

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Otávio Henrique de Andrade Disconzi

**AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS DE TI-NB PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

SANTA MARIA, RS

2021.

Otávio Henrique de Andrade Disconzi

**AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS TI-NB PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para a obtenção de grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**.

Orientador: Prof^a Dr^a. Natália de Freitas Daudt.

SANTA MARIA, RS
2021.

Otávio Henrique de Andrade Disconzi

**AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS TI-NB PARA
APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para a obtenção de grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**.

Aprovado em 21 de junho de 2021:

Natália de Freitas Daudt, Dr (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Inácio da Fontoura Limberger, Dr (UFSM)

Alexandre Aparecido Buenos, Dr (UFSM)

SANTA MARIA, RS.
2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial meu pai Elton Disconzi e minha mãe Eliane Maroneze de Andrade Disconzi, por todo o suporte e auxílio que recebi durante a graduação.

À minha orientadora, Prof. Natália de Freitas Daudt, agradeço pela confiança, apoio e pelos conhecimentos transmitidos.

À UFSM, por proporcionar um ensino superior público de excelente qualidade.

A todos os meus amigos, que contribuíram para meu crescimento pessoal.

Ao grupo GMAT, por possibilitar o meu desenvolvimento científico.

RESUMO

AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO DE LIGAS TI-NB PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

AUTOR: Otávio Henrique de Andrade Disconzi

ORIENTADORA: Natália de Freitas Daudt

Ligas de Titânio tem diversas aplicações, devido às suas propriedades mecânicas, como baixa densidade e elevada resistência específica. Destacam-se sobretudo na aplicação biomédica, por apresentar biocompatibilidade. A liga Ti-6Al-4V, é a mais utilizada comercialmente, entretanto estudos recentes tem associado o alumínio a doenças neurológicas, como o Alzheimer, e o vanádio a liberação de componentes tóxicos na corrente sanguínea. Logo, é de fundamental importância estudos nesta área que proponham uma liga alternativa. Neste contexto, o nióbio se apresenta como um potencial substituto, já que é um elemento não-alérgico, não-tóxico e que possui biocompatibilidade. Para tal, neste trabalho foram fabricados corpos-de-prova de duas composições de liga (Ti-22Nb e Ti-40Nb) por um processo de compactação a quente simulando fisicamente a moldagem de pós metálicos por injeção, combinada a uma rota alternativa de sinterização com proteção de sal fundido. Os corpos-de-prova foram avaliados quanto a porosidade, microestrutura, microdureza Vickers e resistência à compressão. A liga Ti-22Nb exibiu propriedades mecânicas superiores a Ti-40Nb. A temperatura de sinterização foi suficiente para promover a sinterização do titânio e a formação de fase β em ambas as ligas, contudo, devido a menor quantidade de nióbio, a densificação dos corpos-de-prova da liga Ti-22Nb foi maior. O processo de sinterização com proteção de sal fundido se mostrou eficiente, de modo a evitar a oxidação das amostras. Entretanto não houve a formação de uma estrutura homogênea nas amostras, o que está relacionado com tamanho de partícula relativamente grande do pó de nióbio. Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que a combinação de moldagem de pós metálicos por injeção e sinterização com proteção de sal fundido é uma abordagem viável para a produção de implantes biomédicos a base de Ti-Nb.

Palavras-chave: Ti-Nb. Implantes Biomédicos. Sinterização. Moldagem de Pós Metálicos por Injeção.

ABSTRACT

EVALUATION TI-NB ALLOYS SINTERIZATION FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

