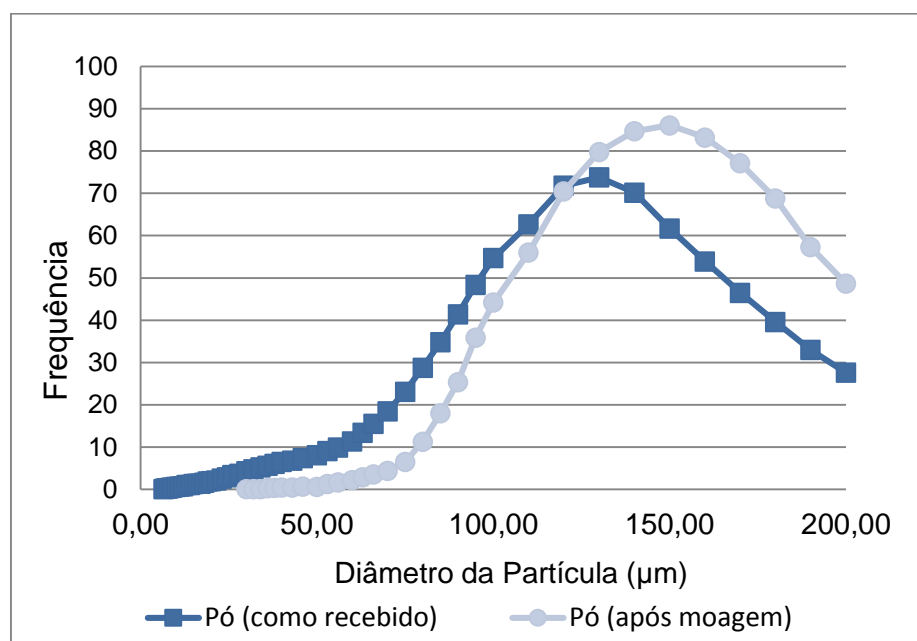
Figura 21: Distribuição do tamanho de partícula do pó moído (200 rpm, durante 24 horas, com uma razão de 1,8:1)

A Tabela 6 representa os valores cumulativos em função do diâmetro das partículas. Nota-se que ocorreu um aumento do diâmetro médio dos pós após o processo de moagem: de 118,19  $\mu\text{m}$  para 148,42  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 6: Resultados da análise de distribuição granulométrica**

	<b>Pó como recebido</b>	<b>Pó moído</b>
Diâmetro médio até 10%	54.66 $\mu\text{m}$	96.13 $\mu\text{m}$
Diâmetro médio até 50%	116,13 $\mu\text{m}$	141.49 $\mu\text{m}$
Diâmetro médio até 90%	182,35 $\mu\text{m}$	211.2 $\mu\text{m}$
Diâmetro médio	118.19 $\mu\text{m}$	148.42 $\mu\text{m}$

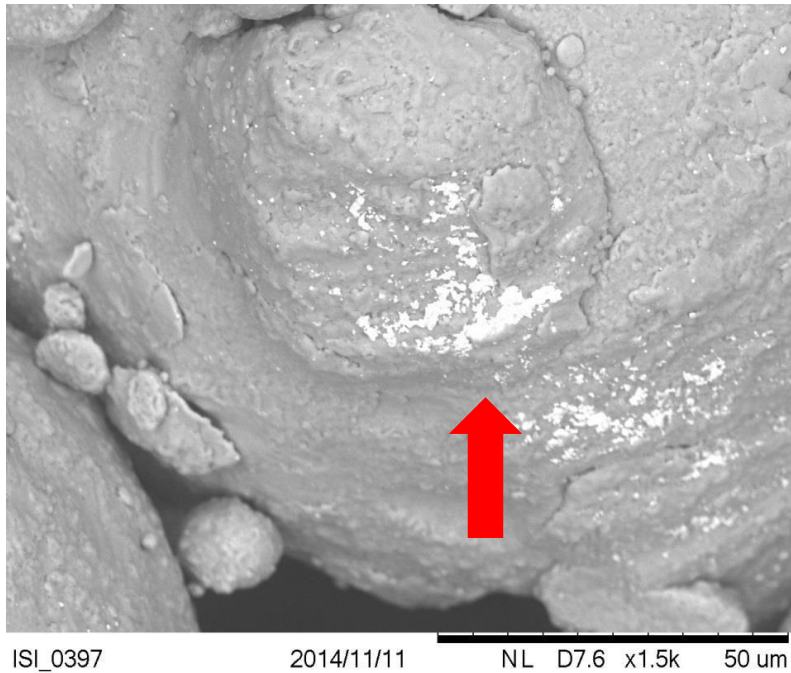
Outro fato a ser observado é que a curva referente ao pó moído apresenta uma distribuição granulométrica deslocada para a direita quando comparada com a curva do pó como recebido. Adicionalmente, como mostrado claramente na Figura 22, houve perceptível redução no volume de partículas com diâmetro até 50  $\mu\text{m}$ . Esses resultados confirmam as considerações relatadas na Figura 19, no qual percebe-se uma redução das partículas menores em função da aderência das mesmas na superfície das partículas maiores, ocasionando assim, uma redução no volume de finos e aumento dos diâmetros médios.



**Figura 22: Frequência da Distribuição do tamanho de partícula dos pós como recebido e após moagem.**

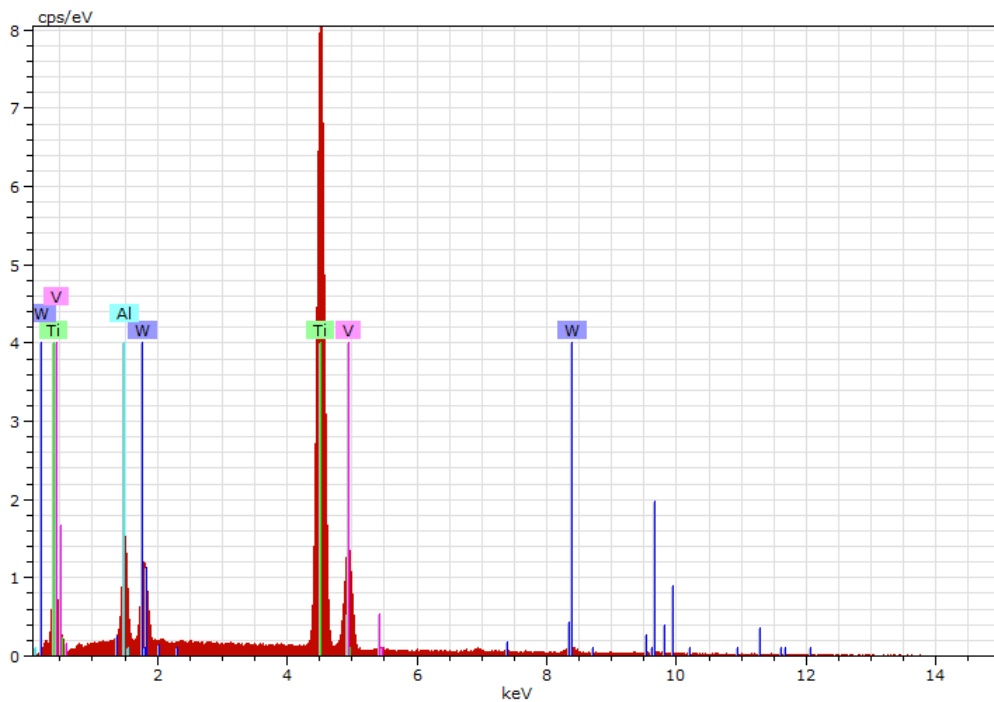
### 1.3 Análise Química

Ao se realizar um ampliação da Figura 19, pode-se observar uma região de contaminação na superfície da partícula como indicado pela seta na Figura 23. Por análise de EDS foram detectados os elementos presentes na região contaminada, no qual os elementos químicos Titânio, Alumínio, Vanádio e o Tungstênio foram identificados, conforme mostrado na Figura 24.



**Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da região de contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas).**

A Tabela 7 apresenta a composição em porcentagem de massa dos elementos identificados na região de contaminação de uma partícula de pó atomizado, após o primeiro processo de moagem (200 rpm durante 24 horas).



**Figura 24: Espectro de Energia Dispersiva da região de contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas).**

**Tabela 7: Composição química dos elementos identificados na região de contaminação de uma partícula de Ti-6Al-4V após o primeiro processo de moagem (200 rpm e 24 horas)**

<b>Elemento químico</b>	<b>Quantidade (%massa)</b>
Titânio	83,64
Alumínio	5,46
Vanádio	2,77
Tungstênio	9,42

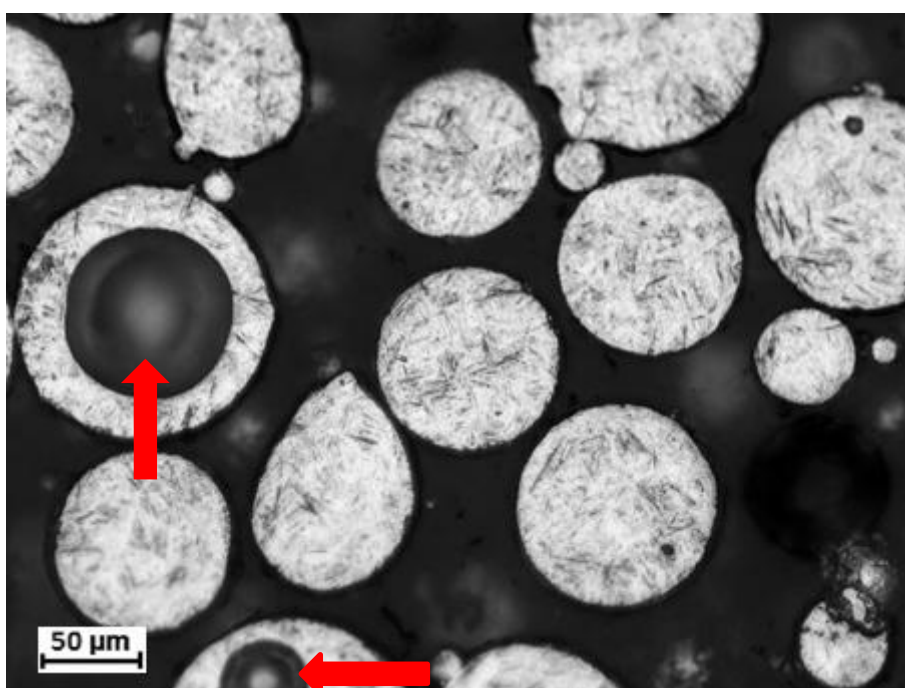
A contaminação por Tungstênio é oriunda das paredes do vaso e das esferas de moagem, uma vez que o vaso e as esferas são de carboneto de Tungstênio. Tal contaminação poderia ocorrer e, portanto, este ensaio foi realizado como primeira etapa para otimização do processo de moagem. Um camada de pós foi formada em volta da parede do vaso e dos corpos moedores, diminuindo assim a contaminação por Tungstênio nos ciclos posteriores de moagem.

Em relação aos valores de Titânio, Alumínio e Vanádio, percebe-se que estão próximos dos percentuais da liga Ti-6Al-4V comercial, onde espera-se que o material apresente 6% de Alumínio e 4% de Vanádio. O elemento Vanádio apresentou um valor abaixo de 4%, no entanto, de acordo com o laudo técnico emitido pelo fabricante do pó (anexo A), o percentual de Vanádio encontrado foi de 3,98%. Os dados obtidos pela análise por EDS são semi quantitativos e auxiliam como indicador da presença de cada elemento químico. Dessa maneira, essas análises por EDS podem ser consideradas como análises semi-quantitativas, pois esta técnica é uma ferramenta complementar ao MEV onde a varredura analisa exclusivamente condições na superfície das amostras e numa área muito pequena.

#### **1.4 Análise Microestrutural**

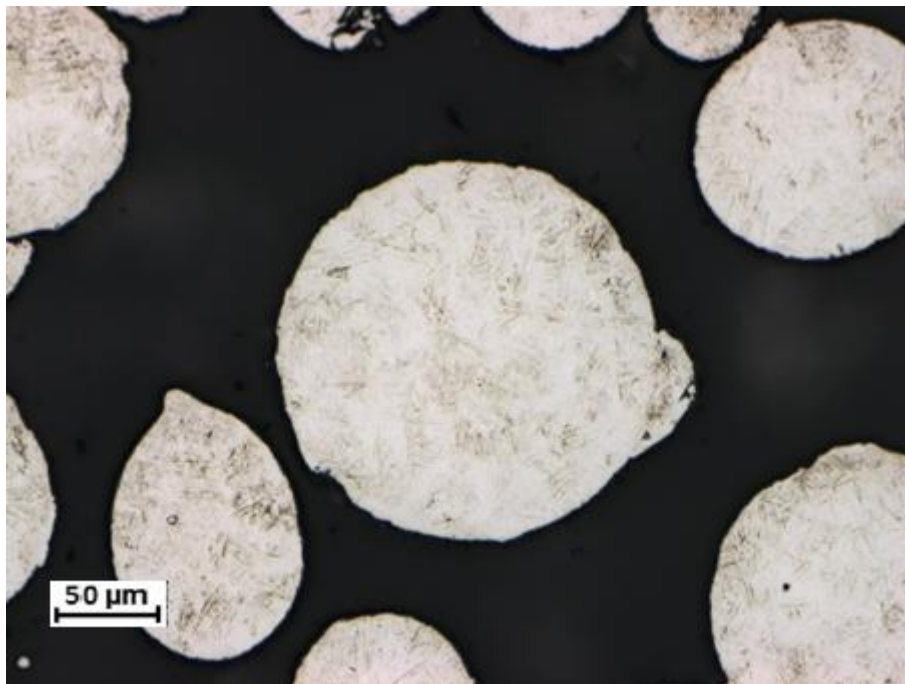
A microestrutura dos pós da liga Ti-6Al-4V é influenciada pelo método de obtenção dos mesmos. Em um processo de atomização à gás, por exemplo, o metal é fundido (temperatura de fusão em torno de 1670°C, portanto, acima da linha  $\beta$  *transus*) e vazado por um pequeno orifício, no qual um jato de gás inerte incide sobre o filete de metal líquido, resfriando e solidificando rapidamente o material. A Figura 25 mostra a seção transversal de partículas de Ti-6Al-4V

atomizados embutidas a frio em resina translúcida, polidas e atacadas quimicamente com o reagente Kroll. Nota-se a incidência de porosidade no interior das partículas de maiores dimensões como indicado pelas setas. A microestrutura observada é acicular em forma de agulhas finas, característica de uma microestrutura martensita ( $\alpha'$ ). Esse tipo de microestrutura já era esperado em função do método de obtenção do pó (atomização à gás), no qual o material é fundido e resfriado rapidamente, como citado por Qian, 2015. Durante os ciclos de sinterização, as finas agulhas da microestrutura martensítica tendem a aumentar de tamanho formando placas em forma de lamelas. Dependendo da temperatura de sinterização e da taxa de resfriamento, a microestrutura pode assumir três tipos de estrutura: totalmente equiaxial, totalmente lamelar e bimodal.



**Figura 25: Imagem de Microscopia Óptica do pó de Ti-6Al-4V como recebido atacado quimicamente com reagente Kroll.**

Após realizar um ciclo de moagem a 200 rpm, durante 24 horas utilizando uma razão esfera/carga 1,8:1 obteve-se a imagem da Figura 26. Não é possível observar um refinamento na camada mais externa das partículas como foi observado pelo pesquisador Kei Ameyama [2012, 2014]. A única diferença entre os experimentos de moagem realizados por Ameyama [2012, 2014] e o dessa pesquisa foi o tipo de pó utilizado: aqui utilizou-se pós atomizados à gás, enquanto Ameyama utilizou pós do tipo PREP. Portanto, credita-se à diferença de obtenção dos pós a não formação de uma camada mais refinada na superfície das partículas.



**Figura 26: Imagem de Microscopia Óptica do pó de Ti-6Al-4V moído a 200 rpm durante 24 horas atacado quimicamente com reagente Kroll.**

### 1.5 Microdureza Vickers

A análise da microdureza do pó como recebido e depois de moído foi realizada para compreender o efeito da moagem nas propriedades mecânicas do material. Espera-se que após o ciclo de moagem, a microdureza das partículas aumente devido as deformações plásticas causadas pelos impactos entre os corpos moedores e os pós. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos de microdureza do pó como recebido e após ser moído durante 24 horas, a 200 rpm utilizando uma razão esfera/carga de 1,8:1.

**Tabela 8: Microdureza Vickers do pó como recebido e do pó moído**

Pó	Fases	Dureza (HV0,5)	DSP
Pó como recebido	Martensita	339,8	16,54
Pó moído	Martensita	342,7	19,79

DSP: Desvio Padrão

O pó moído não apresentou mudança no valor de microdureza em relação ao pó como recebido. Esse fato pode ser justificado pelos parâmetros de moagem utilizados. A baixa velocidade de rotação e a baixa relação

esferas/cargas não são suficientes para “encruar” as partículas e conseqüentemente aumentar sua dureza, lembrando que esses parâmetros foram selecionados tendo como base as pesquisas do pesquisador Kei Ameyama, no qual o objetivo durante a moagem é apenas deformar plasticamente a superfície das partículas.

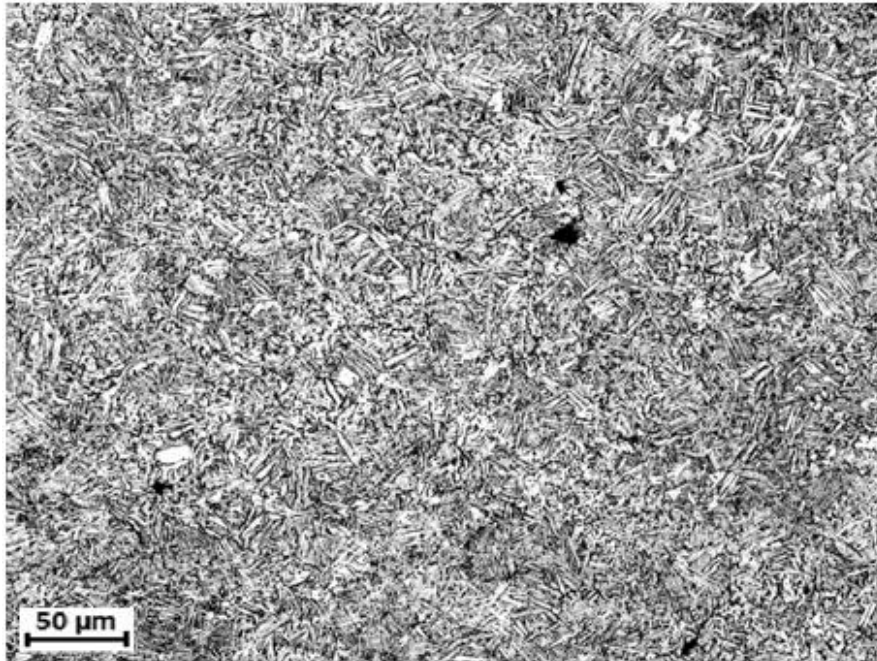
## **2. Caracterização Microestrutural Otimização dos parâmetros de moagem e sinterização**

Durante os experimentos fez-se necessário otimizar os parâmetros de moagem e sinterização para se alcançar a microestrutura desejada. Inicialmente fixou-se os parâmetros de sinterização (800°C, 50 MPa e 10 minutos) variando assim os parâmetros de moagem. Como já foi mencionado, no início da pesquisa os ciclos de moagem não foram realizados em atmosfera protetiva, sendo esse um importante ponto a ser discutido nos próximos tópicos. Em um segundo estudo, foi mantido as variáveis de moagem e alterou-se a temperatura de sinterização. Após cada sinterização, foi realizado a caracterização microestrutural das amostras.

### **2.1 Sinterização de pós como recebido**

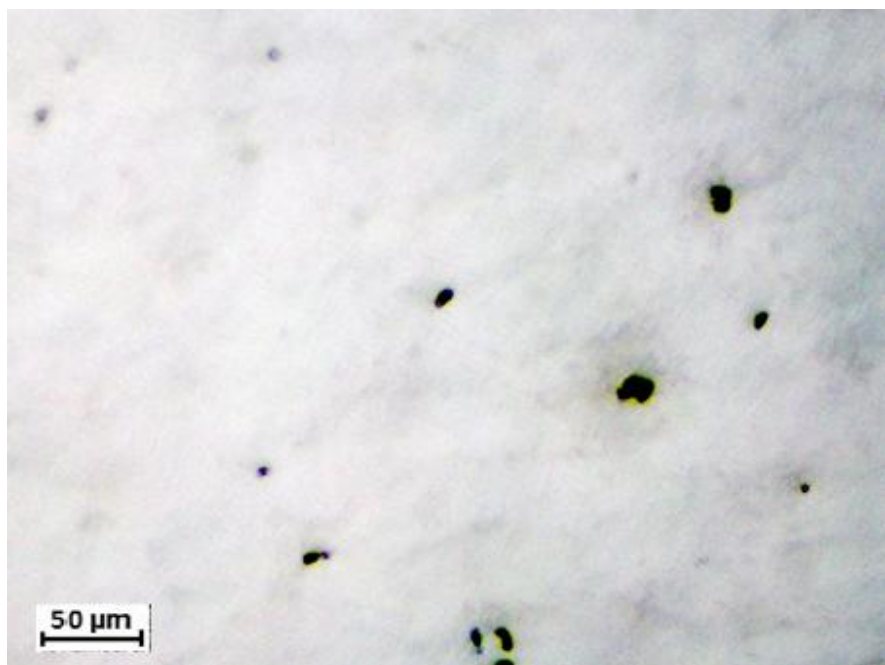
O primeiro ciclo de sinterização foi realizado a 800°C, durante 10 minutos e sob compactação de 50 MPa, em pós da liga Ti-6Al-4V como recebido (ou seja, sem moagem) obtendo-se assim a amostra 1. Na Figura 27, é possível observar uma ótima continuidade metalúrgica, demonstrando que o conjunto de parâmetros de sinterização utilizado foi eficaz no que diz respeito a densificação e a consolidação dos pós. Como a temperatura de sinterização de 800°C é inferior à transição de fase do campo  $\alpha + \beta$  para o campo  $\beta$ , as agulhas da estrutura martensítica evoluíram para ripas ou lamelas em uma microestrutura conhecida como Widmanstätten. Aqui podem ser identificadas a fase  $\beta$  e a fase  $\alpha$ , sendo a primeira escura, pois é atacada pelo reagente químico Kroll, enquanto a segunda é pouco sensível à este ataque e permanece clara.

Esse tipo de microestrutura, consistindo de grupos de placas paralelas que possui uma relação cristalográfica com a fase da qual foram formadas, é denominada de estrutura Widmanstätten, foi também identificado por Henriques, 2008.



**Figura 27: Micrografia da amostra 1 (sinterizada com pó como recebido a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V.**

A imagem da Figura 28 representa uma micrografia da mesma amostra, no entanto, sem ataque químico. Nessa imagem observa-se a incidência de poucos poros distribuídos ao longo da superfície, os quais aparentam ser oriundos dos vazios internos das partículas, com observado na Figura 25.



**Figura 28: Micrografia da amostra 1 (sinterizada com pó como recebido a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V sem ataque químico**

## 2.2 Sinterizações de pós variando os parâmetros de moagem

As Figuras 29 e 30 apresentam a microestrutura da amostra 2, que passou por **moagem durante 24 horas a 200 rpm** e foi sinterizada a 800°C, durante 10 minutos e sob compactação de 50 MPa. Observa-se que os contornos das partículas são evidenciados pela presença de uma fase clara, provavelmente ocasionada pela estabilização da fase  $\alpha$ . Isto pode ter ocorrido pela solubilização de elementos alfa estabilizadores como o Oxigênio e o Carbono durante a moagem, visto que não utilizou-se controle de atmosfera. Essa estabilização da fase  $\alpha$  nos contornos das partículas é usualmente chamada de *alpha-case*, fenômeno esse que fragiliza o material e tende a criar microfissuras que reduz a performance do metal e suas propriedades de fadiga. A microestrutura no núcleo das partículas manteve-se do tipo Widmanstätten, similar ao encontrado na amostra 1 (sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos), indicando que a moagem não alterou a região do núcleo.

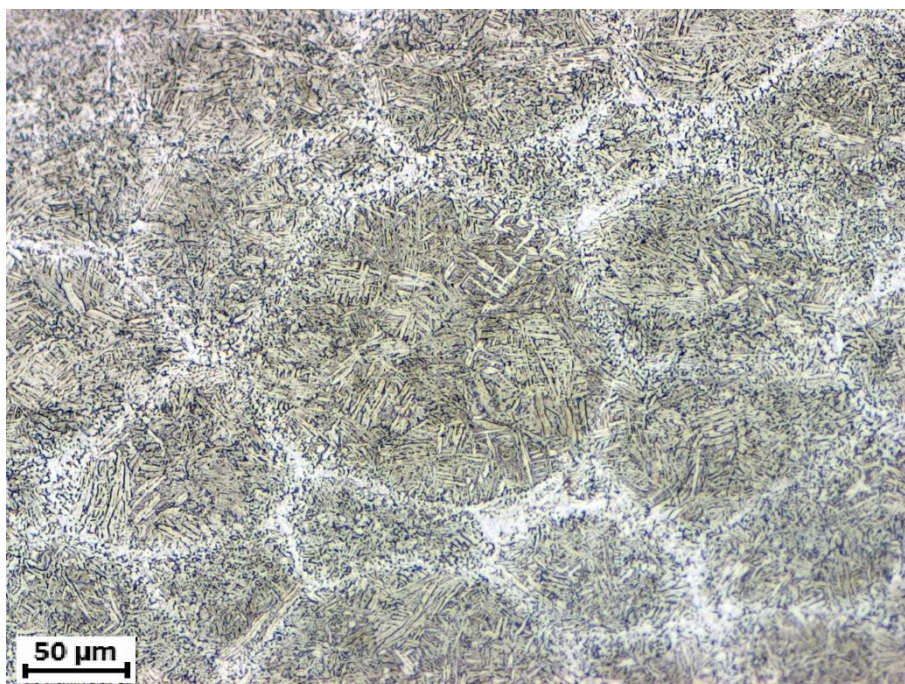


Figura 29: Micrografia da amostra 2 (moagem a 200 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

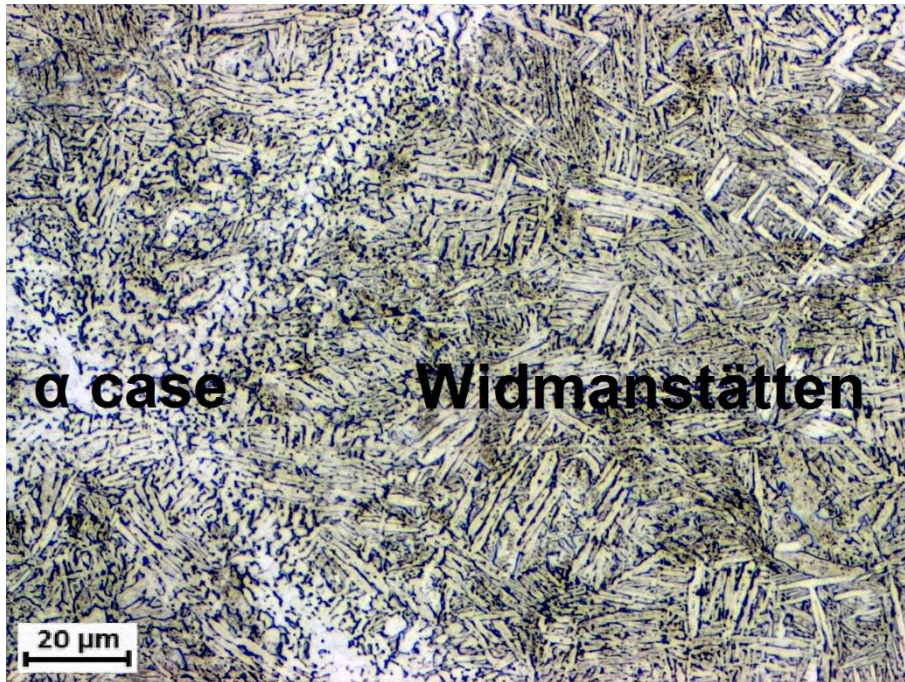


Figura 30: Micrografia da amostra 2 (moagem a 200 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

As Figuras 31 e 32 apresentam as micrografias das amostras 3 e 4 respectivamente. Na amostra 3 **prolongou-se o tempo de moagem: 48 horas** a 200 rpm, em uma relação esferas/carga 1,8:1 e sinterizada a 800°C, durante 10 minutos sob 50 MPa. O prolongamento do tempo de moagem não resultou em uma mudança significativa da microestrutura, sendo composta ainda por ilhas de Widmanstätten contornadas por uma fase alfa contínua.

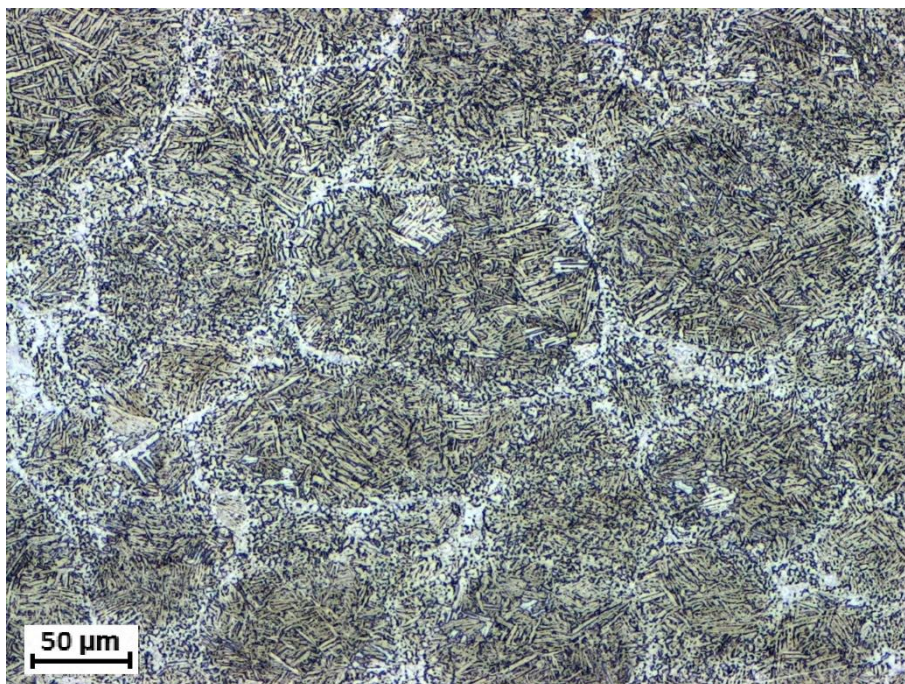
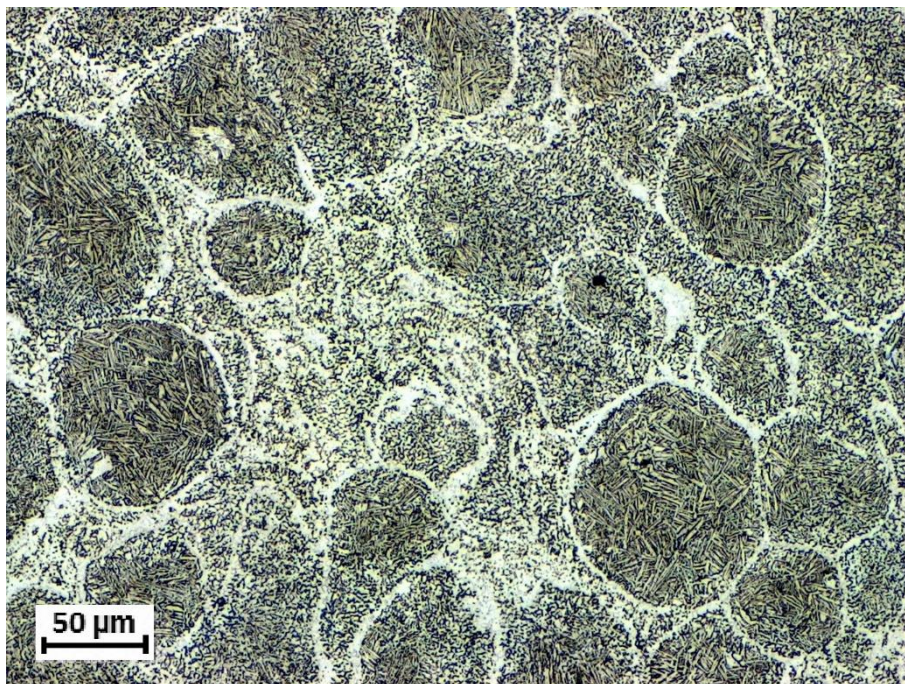


Figura 31: Micrografia da amostra 3 (moagem a 200 rpm durante 48 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

Já amostra 4 foi obtida com o pó moído por 24 horas numa **velocidade de rotação maior, a 400 rpm** e sinterizada a 800°C, durante 10 minutos sob 50 MPa. Aqui a presença de alfa contínua, contornando as partículas, fica ainda mais evidenciada, possivelmente fragilizando ainda mais o material. O resultado do processo de moagem foi uma maior aderência de Titânio no vaso e nas esferas, processo conhecido como soldagem a frio. A presença de aglomerados de partículas também foi identificada.

A amostra 5 foi fabricada com o pó moído por 24 horas a 200 rpm e sinterizada a 800 °C, durante 10 minutos sob 50 MPa, porém com esferas de aço AISI 52100, o que proporcionou uma maior razão volumétrica esfera/pó, porém mantendo a razão esferas/pó em peso. A microestrutura também nesse caso apresentou a presença da fase alfa nos contornos das partículas.

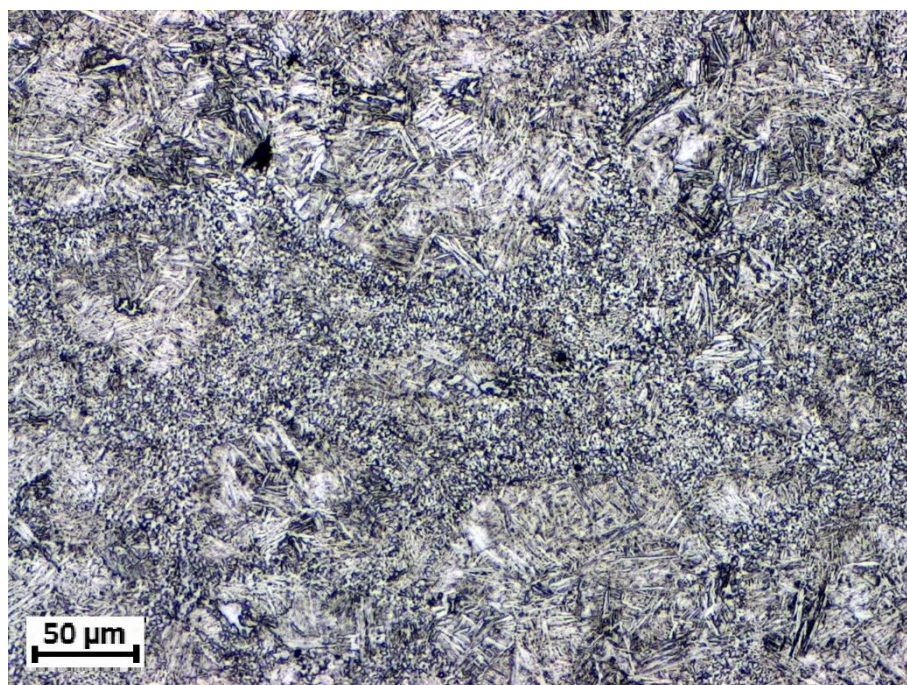


**Figura 32: Micrografia da amostra 4 (moagem a 400 rpm durante 24 horas e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Em nenhuma das imagens foi possível detectar a formação de uma microestrutura harmônica, de forma que os contornos das partículas continuaram a apresentar contaminação, pois até o momento os ciclos de moagem foram realizados sem controle de atmosfera e a variação dos parâmetros de moagem não resultou em modificações da microestrutura.