AUTHOR: Otávio Henrique de Andrade Disconzi

ADVISOR: Natália de Freitas Daudt

Titanium alloys have several applications, due her mechanical properties, like low density and high resistance specific. They stand out especially in biomedical application, for present biocompatibility. The alloy Ti-6Al-4V is the most used commercially, however recent studies have connected the aluminum to neurological diseases, like the Alzheimer, and the vanadium to release toxic component into the bloodstream. Therefore, studies in this area that propose an alternative alloy are of fundamental importance. In this context, niobium presents itself as a potential substitute, since it is a non-allergenic, non-toxic element and has biocompatibility. For this purpose, in this work, specimens of two alloy compositions (Ti-22Nb and Ti-40Nb) were manufactured by a hot compaction process that physically simulates the injection powder molding, combined with an alternative sintering route with molten salt protection. The specimens were evaluated for porosity, microstructure, Vickers microhardness and resistance to compression. The Ti-22Nb alloy exhibited mechanical properties superior to Ti-40Nb. The sintering temperature was sufficient to promote the sintering of titanium and the formation of β phase in both alloys, however, due to the lower amount of niobium, the densification of the specimens of the Ti-22Nb alloy was higher. The process of sintering with molten salt protection proved to be efficient, in order to avoid the oxidation of the samples. However, there was no formation of a homogeneous structure in the samples, which is related to the relatively large particle size of the niobium powder. The results obtained in this work suggest that the combination of injection molding of metal powders and sintering with molten salt protection is viable approach for the production of biomedical implants based on Ti-Nb .

Keywords: Ti-Nb. Biomedical Implants. Sinterization. Injection Molding of Metal Powders

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistência específica na seleção de material estrutural comparada às ligas de titânio e aluminadas.	19
Figura 2 - Estrutura cristalina do titânio: (a) Hexagonal Compacta e (b) Cúbica de Corpo Centrado.	20
Figura 3 - Efeito dos elementos de ligas no diagrama de fase das ligas de titânio: (a) elementos neutros, (b) elementos α -estabilizadores, (c) elementos β -estabilizadores.	21
Figura 4 - Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e na ductilidade do titânio.	22
Figura 5 - Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores.	23
Figura 6 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb.	28
Figura 7 - Curva tensão versus deformação específica de amostras Ti-35Nb com diferentes porosidades.	31
Figura 8 - Propriedades mecânicas: (a) dureza vickers para Ti-45Nb, Ti-50Nb, titânio puro, Ti-6Al-4V e INOX F-138, (b) módulo de elasticidade para Ti-45Nb, Ti-50Nb, titânio puro, Ti-6Al-4V e INOX F-138.	32
Figura 9 - Etapas da metalurgia do pó convencional.	34
Figura 10 - Processo de atomização para obtenção do pó de titânio.	35
Figura 11 - Moinho de bolas.	37
Figura 12 - Representação esquemática compactação uniaxial à frio.	38
Figura 13 - Esquematização processo de prensagem a quente.	39
Figura 14- Etapas da moldagem de pós metálicos por injeção.	41
Figura 15 - Etapas do processo de sinterização convencional.	44
Figura 16 - Ilustração dos estágios de sinterização: (a) peça inicial, (b) estágio inicial(formação de pescoços), (c) estágio intermediário e (d) estágio final.	45
Figura 17 - Esquematização do processo com sal: (a) encapsulação da amostra e preenchimento do cadinho com sal, (b) aquecimento, (c) resfriamento e (d) remoção das impurezas.	47
Figura 18 - Fluxograma dos processos experimentais para ligas Ti-Nb.	50
Figura 19 - Balança KERN 430-21.	52
Figura 20 - Equipamentos para prensagem a quente: (a) prensa hidráulica e (b) molde utilizado.	54