Com o intuito de evitar a contaminação por Oxigênio, foi realizado uma moagem dos pós em **atmosfera inerte de argônio**. O manuseio do vaso, esferas e pó foi realizado dentro de uma *glovebox* com presença de < 1 ppm de Oxigênio. As Figuras 33, 34 e 35 apresentam a micrografia da amostra 6 (moída a 200 rpm durante 24 horas em **atmosfera inerte** e sinterizada a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos). Nestas condições, a microestrutura observada é bimodal, no qual pode ser evidenciado regiões com uma estrutura lamelar (Widmanstätten) e regiões com estruturas equiaxiais nos contornos, visto claramente na Figura 34. Essa microestrutura apresenta uma particularidade na distribuição das fases, pois há a formação de ilhas ou núcleos (lamelares/Widmanstätten) envolvidos por uma região de grãos refinados e equiaxiais, formando assim uma rede tridimensional e contínua bimodal. Esse tipo de microestrutura é denominado estrutura harmônica, como proposto por Kei Ameyama (2012).

É referida como "estrutura harmônica", a microestrutura em que as regiões com morfologia equiaxial, severamente deformadas, correspondem à uma casca (do inglês "shell") e regiões mais protegidas da deformação correspondem a um núcleo (do inglês "core") (Vajpai, 2014).



**Figura 33: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Kei Ameyama (2014) comenta que a microestrutura com grãos equiaxiais refinada, localizada nos contornos dos núcleos, está relacionada com o

gradiente de deformação plástica nos pós de Ti-6AL-4V (PREP), a partir da superfície para o núcleo do pó moído. Essa característica afeta a nucleação e o crescimento dos grãos.

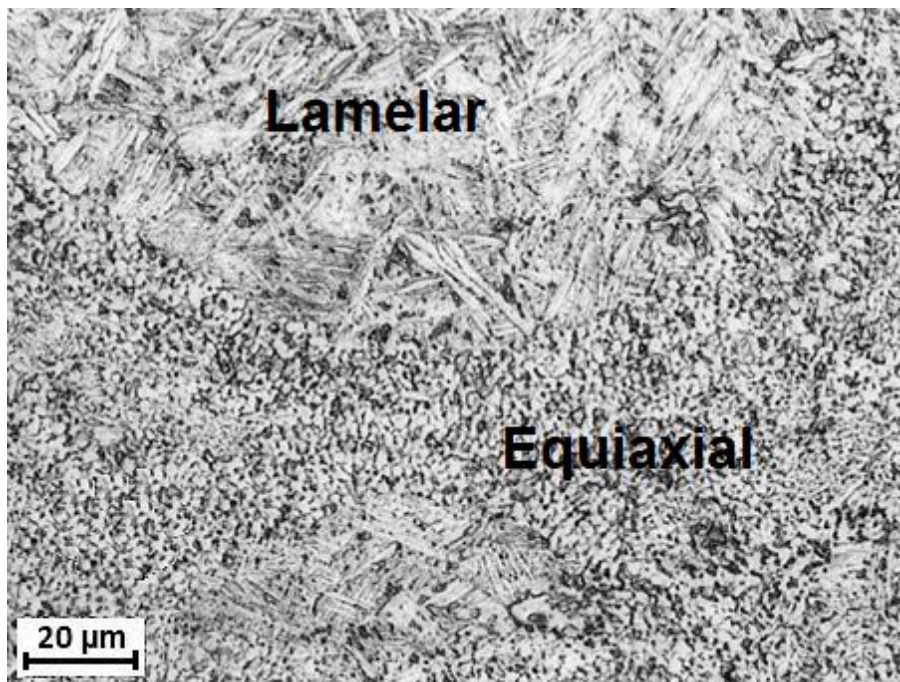


Figura 34: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

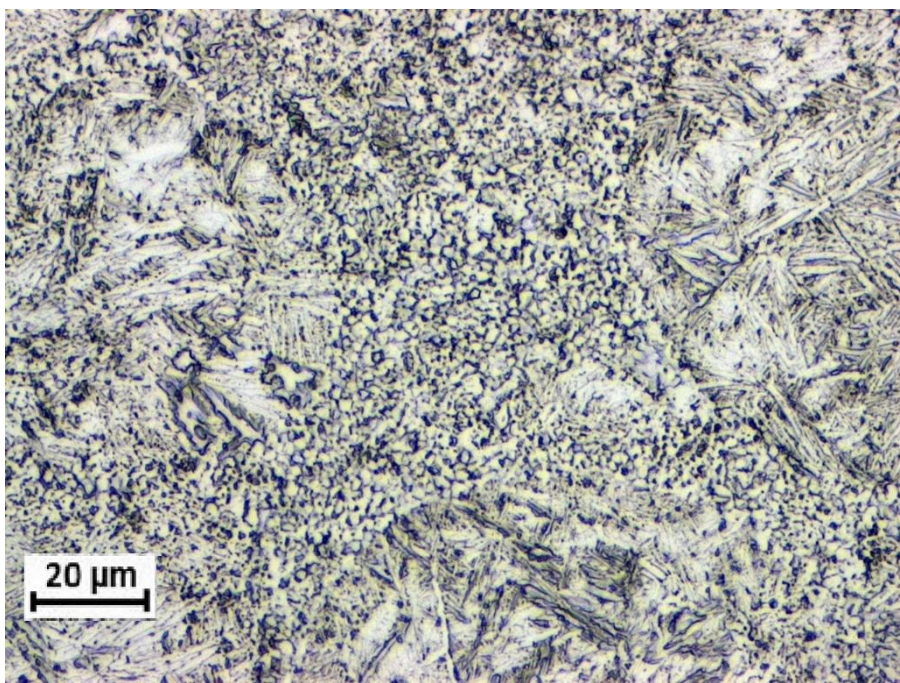


Figura 35: Micrografia da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

A deformação plástica em materiais metálicos policristalinos produz alterações microestruturais e de propriedades que incluem (1) alteração na forma do grão (2) encruamento e (3) aumento na densidade de discordâncias. Uma parcela da energia gasta na deformação é armazenada no metal como energia de deformação, associada a zonas de tração, compressão e cisalhamento ao redor das discordâncias recém criadas. Essas propriedades e estruturas podem ser revertidas aos seus estados anteriores à deformação plástica, mediante um tratamento térmico apropriado. Essa restauração resulta de dois processos: recuperação e recristalização, de modo que o aumento da deformação plástica ocasiona um aumento da taxa de recristalização. Esses processos podem ser seguidos de crescimento de grão.

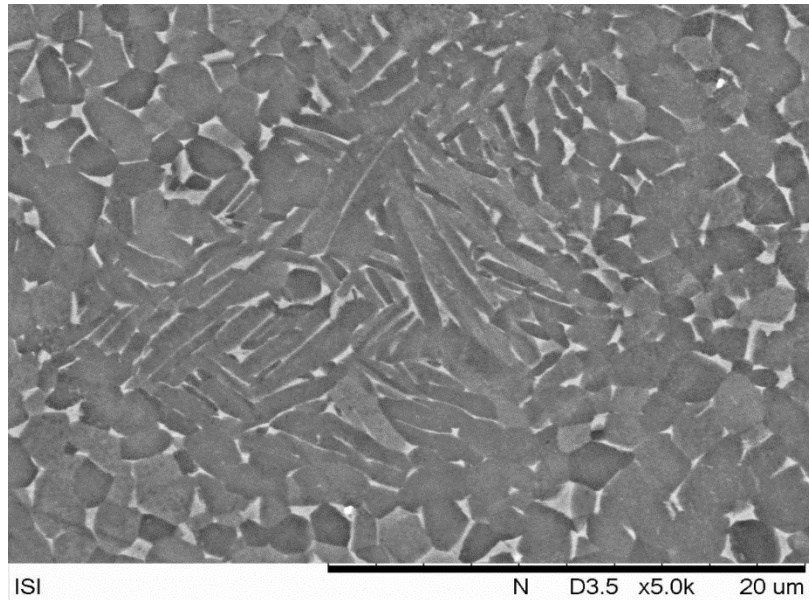
Recuperação, recristalização e crescimento de grãos podem ocorrer durante o processo de sinterização por corrente elétrica pulsada, como comenta Long (2103) em sua pesquisa sobre moagem de alta energia e sinterização via SPS de pós PREP de Ti-6Al-4V. A baixas temperaturas, o aquecimento das esferas do pó moído conduz a recuperação da microestrutura e a liberação de uma parcela da energia de deformação (relaxamento das deformações), enquanto que a altas temperaturas (em torno de 850 °C) ocorrerá a recristalização e crescimento dos grãos. Long também comenta que quando uma partícula de uma liga de Titânio está sujeita a severos impactos durante a moagem, a deformação plástica na superfície das partículas é maior do que a sofrida pelo núcleo, conduzindo assim, à uma maior densidade de discordâncias e refinamento de grão na camada superficial. Essa teoria é confirmada pela microestrutura bimodal *core/shell* observada nas Figuras 33, 34 e 35.

Dessa maneira, acredita-se que ocorreu recuperação e recristalização na região superficial, na periferia da partícula do pó, devido ao fato de que houve um aumento dos defeitos cristalinos e da densidade de discordâncias ocasionadas pelas sucessivas deformações plásticas durante a moagem. Em relação ao núcleo da partícula, presume-se que houve apenas um crescimento de grão ocasionado pelo aumento da temperatura durante a sinterização. Dessa forma, o formato dos grãos não sofreu alteração, onde antes da sinterização possuía uma microestrutura em forma de agulhas finas e depois da sinterização, assumiu um formato de lamelas (Widmanstätten).

Uma microestrutura bimodal possui a vantagem de combinar propriedades de dois tipos de morfologia de microestruturas: equiaxial e lamelar. Outro fator que influencia as propriedades dos material é o tamanho de grão. A microestrutura alcançada na amostra 6 combina todos esses fatores: grãos maiores e lamelares nas regiões denominadas de núcleos envolvidos por grãos menores e equiaxiais. Leyens e Peter's (2003) comentam que microestruturas com grãos finos aumentam a resistência mecânica e retardam o início de nucleação de trincas, enquanto microestruturas grosseiras possuem uma maior resistência a fluência e são mais resistentes a crescimento de trincas por fadiga. Microestruturas equiaxiais geralmente apresentam alta ductilidade e resistência à fadiga, enquanto estruturas lamelares possuem uma maior tenacidade à fratura, resistência a fluência e ao crescimento de trincas por fadiga. Dessa maneira, partindo do fato de que uma microestrutura bimodal combina as vantagens das estruturas lamelar e equiaxial, esse tipo de microestrutura apresenta um perfil de propriedades bem equilibrado.

O mecanismo de formação dos grãos equiaxiais é discutido por Lutjering (2003). O processo se inicia durante a recristalização de modo que grãos recristalizados da fase  $\beta$  penetram ao longo dos grãos lamelares de fase  $\alpha$ .

Com o objetivo de se avaliar a morfologia da amostra 6 e estimar o tamanho do grãos dessa microestrutura, foi realizado uma análise superficial por MEV. Na Figura 36 está apresentado a micrografia eletrônica da seção transversal da amostra 06 atacada quimicamente com aumento de 5000 vezes. Os grãos equiaxiais possuem um diâmetro entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ . Nessa imagem a região escura representa a fase  $\alpha$  e a região clara representa a fase  $\beta$ . Novamente é possível visualizar duas regiões distintas: núcleos Widmanstätten envolvidos por grãos equiaxiais.



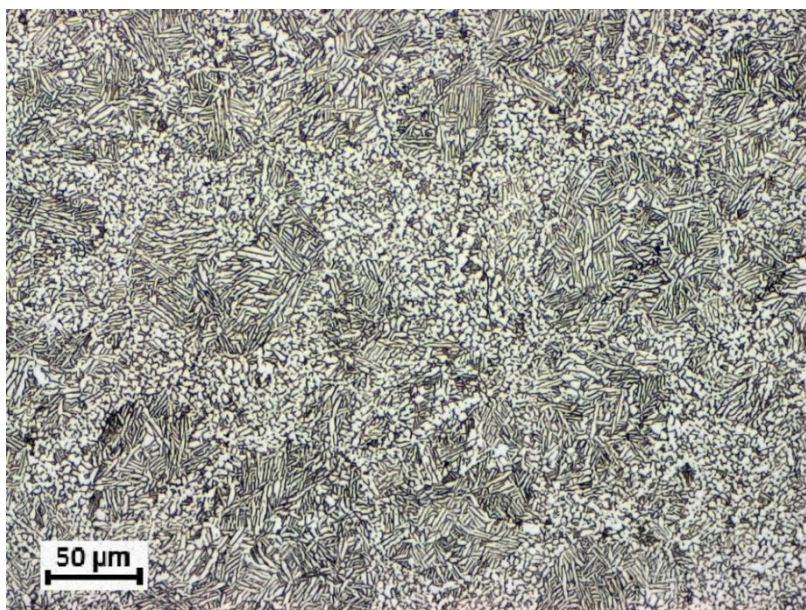
**Figura 36: Micrografia Eletrônica de Varredura da amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 5000x.**

### **2.3 Sinterizações de pós variando a temperatura de sinterização**

Um estudo da evolução microestrutural da liga Ti-6Al-4V foi realizado com o objetivo de se investigar a relação da microestrutura da liga com a temperatura de sinterização, de forma a aprimorar o conhecimento em relação ao mecanismo de formação da estrutura harmônica. Foram realizadas sinterizações a 600°C, 700°C, 900°C e 1000°C mantendo-se os outros parâmetros de sinterização (50 MPa de pressão de compactação durante 10 minutos) e moagem (razão esfera/pó 1,8:1, 200 rpm durante 24 horas).

Ao se elevar a temperatura de **sinterização a 900°C**, obteve-se a amostra 07 cuja microestrutura está apresentada na Figura 37. A microestrutura continua sendo do tipo bimodal. A presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  também continua sendo evidenciada através do ataque químico, de forma que o núcleo é formado por lamelas  $\alpha$  e  $\beta$  interlamelar e a região em volta dos núcleos é formada por grãos  $\alpha$  equiaxiais e  $\beta$  intergranular. Ocorreu um aumento do tamanho dos grãos (diâmetro entre 2 e 4  $\mu\text{m}$ ) tanto na região lamelar quanto na equiaxial. O formato esférico do núcleo das partículas é mais evidente na Figura 37 do que o observado na Figura 33 (sinterização a 800°C). Em suma, é esperado que o balanço das propriedades mecânicas (resistência mecânica x ductilidade) seja menor na amostra obtida à temperatura de 900°C, pois com o aumento do tamanho de grão, a dureza do material tende a diminuir. Outro importante fato a

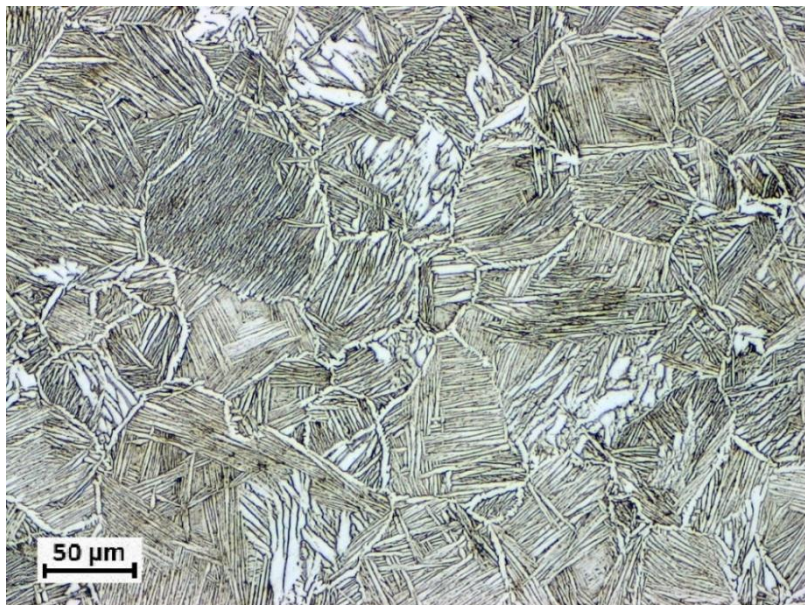
ser lembrado é que busca-se uma microestrutura refinada, em decorrência da uma melhor adesão das células ósseas em implantes nesse tipo de microestrutura.



**Figura 37: Micrografia da amostra 7 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 900°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Já com a **elevação da temperatura de sinterização para 1000°C** (temperatura acima da linha de transição da região  $\alpha+\beta$  para a região  $\beta$ ), observa-se que a microestrutura da amostra 8 é totalmente lamelar denominada Widmanstätten, como mostra a Figura 38. As fases  $\alpha$  e  $\beta$  foram identificadas de modo que lamelas da fase  $\alpha$  estão distribuídas em uma matriz de fase  $\beta$ .

Lutjering (2003) comenta que para se obter uma microestrutura totalmente lamelar a temperatura de recristalização deveria estar acima da linha de transição  $\beta$  e que a taxa de resfriamento a partir dessa temperatura é um importante parâmetro pois determina as características das lamelas formadas. Altas taxas de resfriamento (acima de 1000°C) conduzem a formação de uma estrutura lamelar mais fina, em forma de agulhas, característica de uma microestrutura martensítica ( $\alpha'$ ), como aquela encontrada no pó atomizado. Ao se utilizar taxas de resfriamento intermediárias (em torno de 100°C/min) típicas de processamentos comerciais, é possível se obter microestruturas do tipo Widmanstätten.



**Figura 38: Micrografia da amostra 8 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinteriza o a 1000 C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Uma outra característica que pode ser observada nas superf cias obtidas   1000 C   que houve um crescimento anormal de gr os em algumas regiões. Possivelmente, muitos outros grãos também sofreriam com esse fenômeno se o tempo de sinteriza o excedesse os 10 minutos estipulados inicialmente. Note-se também a presença de uma fase  $\alpha$  contínua no contorno das col nias de grãos lamelares. Quanto a propriedade mecânica, esse tipo de microestrutura apresenta uma maior resistência a fluência do que microestruturas totalmente equiaxiais e também apresenta uma maior resistência ao crescimento de trinca.

Mais duas sinteriza es a 600 C (amostra 09) e 700 C (amostra 10) foram realizadas com o objetivo de aprofundar os estudos do mecanismo de forma o da estrutura harmônica alcançada na amostra 06 (moída a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterizada a 800 C, 50 MPa durante 10 minutos. As Figuras 39 e 40 mostram a microestrutura da amostra 10.

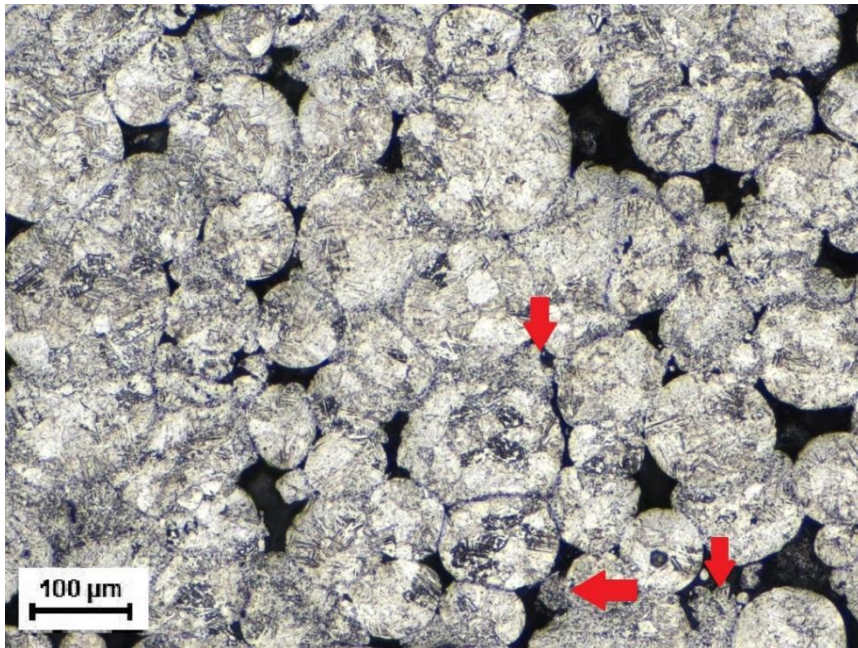


Figura 39: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

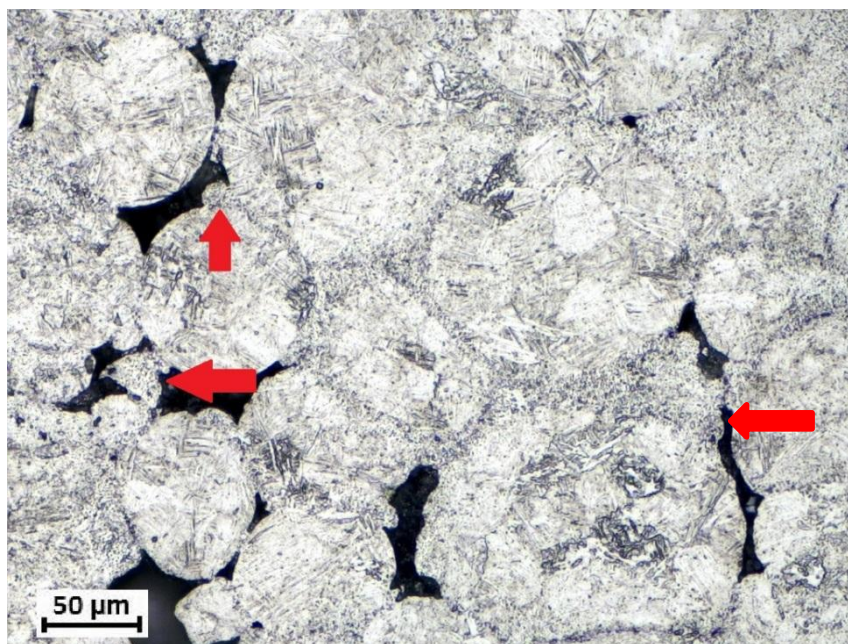
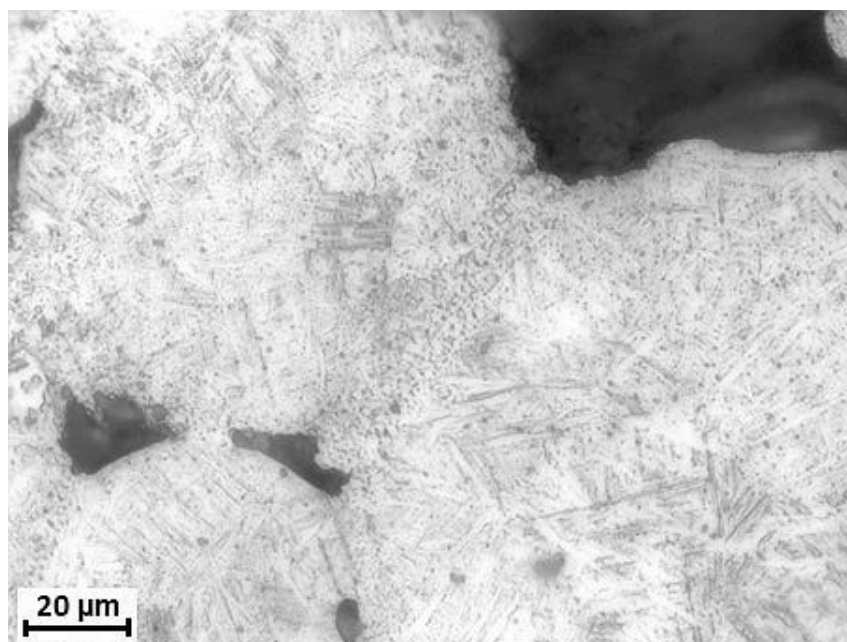


Figura 40: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.

Nessas imagens nota-se que as partículas com menor dimensão são rearranjadas entre as partículas maiores como indicado pelas setas vermelhas. Percebe-se também que a transformação da microestrutura antes acicular em uma estrutura equiaxial ocorreu somente nas partículas menores. Esse é um importante ponto a ser discutido, pois até o momento acreditava-se que a formação da estrutura equiaxial era oriunda do gradiente de deformação plástica

a partir da superfície para o núcleo dos pós moídos. O motivo dessas partículas menores apresentarem uma microestrutura globular, pode ser entendido pelo fato de que essas sofreram mais com os impactos gerados durante a moagem absorvendo assim, uma maior energia de deformação. Dessa maneira, essas partículas são as mais susceptíveis ao processo de recristalização. No entanto, a imagem da Figura 41 reforça a ideia de que há também recristalização na camada superficial e mais deformada das partículas, pois não há nenhuma partícula pequena na região de interface entre duas partículas maiores. Portanto, acredita-se que houve uma combinação fenômenos que levaram a formação da região equiaxial: (1) gradiente de deformação plásticas no pó moído e (2) recristalização das partículas de menor dimensão alocadas na interface das partículas maiores.



**Figura 41: Micrografia da amostra 10 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 700°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Ao se analisar todas as imagens e resultados até o momento, acredita-se que a amostra 6 (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) é a mais representativa por apresentar uma microestrutura mais refinada e harmônica. Dessa forma, as próximas análises terão como objetivo comparar as características da amostra 6 com a liga comercial, seguindo assim um dos objetivos dessa pesquisa. Por conveniência a amostra 6 será citada no texto como amostra sinterizada.

### 3. Influência da Temperatura na Densificação

#### 3.1 Mecanismo de Densificação

A pressão de compactação possui uma importante função no processo de densificação. O efeito mecânico de compressão sobre as partículas dos pós reduz o espaçamento entre as partículas, aumentando assim a difusão. A pressão também promove a dissolução e destruição dos aglomerados de partículas formados durante a moagem, devido a soldagem a frio. A intrínseca contribuição da pressão está relacionada com a força motriz para a sinterização (Ertorer, 2011).

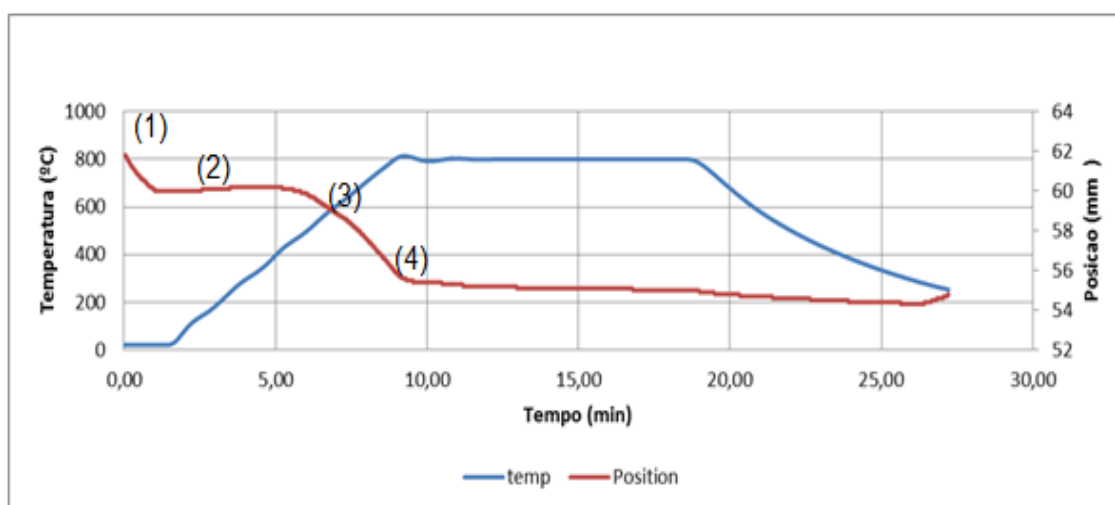


Figura 42: Gráfico temperatura de sinterização x posição dos punções x tempo da amostra sinterizada.

A Figura 42 representa o gráfico das curvas referentes a temperatura e a posição do punção durante a sinterização da amostra sinterizada a 800°C, sob 50 MPa durante 10 minutos e moída a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte. Existem quatro regiões de deslocamento dos punções: **(1)** a primeira queda trata-se da aplicação da compressão uniaxial. É visto somente durante a aplicação crescente da compressão. Promove a quebra de aglomerados e contribui para um melhor empacotamento das partículas; **(2)** a segunda região trata-se da expansão térmica do material durante o aquecimento; **(3)** o terceiro deslocamento trata-se do rearranjo de partículas e deformação plástica localizada. É visto quando o material atinge temperaturas médias, onde apresenta uma marcante redução da tensão de escoamento. Promove fechamento de poros e aumento de área de contato entre as partículas, promove intensa densificação; **(4)** Trata-se de uma menor contribuição do caso 3, somada

a difusão atômica. É visto ao longo do tempo de patamar de sinterização. Promove "completo" fechamento e arredondamento de poros, solubilização de fases e crescimento de grão. Promove intensa consolidação.

Duas hipóteses têm sido propostas para explicar a rápida densificação de pós de Titânio em um processo de Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada (Eriksson (2005); Yang (2014); Omori (2000)). Uma das hipóteses assume que a descarga elétrica gerada entre as partículas do pó limpa e ativa a superfície das mesmas, promovendo assim o transporte de massa durante a sinterização. A outra hipótese sugere que a deformação plástica das partículas é responsável pela densificação, de modo que o limite de escoamento das partículas diminui com o aumento da temperatura (Eriksson (2005); Yang (2014)).

Em um estudo publicado em 2014, pelos pesquisadores Yang e Imai, foi evidenciado o comportamento da densificação durante o processo de sinterização por corrente elétrica pulsada. Foi utilizado pós pré-ligados de Ti-6Al-4V e pós elementares dessa liga. Observou-se que a taxa de encolhimento/compressão (do inglês "shrinkage") para a mistura de pós elementares obtida da curva de dilatação, apresentou dois picos: um a 570 °C e outro a 850 °C. Não era esperado um processo significativo de difusão a 570 °C. O primeiro pico foi atribuído a deformação das partículas, enquanto o segundo foi parcialmente atribuído à possível auto difusão do Titânio na região beta, de modo que sempre existirá uma diferença de temperatura entre a superfície e o centro do pó. No entanto, a deformação das partículas desempenhou o papel decisivo na densificação.

### **3.2 Análise de Densidade**

A densidade da amostra sinterizada mostrou-se muito próxima da densidade encontrada na literatura, 4,43 g/cm<sup>3</sup> (Boyer, 1994). O valor médio mensurado foi de 4,39 g/cm<sup>3</sup>. Esse valor representa uma densificação de 99,1%, demonstrando que o processo de sinterização por corrente elétrica pulsada é capaz de atingir altos valores de densificação. Altos valores de densificação são requeridos em implantes ortopédicos devido a sua relação com o limite de resistência a tração e o alongamento: quanto maior a porosidade em um material, menor será o seu limite de resistência a tração e alongamento, conseqüentemente, menos dúctil o material.

A seguir, foi realizado um estudo para avaliar a influência da temperatura na densificação da liga Ti-6Al-4V sinterizada via SPS. As temperaturas utilizadas foram de 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C como demonstrado na Figura 43. Essa faixa de temperatura permite investigar o mecanismo de densificação da liga, de forma que espera-se que a baixas temperaturas a densificação seja menor. Todas as amostras foram inicialmente moídas a 200 rpm durante 24 horas utilizando-se uma razão esfera/carga de 1,8:1. Nota-se que com o aumento da temperatura de sinterização aumenta-se a densidade relativa, fenômeno esse justificado pelo aumento da taxa de difusão. A partir de 800°C a densidade relativa alcançada se estabiliza em torno de 99%.

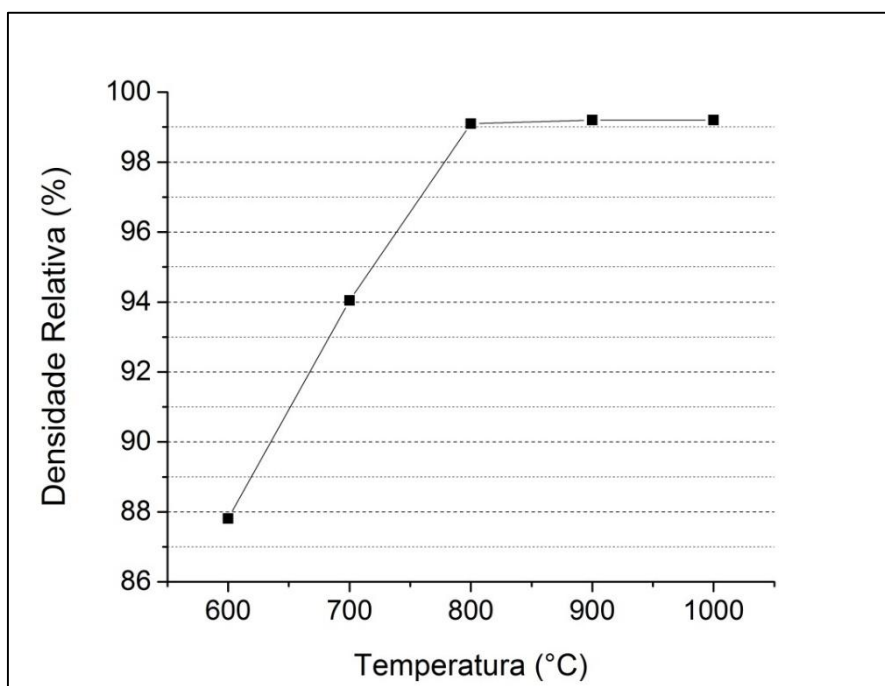


Figura 43: Gráfico da densidade relativa x temperatura de sinterização.

Uma outra análise, agora referente a incidência de poros, foi realizada ao se observar as imagens da Figura 44 que representam as micrografias sem ataque químico das amostras sinterizadas a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C. Nota-se que com o aumento da temperatura, há uma grande diminuição de incidência de poros, sendo que após 800°C, o material atingi uma ótima continuidade metalúrgica ratificando assim, os valores de densidade demonstrados no gráfico da Figura 44.