Figura 21 - Processo de extração química realizada em capela, com aquecedor.....	55
Figura 22 - Forno tubular SANCHIS.	56
Figura 23 - Rampa aquecimento forno.	56
Figura 24 - Exemplo image J.	58
Figura 25 - Equipamento de difração de raio-x.	59
Figura 26 - Microdurômetro vickers HMV-2.	60
Figura 27 – Máquina de ensaio de compressão.	62
Figura 28 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 150X, (b) Ti-22Nb aumento de 150X(EDS), (c) Ti-40Nb com aumento de 1000X,(d) Ti-40Nb com aumento de 1000X, (e) Ti-40Nb aumento de 150X e (f) Ti-40Nb aumento de 150X(EDS).....	65
Figura 29 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 50X e (b) Ti-40Nb aumento de 50X.	66
Figura 30 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 500X,(b)Ti-22Nb aumento de 500X(EDS), (c) Ti-40Nb aumento de 1500X e (d) Ti-40Nb aumento de 1500X(EDS). 67	67
Figura 31 - Difratoograma Liga Ti78-22Nb.	69
Figura 32 - Difratoograma Liga Ti-40Nb.	69
Figura 33 - Amostras após processo de sinterização.	70
Figura 34 - Curva tensão versus deformação específica Ti-22Nb.....	73
Figura 35 - Curva tensão versus deformação específica Ti-40Nb.....	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Amostras utilizadas para as análises.....	51
Quadro 2 - <i>Feedstock</i> Ti22-Nb.....	52
Quadro 3 - <i>Feedstock</i> Ti40-Nb.....	53
Quadro 4 – Características dos equipamentos.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das grades de titânio puro.	24
Tabela 2 - Ligas de titânio α comercialmente utilizadas.....	25
Tabela 3 - Comparação entre as propriedades das ligas α , $\alpha+\beta$, β	27
Tabela 4- Desempenho das ligas de Ti-Nb submetidas a compressão.	29
Tabela 5 - Composição dos feedstocks.	41
Tabela 6 - Especificação do pó de titânio.	48
Tabela 7 - Especificação do pó de nióbio.	48
Tabela 8 - Densidade dos ligantes.....	49
Tabela 9 - Características dos corpos de prova.....	63
Tabela 10 - Altura média dos corpos de prova.	63
Tabela 11 - Descrição em massa das amostras e dos pós.	68
Tabela 12 - Valores de porosidades das amostras sinterizadas.....	71
Tabela 13 - Microdureza vickers.	72
Tabela 14 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-Nb.....	75
Tabela 15 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-26 Nb e Ti-35Nb.....	75
Tabela 16 - Valores médios do osso humano.....	77
Tabela 17 -Estudos que avaliaram módulo de elasticidade do osso trabecular.	77

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIM	Moldagem de pós metálicos por injeção
MP	Metalurgia do Pó
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
UFSM	Universidade Federal de Santa Maria
CP	Corpos de Prova
HC	Hexagonal Compacta
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
TIG	Tungsten Inert Gas
GMat	Grupo de Tecnologia e Mecânica dos Materiais
ASM	American Society of Metals

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°	Graus
Al	Alumínio
g	Gramas
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
GPa	Gigapascal
kgf	Quilograma-Força
mm	Milímetros
mm/s	Milímetros por segundo
Mo	Molibdênio
MPa	Megapascal
N	Nitrogênio
Nb	Nióbio
Ti	Titânio
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
Pd	Paládio
s	Segundos
Si	Silício
Sn	Estanho
Ti ₂ C	Carboneto de Titânio
Torr	Unidade de Pressão Torr
V	Vanádio
Zr	Zircônio
α	Alpha
β	Beta
θ	Tetha
μm	Micrômetro
ω	Ômega
H	Hidrogênio
C	Carbono

Co	Cobalto
Cr	Cromo
HV	Microdureza Vickers
N	Newton
m ²	metro quadrado
W	Watts

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	LIGAS DE TITÂNIO	19
3.1.1	Elementos intersticiais	22
3.2	CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO.....	23
3.2.1	Ligas α e quase-α	23
3.2.2	Ligas $\alpha+\beta$	25
3.2.3	Ligas β e quase-β	26
3.3	LIGAS TI-NB	27
3.3.1	Aplicações	29
3.4	METALURGIA DO PÓ	32
3.4.1	Obtenção dos pós- metálicos	34
3.4.2	Compactação	37
3.4.3	Moldagem de pós metálicos por injeção	40
3.4.4	Sinterização	43
3.4.5.	Sinterização com proteção de sal fundido	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1.	MATERIAIS DE PARTIDA.....	48
4.2.	MÉTODOS	49
4.3.	PESAGEM DOS COMPONENTES E FABRICAÇÃO DO <i>FEEDSTOCK</i>	51
4.4.	PRENSAGEM A QUENTE	53
4.5.	EXTRAÇÃO QUÍMICA	54
4.6.	EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO.....	55
4.7.	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	57
4.8.	CARACTERIZAÇÃO	57

4.8.1	Porosidade.....	57
4.8.2	Análise estrutural: difração de raios-x	59
4.8.3	Análise microestrutural: microscopia eletrônica de varredura.....	59
4.8.4	Ensaio de microdureza	60
4.8.5	Ensaio de compressão.	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1	PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	63
5.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	64
5.2.1	Mev-eds	64
5.2.2	Difração de raio-x	68
5.3	POROSIDADE.....	70
5.4	MICRODUREZA VICKERS.....	72
5.5	ENSAIO DE COMPRESSÃO	73
6.	CONCLUSÕES	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