(a)

(b)

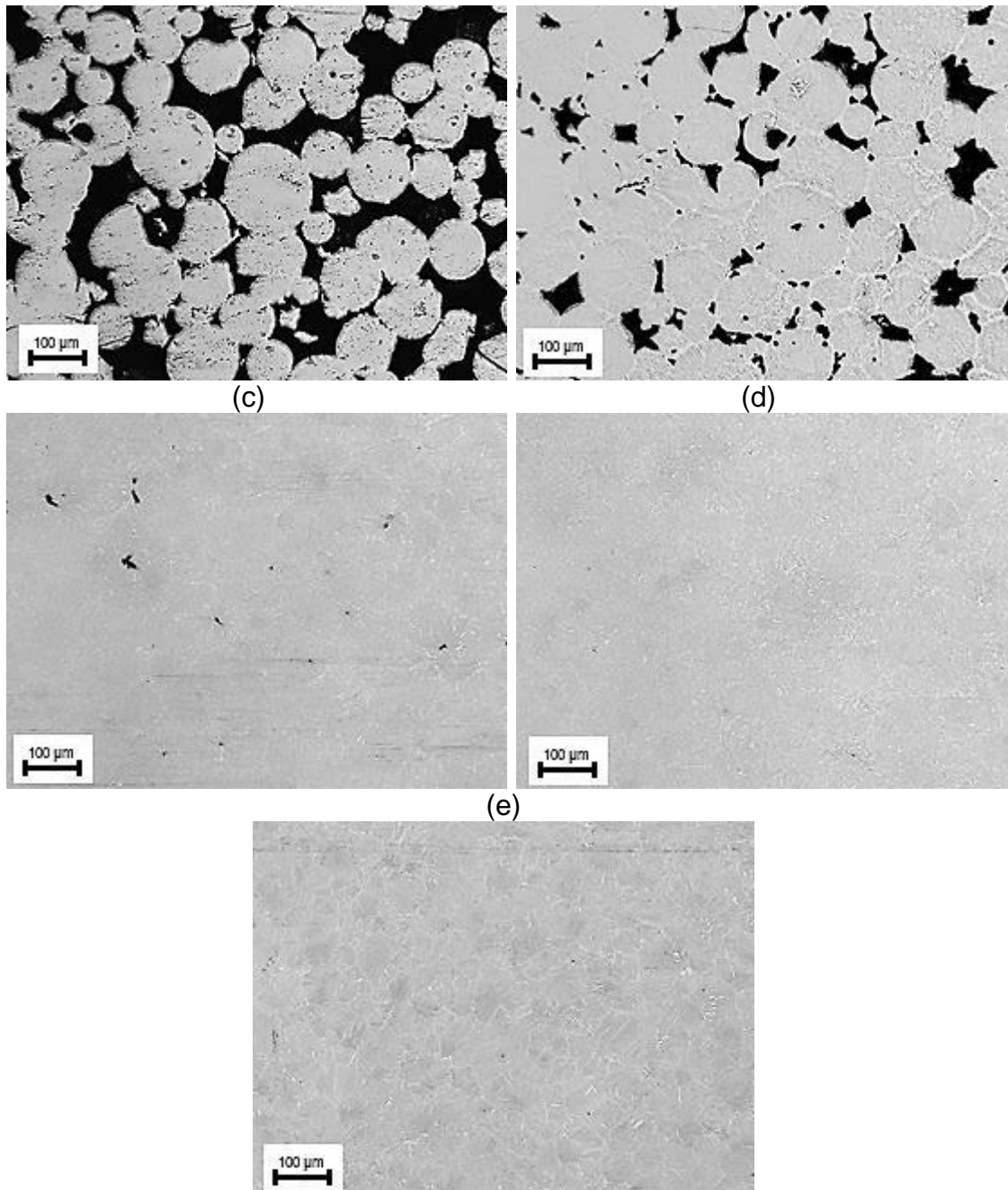
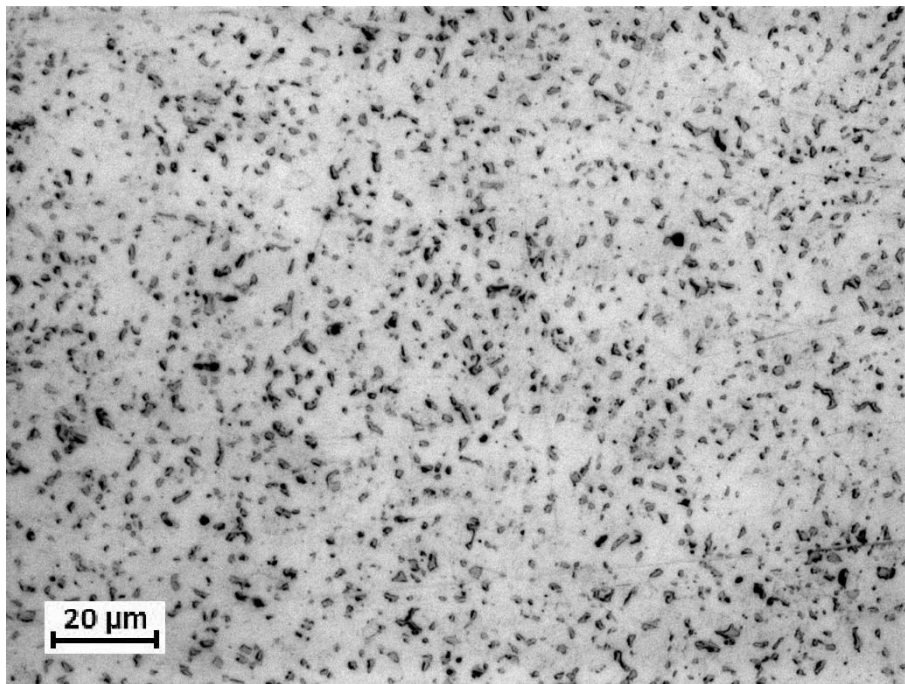


Figura 44: Micrografias das amostras moídas a 200 rpm, durante 24 horas utilizando temperatura de sinterização de (a) 600°C (b) 700°C (c) 800°C (d) 900°C e (e) 1000°C.

#### 4. Comparação entre os biomateriais liga sinterizada e liga ortopédica Ti-6Al-4V comercial

##### 4.1 Análise microestrutural

Por motivo de comparação, paralelamente aos experimentos de moagem e sinterização, foi realizado caracterizações com a liga Ti-6Al-4V recozida já comercializada para uso como implante ortopédico.



**Figura 45: Micrografia da liga de Ti-6Al-4V comercial atacada quimicamente com reagente Kroll.**

Na análise metalográfica da liga comercial, pode-se observar a presença de duas fases, como requerido para essa liga, sendo a fase  $\beta$  a região mais escura que está distribuída homogeneamente na região mais clara (fase  $\alpha$ ). Portanto, a microestrutura observada nessa liga é uma mistura de  $\alpha+\beta$ . A microestrutura apresentada na Figura 45 é completamente equiaxial.

Uma das possibilidades de se obter uma estrutura completamente equiaxial é realizar um tratamento térmico abaixo da linha  $\beta$  transus objetivando a recristalização dos grãos. Essa temperatura é alta o suficiente para formar uma microestrutura inteiramente equiaxial, a partir de uma estrutura lamelar deformada. O mecanismo que altera a estrutura lamelar em estrutura equiaxial está relacionado com a penetração da fase  $\alpha$  junto aos contornos dos grãos  $\beta$  e também dentro dos grãos  $\beta$  recristalizados, ocasionando assim a separação desses grãos na microestrutura final. Lütjering (2007) constatou que ao se realizar um tratamento térmico de recozimento em uma liga de Ti-6Al-4V a 800°C, obtém-se uma microestrutura inteiramente equiaxial com tamanho de grão em torno de 2  $\mu\text{m}$ .

Já Zimmer (2009) avaliou a microestrutura de um liga de Ti-6Al-4V após realizado um tratamento térmico a 925°C durante 4 horas. A liga foi resfriada até 760°C, a uma taxa de 50°C por hora. Em seguida, o resfriamento foi realizado

ao ar. A microestrutura resultante apresentou pontos triplos, no qual grãos equiaxiais  $\alpha$  distribuídos em uma fase  $\beta$  intergranular.

Ao se comparar a microestrutura da amostra sinterizada com a microestrutura da liga Ti-6Al-4V comercial, fica claro duas principais diferenças: (1) a microestrutura da liga comercial é completamente equiaxial e a microestrutura da amostra sinterizada é bimodal (lamelar+equiaxial), (2) a microestrutura da amostra sinterizada é mais refinada do que a liga comercial. Espera-se, portanto, que a amostra sinterizada apresente um maior equilíbrio entre resistência mecânica e ductilidade do que a liga de Ti-6Al-4V comercial.

## 4.2 Análise Química

Para a análise de elementos presentes na liga sinterizada e comercial foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As Figuras 46 e 47 mostram a composição química da amostra sinterizada e da liga Ti-6Al-4V comercial. A Tabela 09 apresenta a composição em massa dos elementos identificados.

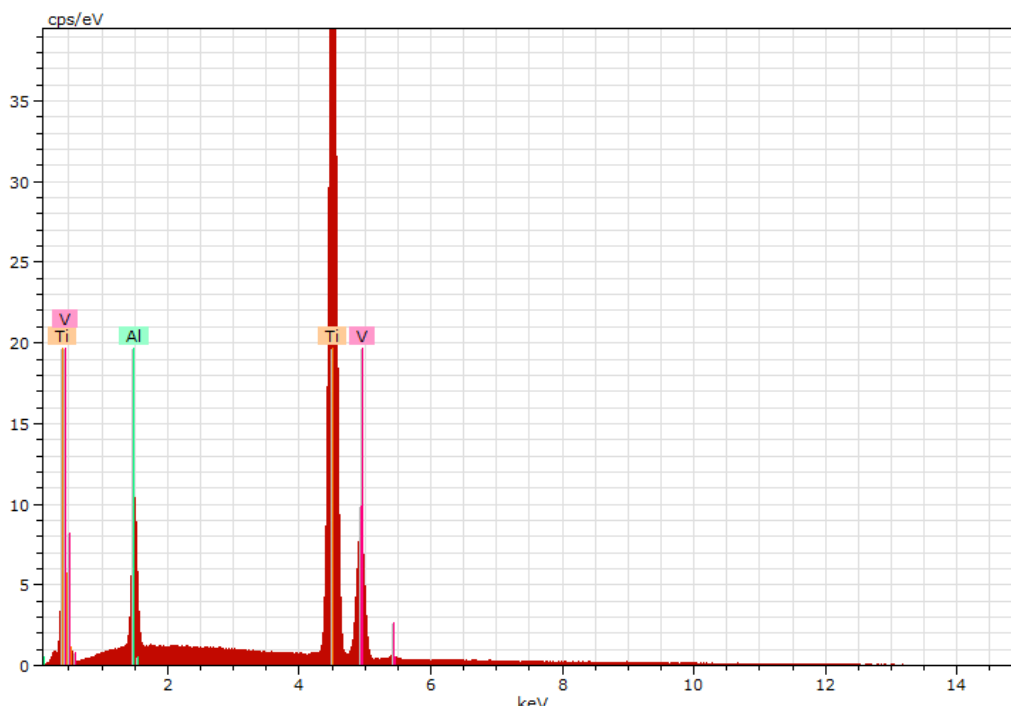


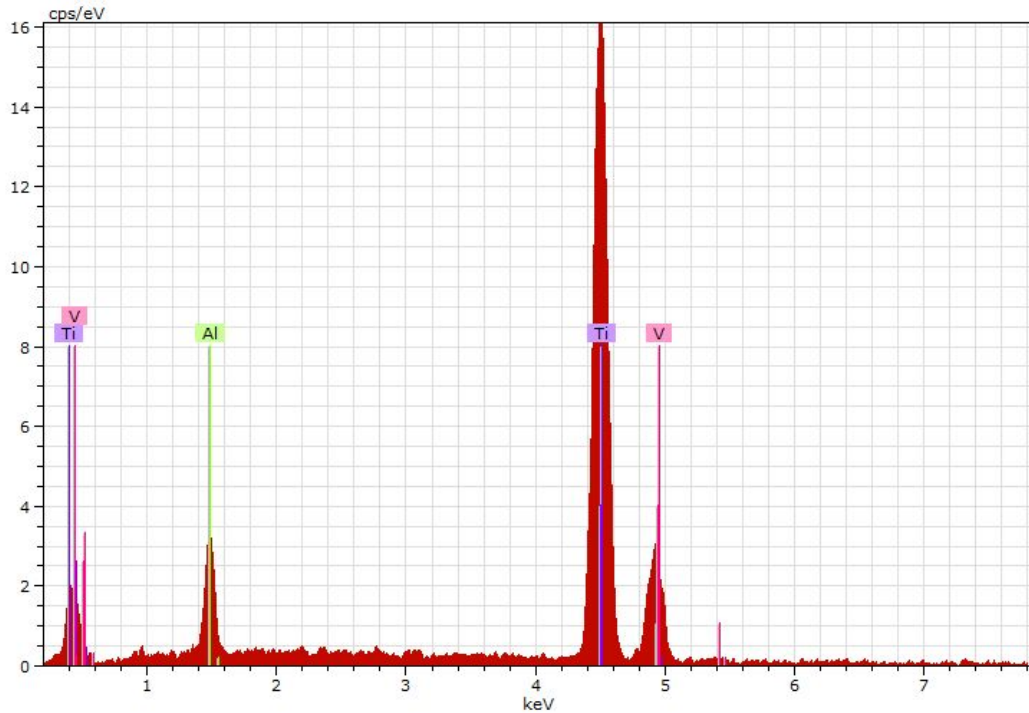
Figura 46: Espectro de Energia Dispersiva da liga sinterizada.

**Tabela 9: Resultado da análise quantitativa relativa ao EDS da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) e comercial.**

<b>Elemento químico</b>	<b>Quantidade (%massa) - Liga sinterizada</b>	<b>Quantidade (%massa) - Liga comercial</b>
Titânio	84,55	91,07
Alumínio	5,73	6,25
Vanádio	3,99	2,69

Foram identificados os elementos Titânio, Alumínio e Vanádio em proporções previstas na normativa internacional ASTM B988-13 (*Standard Specification for Powder Metallurgy (PM) Titanium and Titanium Alloy Structural Component*) para a amostra sinterizada, demonstrando que o processo de moagem e sinterização não comprometeu os valores em massa dos principais elementos da liga. Em relação a liga Ti-6Al-4V comercial foram identificados os elementos Titânio, Alumínio, Vanádio conforme mostrado na Figura 47. Percebe-se que o elemento Vanádio apresentou um resultado fora da normativa ASTM F136 (*Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications*), sendo que o valor estipulado pela norma deve ser entre 3,5% e 4,5%.

As propriedades mecânicas das ligas de Titânio são influenciadas essencialmente por dois fatores: composição química e a microestrutura. A composição química das ligas de Titânio determinam a fração volumétrica das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Devido a limitada capacidade de deformação da estrutura hexagonal compacta, a fase  $\alpha$  é menos dúctil que a fase  $\beta$  (cúbica de corpo centrado) (Leyens, 2003). Dessa forma, acredita-se que quanto menor for a fração volumétrica da fase  $\beta$ , menor será a ductilidade do material. Ao se analisar o baixo valor do elemento Vanádio encontrado na liga comercial, pode-se assumir que a ductilidade do material será comprometida.



**Figura 47: Espectro de Energia Dispersiva da liga ortopédica Ti-6Al-4V comercial.**

O Titânio possui grande afinidade química pelos elementos Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio e Oxigênio, que são formadores de soluções sólidas intersticiais. A presença desses elementos tende a aumentar a dureza, a resistência mecânica e diminuir a ductilidade do Titânio. O Hidrogênio produz diversos tipos de fragilidade, inclusive com problemas de trincas localizadas (Froes, 2002). Uma vez que o Oxigênio é, normalmente, o elemento intersticial mais importante, pela facilidade de absorção e alteração das características mecânicas do Titânio, o controle do seu teor é de suma importância para o desempenho de uma liga de Titânio (Lütjering, 2003).

Como esses elementos intersticiais reduzem a tenacidade do Titânio e suas ligas, aplicações onde existem elevados níveis de solicitação mecânica e confiabilidade exigem o emprego de ligas do tipo ELI (*extra low interstitial*), com teores de elementos intersticiais extremamente baixos (Henriques, 2008).

Dessa maneira, é importante conhecer o teores de elementos Hidrogênio, Carbono, Nitrogênio e Oxigênio na amostra sinterizada. Outro fator a ser analisado é se a utilização da *glovebox* teve o efeito protetivo, em relação a presença de Oxigênio, esperado durante a moagem. Então, foi determinado o teor de Carbono pelo método de combustão direta, o teor de Oxigênio e Hidrogênio por absorção de radiação no infravermelho e o teor de Nitrogênio por diferença de termo condutividade. Na Tabela 10 estão apresentados os

resultados obtidos e os valores máximos permitidos pela normativa. Cabe ressaltar que está apresentado no Anexo D o relatório técnico emitido pelo Centro de Caracterização de Desenvolvimento de Materiais-UFSCAR.

**Tabela 10: Resultado da análise química da liga Ti-6Al-4V sinterizada**

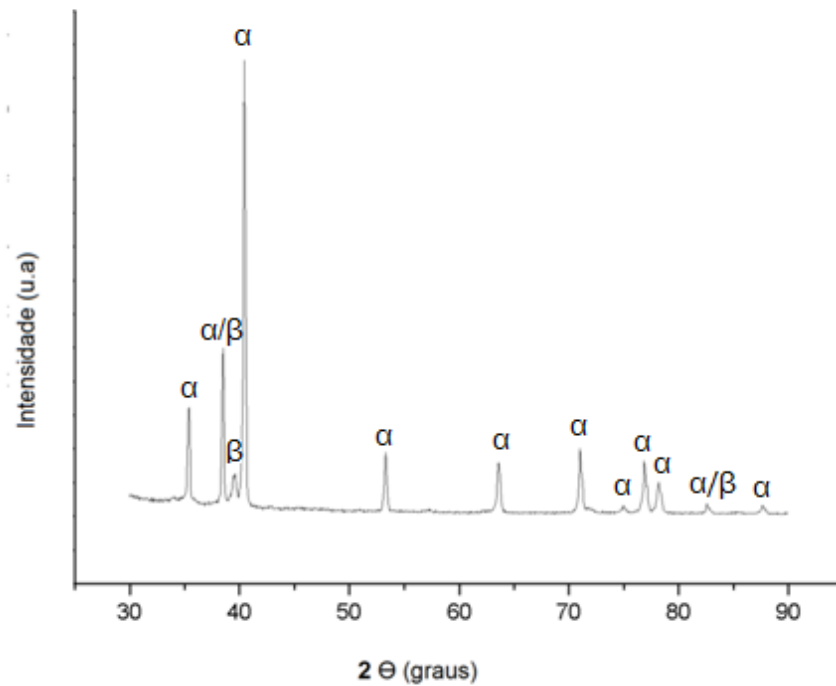
<b>Elemento químico</b>	<b>Teor (%massa) Amostra sinterizada</b>	<b>Teor máximo (%massa) ASTM B998</b>
Carbono	0,02	0,08
Oxigênio	0,15	0,3
Hidrogênio	0,003	0,015
Nitrogênio	0,003	0,05

Todas as porcentagens dos elementos apresentados na Tabela 10 estão dentro dos limites estipulados pela norma ASTM B998-13. Esses resultados demonstram que obteve-se êxito durante o sexto ciclo de moagem tanto em relação a microestrutura obtida, quanto a composição química alcançada.

Ao se comparar a composição química do pó atomizado da liga Ti-6Al-4V (Anexo 01) com a amostra sinterizada, percebe-se que houve um aumento da concentração dos elementos Carbono e Oxigênio. Esse tipo de contaminação é uma característica inerente ao processo de moagem mecânica, de forma que o aumento do percentual de Carbono advém do desgaste das esferas de moagem e do vaso moedor. A contaminação por Oxigênio pode ser atribuída ao manuseio do pó de Ti-6Al-4V em atmosfera não protetiva quando o mesmo foi retirado do vaso de moagem e também a reações durante a sinterização.

### **4.3 Análise das Fases Cristalinas**

Com o intuito de estudar a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  existentes na amostra sinterizada e na amostra da liga Ti-6Al-4V comercial, foram realizadas análises de Difração de raios X. Na Figura 48 está mostrado o espectro de difração obtido na análise de DRX da amostra sinterizada, no qual observa-se 12 picos com intensidades distintas. Esses picos foram determinados após análise e comparação com o banco de dados das fichas do "Joint Commite on Powder Diffractions Standards (JCPDS)".



**Figura 48: Espectro de Difração de raios X da amostra. Velocidade de varredura para análise de 1° por minuto.**

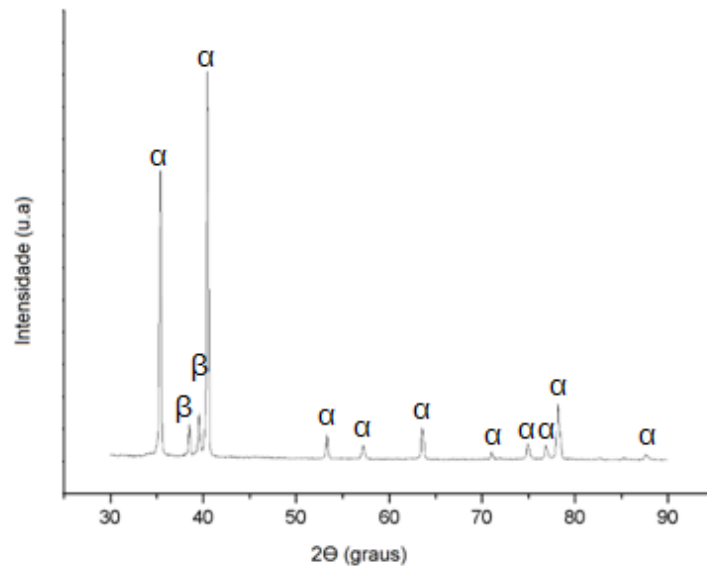
A Tabela 11 apresenta as fases encontradas de acordo com os picos obtidos, relacionando o ângulo  $2\theta$ , à fase encontrada e à estrutura cristalina. Foi adicionado à essa tabela as referências advindas da literatura científica que obtiveram as mesmas fases encontradas em ligas de Ti-6Al-4V.

As fases foram identificadas através da comparação com difratograma simulado. As simulações foram realizadas através do programa *Crystallographica Match* inserindo dados das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , como estrutura cristalina e grupo espacial. Dessa maneira, ao se restringir os grupos espaciais e a estrutura cristalina, foi possível determinar os picos coincidentes com essas restrições, confirmando assim a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

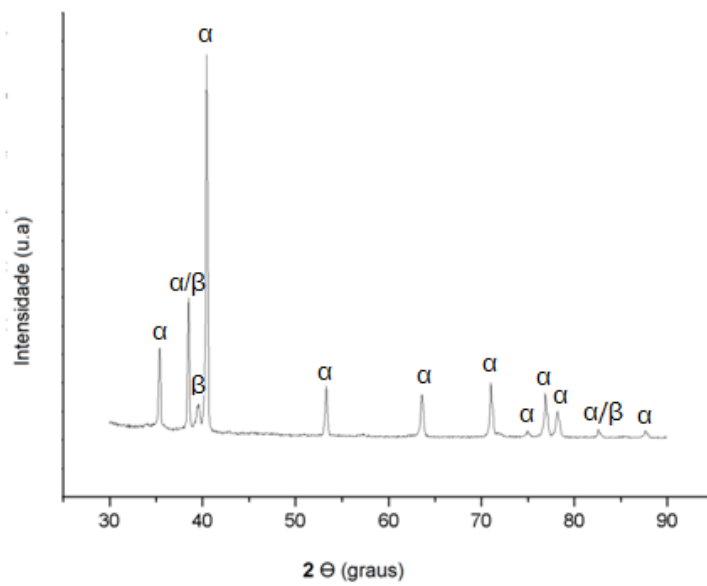
Tabela 11: Resultados obtidos a partir do difractograma de raios X da amostra sinterizada.

Pico	2 $\theta$ (graus)	Fase Encontrada	Estrutura	Referências
1	35,09	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
2	38,42	$\alpha$ e $\beta$	HC/CCC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
3	39	$\beta$	CCC	Long (2014)
4	40,17	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
5	53	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
6	62,95	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
7	70,65	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Facchini (2009)
8	74,15	$\alpha$	HC	Facchini (2009)
9	76,21	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Facchini (2009)
10	77,36	$\alpha$	HC	Morcelli (2009); Couto (2006); Facchini (2009)
11	82,28	$\alpha$ e $\beta$	HC/CCC	Morcelli (2009); Facchini (2009)
12	86,75	$\alpha$	HC	Facchini (2009)

Está apresentado na Figura 49 o difratograma de raios X da liga comercial Ti-6Al-4V e abaixo o difratograma de raios X da liga sinterizada. Houve uma limitação em identificar as fases devido ao plano de reflexão mais intenso da fase  $\beta$  (110) tem posição coincidente com o plano de reflexão da fase  $\alpha$  (002) (Morcelli, 2009). Os picos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11 e 12 do difractograma da liga comercial coincidem com o difratograma de raios X da amostra sinterizada, sendo que o segundo e terceiro pico são característicos da fase  $\beta$  e os demais correspondem a fase  $\alpha$ . Para se identificar os picos da Figura 50 foi utilizado o mesmo software e o mesmo procedimento realizado na amostra sinterizada.



(a)



(b)

Figura 49: (a) Espectro de Difração de raios X da liga Ti-6Al-4V comercial e (b) liga sinterizada. Velocidade de varredura para análise de 1° por minuto.

#### 4.4 Microdureza Vickers

Com o ensaio de microdureza foi possível realizar identações localizadas na região com grãos equiaxiais e na região de núcleos com microestrutura Widmanstätten. Assim, foi possível analisar a dureza de cada tipo de região. Foram realizadas cinquenta medições ao longo da superfície das amostra sinterizada e da amostra da liga Ti-6Al-4V comercial. Nas Figuras 50 e 51 são mostradas as identações nas duas regiões da microestrutura bimodal. Os resultados de microdureza Vickers são mostrados na Tabela 12 abaixo.

**Tabela 12: Medições de Microdureza Vickers da amostra sinterizada e comercial**

Amostra	Fases	Dureza (HV0,5)	DSP
Sinterizada	Lamelar	361	6.43
	Equiaxial	375	10.22
Comercial	Equiaxial	318	14.2

DSP: Desvio Padrão

A média dos valores de microdureza da liga sinterizada, tanto na região lamelar como na equiaxial, foi superior ao valor de microdureza da liga Ti-6Al-4V encontrado na literatura (310 HV - Donachie, 1998).

Os resultados indicam que a dureza média da região equiaxial é um pouco superior que a dureza média da região lamelar. Esse resultado pode ser explicado pelo fato da região equiaxial apresentar um menor tamanho de grão. Um material com granulação fina tem dureza maior e é mais resistente que um material com granulação grosseira, uma vez que o primeiro possui maior área total de contornos de grão que podem impedir o movimento das discordâncias.

O tamanho de grão afeta as propriedades mecânicas de materiais policristalinos. A relação de *Hall-Petch* discute o limite de escoamento em função do diâmetro do grão, de modo que quanto menor o tamanho de grão, maior será o limite de escoamento (Hanse, 2004).

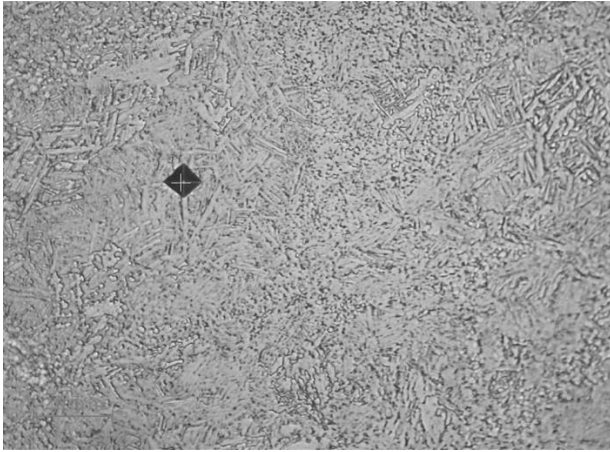


Figura 50: Identação na região lamelar. Micrografia da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6AL-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 500x.

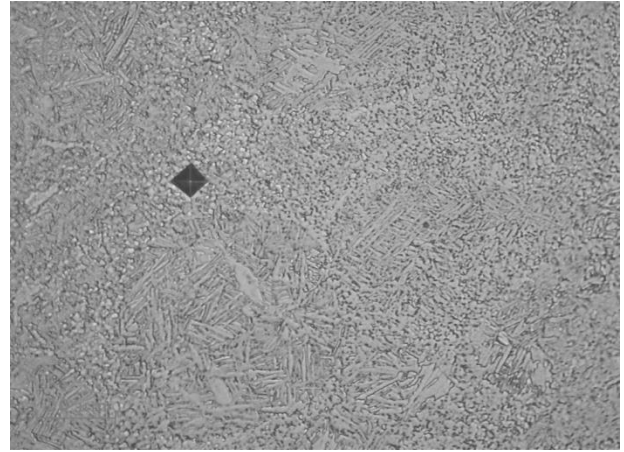


Figura 51: Identação na região equiaxial. Micrografia da amostra sinterizada (moagem a 200 rpm durante 24 horas em atmosfera inerte e sinterização a 800°C, 50 MPa durante 10 minutos) de Ti-6Al-4V atacada quimicamente com reagente Kroll com aumento de 500x.

#### 4.4 Macro dureza

Com o ensaio de macro dureza, foi possível avaliar a resistência a deformação plástica localizada das amostras sinterizada e comercial, utilizando um intensidade de carga maior do que a utilizada na micro dureza. Foram realizadas 12 identificações para cada amostra e os resultados podem ser visualizados na Tabela 13.

Tabela 13: Medições de Dureza HRC da amostra sinterizada e comercial

Amostra	Dureza HRC	DSP
Sinterizada	33,91	0,2
Comercial	31,11	0,5

DSP: Desvio Padrão

Os resultados indicam que as duas amostras apresentaram um valor de macro dureza muito próximo ao encontrado na literatura (34 HRC - Donachie, 1988), sendo que a sinterizada apresentou resultado pouco superior ao da comercial. Estando ambos os materiais dentro das especificações internacionais quanto a composição química e microestrutura alfa + beta, pode-se afirmar que a superior dureza do material sinterizado por ser atribuída a uma microestrutura mais refinada. O baixo desvio padrão indica um material homogêneo em relação a propriedade de dureza.

Com o intuito de se avaliar a influência da temperatura na macro dureza e na densificação das ligas sinterizadas, foi realizado 12 identificações para as

amostras sinterizadas a 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C. A Figura 52 representa o gráfico dos valores médios de dureza e densificação em função da temperatura de sinterização.

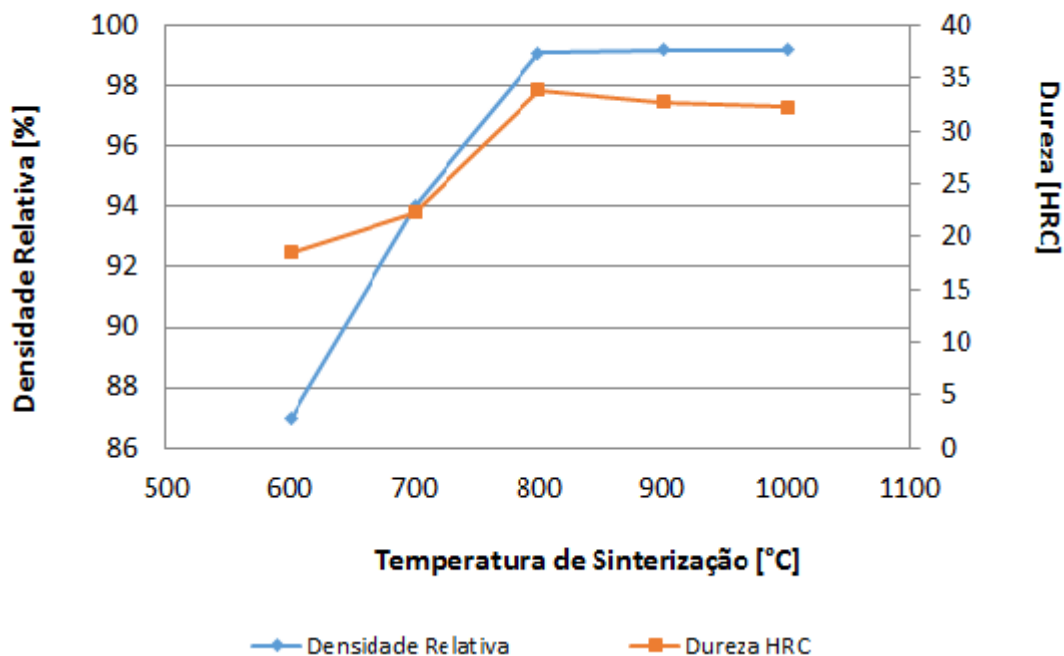


Figura 52: Gráfico de temperatura de sinterização x densidade relativa x dureza.

Observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização, a densidade relativa aumenta e consequentemente a dureza também aumenta. Esse fenômeno demonstra a estreita relação entre a densificação e a dureza, de modo que, quanto menor for a densificação, maior é a quantidade de poros dispersos no material e menor é a dureza. Percebe-se um valor máximo de dureza na temperatura de sinterização de 800 °C, quando atingiu-se a densificação máxima. O progressivo aumento da temperatura da sinterização acima de 800 °C não promove densificação adicional, mas promove crescimento de grão, o que leva a redução da dureza.

Em síntese, a liga sinterizada apresentou uma microestrutura, propriedades mecânicas e composição química favoráveis à sua utilização como um implante ortopédico. Em comparação com a liga comercial, a liga sinterizada apresentou uma microestrutura mais refinada, devendo apresentar assim uma maior resistência mecânica e espera-se uma melhor adesão das células ósseas na superfície dos material. O aumento da resistência mecânica é confirmado

pelos resultados de microdureza e dureza, nos quais demonstraram que a liga sinterizada apresentou uma maior dureza do que a liga comercial. Ainda em relação a microestrutura da liga sinterizada, foi possível se obter a estrutura harmônica. Esse tipo de microestrutura apresenta uma região com grãos mais grosseiros (*core*), no qual espera-se que a ductilidade seja mantida. Essa região é envolvida por grãos mais finos (*shell*), responsáveis pelo aumento da resistência mecânica. A conservação da ductilidade é esperada devido a três principais fatores: (1) o tipo de microestrutura obtida (estrutura harmônica), (2) a liga sinterizada apresentou um alto valor de densificação (99,1%) e (3) a composição química da liga sinterizada está dentro dos limites exigidos pela normativa.

## CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível se obter uma liga bifásica com uma microestrutura harmônica a partir da moagem (200 rpm, 24 horas e razão esferas/ pó 1,8:1) de pós atomizados à gás da liga Ti-6AL-4V e posterior sinterização via SPS (800°C). A formação de núcleos com grãos maiores e lamelares envolvidos por uma região de grãos mais refinados e equiaxiais proporcionam um aumento da resistência mecânica e espera-se que a ductilidade do material seja conservada. Acredita-se que ocorreu uma combinação de fenômenos que levaram a formação da estrutura harmônica: (1) gradiente de deformação plástica no pó moído e (2) recristalização das partículas de menor dimensão alocadas na interface das partículas maiores.

Ao se comparar a microestrutura da liga comercial com a sinterizada, note-se duas principais diferenças: a liga comercial apresenta microestrutura completamente equiaxial e a liga sinterizada apresentou uma microestrutura mais refinada e bimodal. O refinamento do grão, aumenta a resistência mecânica e tende a aumentar o crescimento ósseo na superfície dos implantes.

A moagem dos pós foi realizada em meio controlado, evitando assim a estabilização da fase  $\alpha$ , pelo Oxigênio, nos contornos das partícula, fenômeno esse que fragiliza o material. Os altos valores de densificação atingidos (99,1%) provam que a Sinterização por Corrente Elétrica Pulsada é um método eficaz no que se diz respeito a consolidação de pós metálicos a baixas temperaturas (800°C) quando comparado a outros processos de sinterização. Acredita-se que a consolidação do material ocorreu mais em função da deformação plástica das partículas (esforços de compressão) do que em função da difusão.

Utilizou-se a técnica de DRX para a análise das fases presentes nas amostras sinterizada e comercial, cujos os resultados revelaram a presença das fases  $\alpha$  e  $\beta$  nas duas ligas. A análise química da liga sinterizada mostrou que todos os teores do principais elementos da liga estão dentro das proporções previstas pela normativa. Quanto às propriedades mecânicas, a liga sinterizada apresentou microdureza e macrodureza média maior (327 HV na região lamelar / 353 HV na região equiaxial e 33,91 HRC) do que a da liga comercial (318 HV e 31,11 HRC), apresentando assim um aumento da resistência a uma deformação plástica localizada e conferindo uma boa magnitude de dureza quando

comparada com o osso femoral (~40 HV). Dessa maneira, a moagem mecânica e tecnologia SPS demonstraram ser métodos eficazes de fabricação de um biomaterial metálico, de modo que, a liga sinterizada apresentou uma microestrutura e propriedades melhoradas em relação a liga comercial, permitindo assim, possivelmente, a sua utilização como implante ortopédico.

## SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Ensaio de tração na amostra sinterizada e comercial;
- ✓ Estudo de resistência a corrosão na amostra sinterizada e comercial;
- ✓ Análise quantitativa de fases por DRX da amostra sinterizada e comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Powder Metal Technologies and Applications*. v. 7, 1998.

ASM – Handbook of Materials for Medical Devices, 2003, ASM – American Society for Metals Handbook. *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. v. 2, 1990.

ASTM B962 - 08: Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle.

ASTM B988-13. Standard Specification for Powder Metallurgy (PM) Titanium and Titanium Alloy Structural Components.

ASTM E384: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials.

ASTM E8M-03: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric].

ASTM F136: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).

Ameyama, K; Tatsuya Sekiguchi. New Microstructure Design for Commercially Pure Titanium with Outstanding Mechanical Properties by Mechanical Milling and Hot Roll Sintering. *Materials Transactions*, Vol. 51, p. 39 - 45, 2010.

Ameyama, K. Unique Microstructure Design for High Performance Titanium PM Materials. 2012.

Ameyama, K; Improvement of mechanical properties in SUS304L steel through the control of bimodal microstructure characteristics. *Materials Science&Engineering*, p. 106 - 113, 2014.

Angerer, P. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders. *Journal of the European Ceramic Society*, p.1919 - 1927, 2005.

Benjamin, J. Mechanical Alloying. *Scientific American*. v.234, p. 40 - 48, 1976.

Braga, N. Obtenção de titânio metálico com porosidade controlada por metalurgia do pó. v. 30, p. 450 - 457, 2007.

“Brazilian Health Devices,” 2013. Disponível em: <http://brazilianhealthdevices.com.br/market>. Acesso em 08/12/2015.

Bobyn, J.D., Mortimer, E.S., Glassman, A.H., Engh, C.A., Miller, J.E., Brooks, C.E. Producing and avoiding stress shielding. Laboratory and clinical observations of noncemented total hip arthroplasty. p. 79 - 96, 1992.

Boyer, R. R. Aerospace applications of beta titanium alloys. v. 46, p. 20 - 23, 1994.

Handbook: Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, USA, p.483, 1994.

Carvalho, P; Bassia, A; Violin, L. Revisão e proposta de nomenclatura para os biomateriais. Implant News, p. 256 - 261, 2004.

Chiaverini, V. Metalurgia do Pó: técnicas e produtos. 3° edição. São Paulo, 1993.

Chang, I. Zhao, Y . Advances in Powder Metallurgy: Properties, processing and applications. Woodhead Publishing Limited, 2013.

Couto, A. e Faldini. Caracterização Microestrutural da Liga Ti6Al4V Comercial utilizada como Biomaterial. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006

Dabhade, V.V. Nanocrystalline titanium powders by high energy attrition milling. Powder Technology. p. 177 - 183, 2007.

Dalmau, A. Influence of fabrication process on electrochemical and surface properties of Ti-6Al-4V alloy for medical applications. Electrochimica Acta, p. 102-111, 2013.

Donachie, M. j. "Titanium - A Technical Guide ". ASM International, p. 469, 1998.

Davis J. R., Metallic Materials, Handbook of Materials for Medical Devices, p. 20 - 22, 2003.

Elias, Meyers e Valiev. Ultrafine grained titanium for biomedical applications: An overview of performance. Journal of Materials Research and Technology, 2013.

Ericksson, M e Shen, Z. Fast Densification and deformation of titanium powder, Powder Metall, p. 231- 236, 2005.

Ertorer, O. Nanostructured Ti Consolidated via Spark Plasma Sintering. Metallurgical and Materials Transactions, p. 964 - 973, 2011.

Facchini, Luca e Magalini. Microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V produced by electron beam melting of pre-alloyed powders. Rapid Prototyping Journal, 2009.

Froes, F. Lowering the cost of titanium. The AMPTIAC Quarterly, p. 3 -9, 2002.

Gil, F; Ginebra, M; Manera, J. Formation of  $\alpha$ -Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy. Journal of Alloys and Compounds, 2001

Gonçalves, R. Síntese e Aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização. Tese de Doutorado, 2012.

Geiss, R. Energy Dispersive X-ray spectroscopy. Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, interfaces thin films. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.

Guehenec, L. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental Materials, p. 844 - 854, 2007.

Grosdidier, T. On the processing of hetero-nanostructured metals for improved strength/ductility balance by ECAE and SPS techniques. Journal of Alloys and Compounds, p. 456 - 459, 2010.

Gronostajski, Z. Influence of cold and hot pressing on densification behaviour of titanium alloy powder Ti-6Al-4V. Wrocław University of Technology, p. 50 - 370, 2009.

Grupo Setorial de Metalurgia do pó; A Metalurgia do pó: Alternativa econômica com menor impacto ambiental; 1ª ed, São Paulo, 2009.

Hansen. Hall Petch Relation and boundry strenghening. Metals and alloys with a structural scale from the micrometer to the atomic dimensions. Volume 51, Issue 8, p. 751 - 753, 2004.

- He, G. and Hagiwara, M. Ti Alloy Design Strategy for Biomaterial Applications. *Materials Science and Engineering*, p. 14 - 19, 2006.
- Henriques, V. Production of Ti- 6%Al - 7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M). *Journal of Materials Processing Technology*, p. 212 - 215, 2001.
- Henriques, Vinicius André Rodrigues Titânio no Brasil [recurso eletrônico] / Vinicius André Rodrigues Henriques. -- São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.
- Leyens, C.; Peters, M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- Lin, Zhengjie and Wang. The Ultrafine-Grained Titanium and Biomedical Titanium Alloys Processed by Severe Plastic Deformation (SPS). *SOJ Materials Science & Engineering (SOJMSE)*, 2013.
- Long, Zhang and Wang. High-strength Ti-6Al-4V with ultrafine-grained structure fabricated by high energy ball milling and spark plasma sintering. *Materials Science & Engineering*, p. 408 - 414, 2013.
- Lütjering, G and Willians. Titanium. Second Edition. Berlin. Springer, 2007.
- Mahboubi, A. Fabrication and characterization of nanostructured Ti6Al4V powder from machining scraps. *Advanced Powder Technology*, p. 336 - 340, 2010.
- Mahboubi, A. Formation mechanism and characterization of nanostructured Ti6Al4V alloy prepared by mechanical alloying. *Materials and Design*, p. 152 - 160, 2012.
- Morcelli, Aparecido. Estudo dos micromecanismos de deformação e fratura da liga de Titânio Ti6Al4V utilizando-se técnicas de microscopia eletrônica e difração de raios x. Tese de Doutorado, 2009.
- Morais, L. Liberação in vivo de íons metálicos por mini-implantes ortodônticos de Ti-6Al-4V. *Revista Matéria*, p. 290 - 297, 2007.
- Niemeyer, Terlize Cristina. Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr. Tese de Doutorado, 2008.

Neves M.D. Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas. Tese de Doutorado, 2005.

Nomura, N. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia*, p. 1197- 1202, 2003.

Nygren, M. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, p. 125 - 131, 2003.

Omori, Mamoru. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Materials Science and Engineering*, p. 183 - 188, 2000.

Qian, M. *Titanium Powder Metallurgy: Science, Technology and Applications*. Butterworth-Heinemann, 2015.

Rahaman, M. *Sintering of Ceramics*. Boca Raton, 2008.

Ratner B., A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J.E. Lemons, *An Introduction to Materials in Medicine*. 2.ed. Elsevier Academic Press, London, 2004.

Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J.E. Em *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*; Ratner, B. D.; Hoffman, A. S.; Schoen, F. J.; Lemons, J. E., eds; Elsevier: Oxford, 2013.

Sekiguch. New Microstructure Design for Commercially Pure Titanium with Outstanding Mechanical Properties by Mechanical Milling and Hot Roll Sintering. *Materials Transactions*, p. 39 - 45, 2010.

Shearwood, C. Spark plasma sintering of TiNi nano-powder. *Scripta Materialia*, p. 455 - 460, 2005.

Silva, A e Alves, C. *A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização*, 1998.

Silver, F; Doillon, C. *Biocompatibility, Interaction and Implantable Materials 1*, VCR, New York, 1989.

Souza, S. *Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos*. Edgard Blucher LTDA, 3ª ed, 1974.

Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* 46, 2001.

Tokita, M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology. *Journal of the Society of Powder Technology Japan*, Vol. 30, p. 790 - 804, 1993.

Tokita. Mechanism of Spark Plasma Sintering. Sumitomo Coal Mining Company, 2000.

Thummler, F. Introduction to powder metallurgy. The Institute of Materials, 1994.

Trombini, V. Spark plasma sintering (SPS) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposites. *Cerâmica*, vol.53, 2007.

Vajpai, S; Ameyama, K; Ota, M. High performance Ti-6Al-4V alloy by creation of harmonic structure design. *Materials Science and Engineering*, 2014.

Vajpai, S; Ameyama, K. Effect of bimodal harmonic structure design on the deformation behaviour and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloy. *Materials Science and Engineering*, p. 1008 – 1015, 2016.

Vancker, B. Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, p. 177 - 185, 2012.

Wang, L. Recent development in reactive synthesis of nanostructured bulk materials by spark plasma sintering. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, p. 103 - 112, 2013.

Webster, J. Increased functions of osteoblasts on nanophase metals. *Materials Science and Engineering*, p. 575 - 578, 2007.

Webster, J. Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti6Al4V, and CoCrMo. *Biomaterials*, p. 4731 - 4739, 2004.

Weidmann, A. Preparation of TiMn alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering for biomedical applications. *Journal of Physics*, p. 144, 2009.

Willians, D., (1987) Definitions in Biomaterials. Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, p. 3 - 5, 1986.

Zhang, D. Processing of advanced materials using high energy mechanical milling, *Progress in Material Science*, p. 537- 560, 2004.

Zimmer, C. Avaliação do comportamento em fadiga de uma liga de Ti – 6Al- 4V tratada termicamente. Trabalho de Diplomação, 2009.

Yang, y e Imai, H. Comparison of spark plasma sintering of elemental and master alloy powder mixtures and prealloyed Ti - 6Al - 4V powder. International Journal of Powder Metallurgy, p. 41-47, 2014.

Yoshiki, O. Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials. Second edition. Elsevier Insights, 2007.

Werkzeugnis 2.2 nach EN 10204

Test report 2.2 acc. to EN 10204

TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG Postfach 13 28 D-06733 Bitterfeld

Besteller: L. de Mello Amorin Bestell-Nr. : mail  
Purchaser: Brazil Order No.:

Referenz-Nr.: 10/9004383  
Our reference No.:

TLS Technik GmbH & Co.  
Spezialpulver KG  
Postfach 1328  
D-06733 Bitterfeld  
PC-Strasse  
D-06749 Bitterfeld  
Telefon: +49-(0)3493-72453  
Fax: +49-(0)3493-72470  
E-Mail: info@tls-technik.de  
Internet: www.tls-technik.de



Abmessung: -200µm Werkstoff: Ti6Al4V  
Dimension: Quality:

Lieferbedingungen, Vorschriften:  
Terms of Deliveries, Spec.

Lieferzustand: Pulver, kugelig , Argon verdüst  
Condition of Delivery: Powder, spherical, Argon atomized

Particle Analysis CILAS 990 NASS  
ATTACHED NO. 6073 (6067)

Probe	Charge	Anzahl	Korngröße
Sample Nr	Cast Nr.	Quantity	Grain size, per ISO 13320 (laser diffraction)
LS8006242	1631/3	2,0 kg	D10 69,61 µm
			D50 123,76 µm
			D90 176,09 µm
Sollwerte/ Norm. val			

Chemische Zusammensetzung ( Schmelzanalyse ) Chem. Composition of Cast  
per ASTM B861

	N	C	H	Fe	O	Al	V	Ti
	%	%	%	%	%	%	%	%
Sollwerte/ Norm val.	max.0,005	max.0,08	max.0,015	max.0,40	max.0,20	5,5-6,75	3,5-4,5	bal.
	0,004	0,01	0,002	0,17	0,13	6,28	3,98	bal.

Bemerkung:  
Remarks:

Es wird bestätigt, dass die Lieferung den Vereinbarungen bei der Bestellung entspricht.  
We hereby certify that the material described above has been tested and complies with the terms of the order.

Datum: 25.07.2014  
Date:

Unterschrift:  
Signature: *Ludwig*

Registergericht Stendal HRA 10581  
pers. Haft. Gesellschafter:  
TLS Metal Powder GmbH  
Geschäftsführer: Christiane Ludwig  
Ust-Nr.: 116/114/41187  
VAT-ID-No.: DE174579377

Commerzbank Dessau  
BLZ 810 400 00  
Kto-Nr. 50 95 559  
IBAN DE 06 8104 0000 0509 5559 00  
BIC: COBA DE FF 811

Kreissparkasse Bitterfeld  
BLZ 800 537 22  
Kto-Nr. 3001 6580  
IBAN DE 45 8005 3722 0030 0165 80  
BIC: NOLA DE 21 BTf

Postbank Leipzig  
BLZ 860 100 90  
Kto-Nr. 83 425 904



# Korngrößenmessung

CILAS 990 Naß

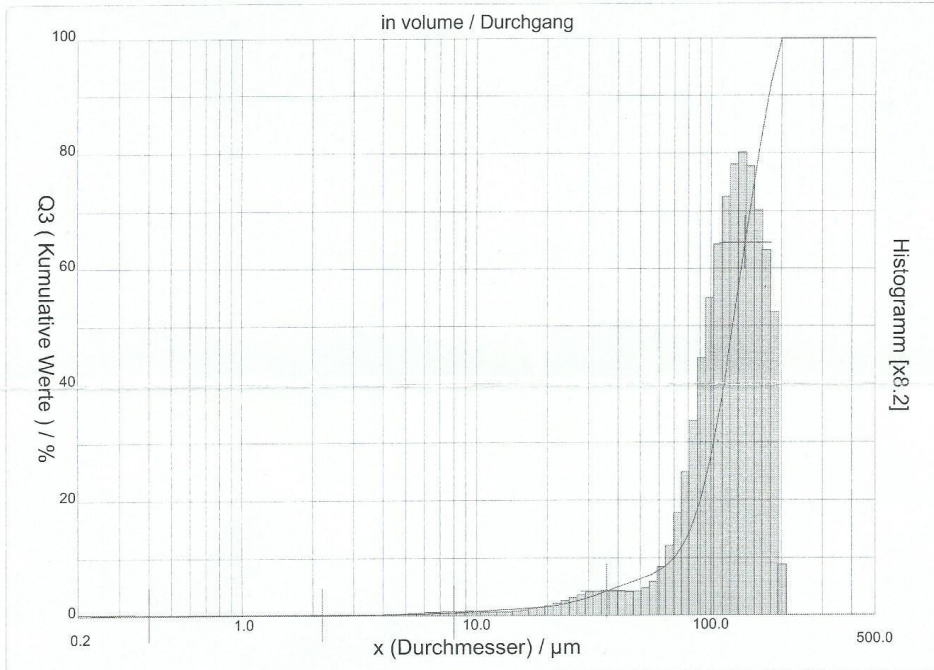
Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V - 1631 / 3  
 Produkt : Ti6Al4V Powder  
 Kunde : L. de Mello Amorin  
 Kommentar : -200µm  
 Flüssigkeit : Wasser  
 Dispergiermittel :  
 Benutzer 1 : SB  
 Firma : TLS  
 Ort : Bitterfeld  
 Datum : 25.07.2014 Zeit : 11:44:08  
 Messung Nummer : 6073 (6067)  
 Database name : CilasDB1

Ultraschall : 60 s (+M.)  
 Obscuration : 11 %  
 Durchmesser 10% : 69.61 µm  
 Durchmesser 50% : 123.79 µm  
 Durchmesser 90% : 176.09 µm  
 Fraunhofer  
 Dichte/Formfaktor : -----  
 Spez. Oberfläche : -----  
 Verdünnung : Nein / Nein  
 Mess./Spülz. : 20s/20s/9  
 SOP name : TLS

Benutzerdefinierte Durchmesser		in volume / Durchgang									
x	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	60.00	65.00	
Q3	1.59	2.26	3.14	4.09	4.96	5.72	6.36	7.01	7.76	8.74	
x	70.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	105.0	110.0	115.0	
Q3	10.07	11.82	14.03	16.70	19.84	23.47	27.51	31.83	36.35	41.00	

x : Durchmesser / µm    Q3 : kumulative Werte / %    q3 : density distribution



S/N : 3066    Ref: 2.r310.m224.88A0000/5.00/6073/m107.4.5.10.1Fh.20.5.10.1Bh/Q-.0.0.0.0/600.0.10.g1.2.9.10.1.10.P4500.1.10.N.0/V 9.40/635



# Korngrößenmessung

## CILAS 990 Naß

Meßbereich : 0.20 µm - 500.00 µm / 70 Klassen

Bezeichnung : V - 1631 / 3  
 Produkt : Ti6Al4V Powder  
 Kunde : L. de Mello Amorin  
 Kommentar : -200µm  
 Flüssigkeit : Wasser  
 Dispergiermittel :  
 Benutzer 1 : SB  
 Firma : TLS  
 Ort : Bitterfeld  
 Datum : 25.07.2014 Zeit : 11:44:08  
 Messung Nummer : 6073 (6067)  
 Database name : CilasDB1

Ultraschall : 60 s (+M.)  
 Obscuration : 11 %  
 Durchmesser 10% : 69.61 µm  
 Durchmesser 50% : 123.79 µm  
 Durchmesser 90% : 176.09 µm  
 Fraunhofer :  
 Dichte/Formfaktor : -----  
 Spez. Oberfläche : -----  
 Verdünnung : Nein / Nein  
 Mess./Spülz. : 20s/20s/9  
 SOP name : TLS

Standarddurchmesser in volume / Durchgang

x	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10
Q3	0.08	0.19	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
q3	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1.20	1.30	1.40	1.60	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60	3.00
Q3	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	3.20	3.60	4.00	4.30	4.60	5.00	5.60	6.00	6.50	7.00
Q3	0.24	0.24	0.24	0.25	0.27	0.29	0.34	0.37	0.42	0.48
q3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.03	0.05	0.05	0.07	0.10
x	8.00	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	17.00	20.00
Q3	0.60	0.71	0.82	0.91	0.98	1.05	1.11	1.17	1.31	1.59
q3	0.11	0.11	0.12	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.13	0.20
x	22.00	25.00	28.00	32.00	36.00	40.00	45.00	50.00	56.00	63.00
Q3	1.82	2.26	2.77	3.52	4.27	4.96	5.72	6.36	7.15	8.31
q3	0.29	0.41	0.53	0.67	0.76	0.78	0.77	0.72	0.83	1.17
x	66.00	71.00	75.00	80.00	85.00	90.00	100.0	112.0	140.0	160.0
Q3	8.98	10.38	11.82	14.03	16.70	19.84	27.51	38.20	64.50	80.36
q3	1.71	2.27	3.12	4.06	5.22	6.52	8.63	11.19	13.98	14.09
x	180.0	200.0	224.0	250.0	280.0	315.0	355.0	400.0	450.0	500.0
Q3	92.21	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	11.93	8.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : Durchmesser / µm Q3 : kumulative Werte / % q3 : density distribution

S/N : 3066 Ref : 2.r310.m224.88A0000/5.00/6073\*/m107.4.5.10.1Fh.20.5.10.1Bh/Q-0.0.0.0/600.0.10.g1.2.9.10.1.10.P4500.1.10.N.0/V 9.40/635



**REALUM Ind. e Com. de Metais Puros e Ligas Ltda.**



Rua Pires Pimentel 442.460 Vila Prudente  
03138-040 São Paulo SP Brasil  
Tel: 55 11 2343 2300  
Fax: 55 11 2343 2303  
realum@realum.com.br  
www.realum.com.br

## Certificado de Qualidade

**Cliente** : FUNPAR – FUNDAÇÃO UNIV. PARANÁ  
**Material** : TITÂNIO Ø 19,05 MM ASTM F-136 6AL 4V ELI  
**Quantidade** : 0,5 M  
**N.F.n.º** : 6174  
**Pedido n.º** : -  
**Lote** : TI19.05F13600106  
**Tratam. Térmico** : Recozido  
**Acabamento** : Retificado

### Composição Química

Elemento	Teor (%)
N	0,002
C	0,010
H	0,004
Fe	0,180
O <sub>2</sub>	0,102
Al	5,960
V	4,000
Ti	Bal.

São Paulo, 16/10/2008

Depto. De Qualidade  
 Daniel S. Wolkind

# ANEXO C

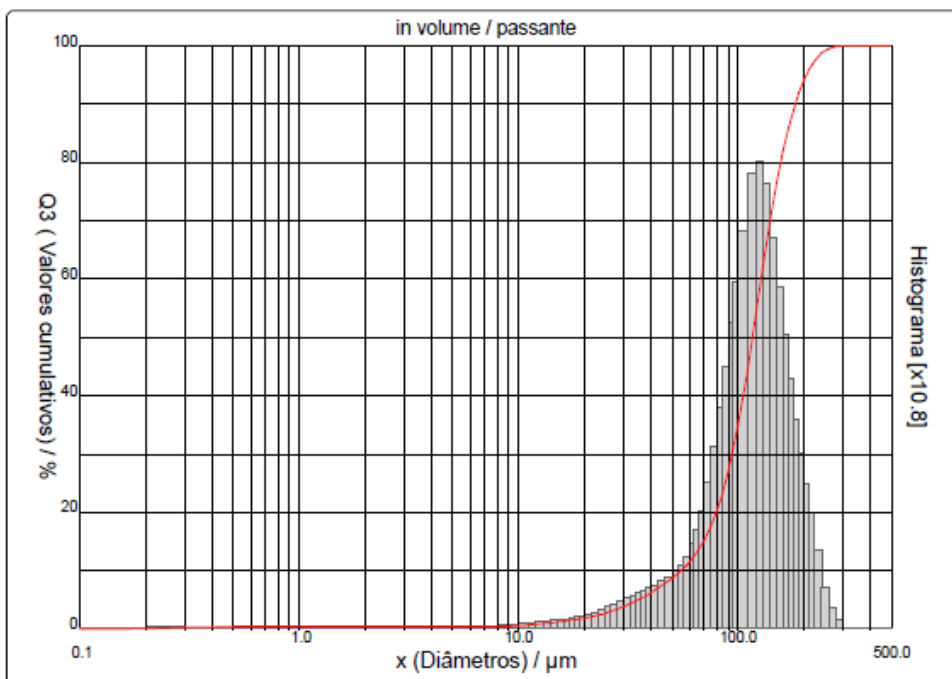


## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

### CILAS 1090 SECO

Faixa : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra	: Amostra 1	Pressão/Distribuição	: 200 mb / [59][50]
Produto	: Ti6AL4V	Obscuration/residual	: 5 % / 9.55 %
Cliente	: Enterprises	Diâmetro a 10%	: 54.66 µm
Comentários	: Inicial	Diâmetro a 50%	: 116.13 µm
-----		Diâmetro a 90%	: 182.35 µm
		Diâmetro médio	: 118.19 µm
Operador	: Walter	Fraunhofer	-----
Empresa	: MICRO SERVICE	Densidade/Fator	-----
Localização	: São Paulo	Superfície específica	-----
Data : 30/01/2016	Hora : 10:22:01	Medida./Limp.	: 10s/15s/0
Índice med.	: 6667	SOP name	: Ti6AL4V
Database name	: CilasDB1		



Núm. de série : 3681 Ref : 2.r307.m0.88A1818/7.00/6667/m565.2.0.0.1Eh.10.0.0.Dh/Q-0.0.0.0/600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.D/V 9.45/635



## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1090 SECO

Faixa : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 1 Produto : Ti6AL4V Cliente : Enterprises Comentários : Inicial ----- Operador : Walter Empresa : MICRO SERVICE Localização : São Paulo Data : 30/01/2016 Hora : 10:22:01 Índice med. : 6667 Database name : CilasDB1	Pressão/Distribuição : 200 mb / [59][50] Obscuration/residual : 5 % / 9.55 % Diâmetro a 10% : 54.66 µm Diâmetro a 50% : 116.13 µm Diâmetro a 90% : 182.35 µm Diâmetro médio : 118.19 µm Fraunhofer Densidade/Fator : ----- Superfície específica : ----- Medida./Limp. : 10s/15s/0 SOP name : Ti6AL4V
--	---

Valores cumulados característicos in volume / passante

	x	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
	Q3	0.06	0.16	0.31	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	q3	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	x	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60
	Q3	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	x	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	4.60	5.00
	Q3	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39
	q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	x	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	10.00
	Q3	0.39	0.39	0.39	0.40	0.42	0.44	0.47	0.51	0.55	0.64
	q3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
	x	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00
	Q3	0.74	0.85	0.98	1.10	1.23	1.37	1.50	1.64	1.79	1.94
	q3	0.07	0.08	0.11	0.11	0.13	0.14	0.14	0.16	0.19	0.20
	x	21.50	23.00	24.50	26.00	28.00	30.00	32.00	34.00	36.00	38.00
	Q3	2.17	2.43	2.70	3.00	3.41	3.85	4.31	4.78	5.26	5.75
	q3	0.21	0.26	0.29	0.34	0.37	0.43	0.48	0.52	0.56	0.61
	x	40.00	43.00	46.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	66.00	70.00
	Q3	6.25	6.99	7.74	8.75	9.54	10.36	11.54	12.52	13.60	15.23
	q3	0.65	0.68	0.74	0.81	0.91	0.99	1.14	1.34	1.55	1.85
	x	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	110.0	120.0	130.0	140.0
	Q3	17.62	20.40	23.56	27.10	31.02	35.22	44.17	53.53	62.38	70.17
	q3	2.31	2.88	3.48	4.14	4.84	5.47	6.27	7.18	7.38	7.02
	x	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	210.0	220.0	240.0	260.0
	Q3	76.54	81.75	85.97	89.36	92.03	94.15	95.81	97.09	98.70	99.48
	q3	6.17	5.39	4.65	3.96	3.30	2.76	2.27	1.84	1.24	0.65
	x	280.0	300.0	330.0	360.0	400.0	430.0	460.0	470.0	490.0	500.0
	Q3	99.85	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	q3	0.33	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / µm    Q3 : valor cumulativo / %    q3 : density distribution

Núm. de série : 3681Ref : 2.r307.m0.88A1818/7.00/6667/m566.2.0.0.1En.10.0.0.Dh/Q-0.0.0.0/600.0.15g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V.9.45/E35



## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

### CILAS 1090 SECO

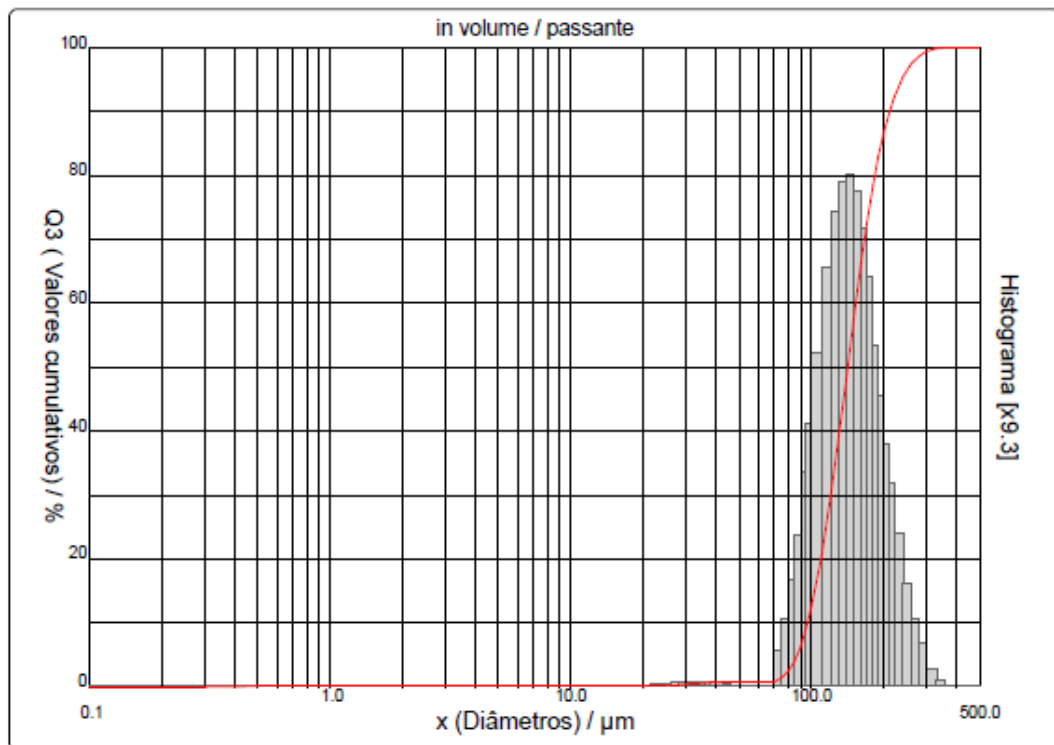
Faixa : 0.10  $\mu\text{m}$  - 500.00  $\mu\text{m}$  / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 2  
Produto : Ti6AL4V  
Cliente : Enterprises  
Comentários : Moído

Operador : Walter  
Empresa : MICRO SERVICE  
Localização : São Paulo  
Data : 30/01/2016 Hora : 10:28:26  
Índice med. : 6668  
Database name : CilasDB1

Pressão/Distribuição : 200 mb / [59][50]  
Obscuration/residual : 2 % / 11.69 %  
Diâmetro a 10% : 96.16  $\mu\text{m}$   
Diâmetro a 50% : 141.49  $\mu\text{m}$   
Diâmetro a 90% : 211.20  $\mu\text{m}$   
Diâmetro médio : 148.42  $\mu\text{m}$   
Fraunhofer  
Densidade/Fator  
Superfície específica

Medida./Limp. : 10s/15s/0  
SOP name : Ti6AL4V



Núm. de série : 368 | Ref : 2.r307.m0.88A1818/7.00/6668/m565.2.0.0.1Eh.10.0.0.Dh/Q-0.0.0.0/600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V.9.45/635



## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

### CILAS 1090 SECO

Faixa : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra : Amostra 2	Pressão/Distribuição : 200 mb / [59][50]
Produto : Ti6AL4V	Obscuration/residual : 2 % / 11.69 %
Cliente : Enterprises	Diâmetro a 10% : 96.16 µm
Comentários : Moído	Diâmetro a 50% : 141.49 µm
-----	Diâmetro a 90% : 211.20 µm
Operador : Walter	Diâmetro médio : 148.42 µm
Empresa : MICRO SERVICE	Fraunhofer
Localização : São Paulo	Densidade/Fator : -----
Data : 30/01/2016 Hora : 10:28:26	Superfície específica : -----
Índice med. : 6668	Medida./Limp. : 10s/15s/0
Database name : CilasDB1	SOP name : Ti6AL4V

Valores cumulados característicos in volume / passante

x	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
Q3	0.00	0.00	0.04	0.13	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
q3	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60
Q3	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	4.60	5.00
Q3	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	10.00
Q3	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00
Q3	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.17	0.18
q3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
x	21.50	23.00	24.50	26.00	28.00	30.00	32.00	34.00	36.00	38.00
Q3	0.19	0.22	0.26	0.30	0.36	0.43	0.49	0.55	0.61	0.66
q3	0.01	0.03	0.04	0.05	0.05	0.07	0.06	0.07	0.07	0.06
x	40.00	43.00	46.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	66.00	70.00
Q3	0.70	0.76	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
q3	0.05	0.06	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	110.0	120.0	130.0	140.0
Q3	1.41	2.50	4.13	6.30	9.20	12.59	20.56	29.72	39.26	48.64
q3	0.59	1.13	1.80	2.54	3.59	4.42	5.60	7.05	7.98	8.47
x	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	210.0	220.0	240.0	260.0
Q3	57.51	65.53	72.51	78.38	83.01	86.74	89.71	92.08	95.41	97.45
q3	8.61	8.32	7.71	6.88	5.73	4.87	4.08	3.41	2.56	1.71
x	280.0	300.0	330.0	360.0	400.0	430.0	460.0	470.0	490.0	500.0
Q3	98.69	99.43	99.84	99.98	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3	1.12	0.72	0.29	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution



CERTIFICADO DE ENSAIO CQ15-000272

Cliente: Enterprises Importação e Comércio de Produtos  
 Médicos e Hospitalares Ltda  
 Contato: Lucas Amorim  
 Endereço: Rua Tomazina, nº. 112, Portal da Serra  
 Cidade: Pinhais Estado: Paraná CEP: 83325-040  
 OS: 8614/10741-0  
 Data de recebimento da amostra: 24/08/2015  
 Período de realização: 24/08/2015 - 31/08/2015



Veja o escopo no site da ANVISA  
<http://s.anvisa.gov.br/vps/si/JSR>

### CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA EM AMOSTRA DE TITÂNIO

#### 1 – OBJETIVO

Determinação de constituintes metálicos em uma (01) amostra de titânio.

#### 2 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Foi recebida para análise no CCDM uma amostra de titânio cuja identificação está apresentada na Tabela 1.

*Tabela 1 – Identificação da amostra.*

Identificação do CCDM	Identificação do Cliente
MET150648	Titânio Ti6Al4V

#### 3 – MÉTODO

Os elementos ferro, alumínio e vanádio foram determinados em espectrômetro de emissão óptica por centelha, modelo SpectromaXx, da marca Spectra (IT CQ-388 rev.005). Carbono foi determinado por combustão direta, em equipamento LECO CS-844 (IT CQ-242 rev.015). Oxigênio e nitrogênio foram determinados por absorção de radiação no infravermelho e diferença de termo condutividade, respectivamente, em equipamento LECO ONH-836 (IT CQ-440 rev.000). Hidrogênio foi determinado igualmente no equipamento LECO ONH-836, por absorção de radiação de infravermelho (IT CQ-440 rev.000).

#### 4 – RESULTADOS

Os resultados obtidos estão expressos em porcentagem em massa na Tabela 2.

Página 1 de 2

**Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais**  
 Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 60 – CEP 13560-970 – São Carlos/SP  
 Fone (55) 16 3351-8800 – Fax (55) (16) 3351-8850  
 Site: [www.ccdm.ufscar.br](http://www.ccdm.ufscar.br) E-mail: [ccd@ccd.ufscar.br](mailto:ccd@ccd.ufscar.br)

*Tabela 2 – Resultados obtidos da análise química (% em massa).*

Elemento	MET150648
Fe	0,18
Al	6,35
V	4,07
C	0,02
O	0,15
N	0,003
H	0,003
Ti	Balanço

São Carlos, 31 de agosto de 2015.

**QUÍM. NATALIA MEINL SCHMIEDT SATTOLO, MSc.**  
Supervisora Técnica  
Email: natalia.sattolo@ccdm.ufscar.br

**Cláusulas de responsabilidade:**

- A amostragem relativa a este documento é de responsabilidade do cliente e estes resultados referem-se apenas às amostras ensaiadas (não extensivo a outras amostras);
- As amostras serão mantidas de acordo com o estabelecido no orçamento/contrato. Em caso de ensaios destrutivos serão mantidos somente os registros do serviço. Os registros deste serviço serão mantidos por 5 anos.
- A reprodução deste documento deve ser realizada na íntegra. O laboratório não é responsável em caso de interpretação ou uso indevido que se possa fazer deste documento. Reprodução de partes do documento requer aprovação por escrita do laboratório.

----- FIM DO DOCUMENTO -----

Página 2 de 2