Logo após o término da segunda guerra mundial, na metade do século XX, iniciou-se o interesse pelo titânio, em virtude da combinação de propriedades físicas, químicas e mecânicas que o tornam adequado aos mais diversos setores, tais como: aeroespacial, biomédico, automotivo, marítimo e químico (GULERYUZ e CIMENOGLU, 2005). Entretanto, nesse período, devido aos elevados custos de produção, associados as complexidades dos processos de extração e fundição do minério, permitiram que a sua aplicação estivesse mais restrita na indústria aeroespacial, onde o custo agregado dos componentes é relativamente alto.

Ainda, no mesmo período, desenvolveram-se as primeiras ligas de titânio, utilizando diferentes metais. Com o decorrer do tempo diversas ligas de titânio emergiram, apresentando características específicas para uma determinada aplicação. Entre as ligas de titânio destaca-se a liga Ti-6Al-4V, que detém a parcela mais significativa do mercado das ligas de titânio, aproximadamente 50% nos Estados Unidos (MORITA *et al.*, 2005), devido à sua excelente combinação de resistência mecânica e resistência a corrosão associados a relativamente boa usinabilidade e conformabilidade. Todavia, a toxicidade do vanádio e a possível associação do alumínio com a doença de Alzheimer se tornaram uma preocupação para aplicações biomédicas (GOMES *et al.*, 2011), fazendo-se necessário o desenvolvimento de ligas isentas destes elementos. Nesse contexto, o nióbio mostra-se como um potencial substituto ao vanádio e o alumínio, visto que é um elemento não tóxico, não alergênico e que apresenta boa biocompatibilidade com o tecido humano (MARKHOFF *et al.*, 2017). E quando associado ao titânio é capaz de produzir um óxido na superfície dos implantes mais estequiométrico e com uma elevada resistência a corrosão (METIKOS-HUKOVIC, KWOKAI e PILJAC, 2003).

Além disso, o nióbio é um forte estabilizador da fase β nas ligas de titânio, auxiliando na diminuição do módulo de Young, enquanto aumenta a resistência mecânica (HON, WANG e PAN, 2003). Através do controle da quantidade de nióbio adicionado ao titânio é possível produzir ligas tanto do tipo $\alpha + \beta$ quanto β , com uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Com essa combinação de propriedades, as ligas de Ti-Nb são candidatas para diversas aplicações.

Dados fornecidos pelo Departamento Nacional de Produção Mineral mostraram que o Brasil é o maior produtor de nióbio, representando 98% de toda produção mundial em 2013. A partir do avanço tecnológico da exploração do nióbio brasileiro, a produção de ligas de Ti-Nb poderia ter seu custo reduzido (LOPES, 2008). Atualmente, o Brasil exporta nióbio apenas na forma de commodities, portanto, é de extrema importância para o país desenvolver estratégias para explorar o potencial das ligas Ti-Nb como um material de alta tecnologia para aplicações como implantes biomédicos, em células combustíveis e nas aeronaves.

O processamento do titânio e de suas ligas por fundição é complexo, visto que este possui elevada temperatura de fusão e alta reatividade com gases presentes na atmosfera. Além disso, outros processos como usinagem e conformação tornam-se difíceis, devido à baixa ductilidade do metal. Devido a isso, a metalurgia do pó (MP) mostra-se uma importante ferramenta na produção dessas ligas, através da utilização de pós-metálicos como materiais de partida, permitindo a fabricação de componentes com características físicas e estruturais excelentes.

A moldagem de pós metálicos por injeção (MIM) representa uma das técnicas mais difundidas da MP. Com a sua utilização, peças com geometria complexas são fabricadas próximas ou com ao formato do produto final, o que diminui consideravelmente o custo em matéria prima, juntamente com o tempo de produção.

Devido ao elevado potencial de aplicação, este trabalho se propõem a produzir corpos de prova (CP) de Ti-Nb por MIM, visto que através desta técnica é possível a fabricação de peças com geometria complexas e bom acabamento superficial. Além disso, como alternativa ao processo de sinterização convencional (a vácuo), a qual é a etapa que representa o maior custo no processamento por MP, foi proposta e investigada a sinterização com proteção de sal fundido.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades e microestrutura das ligas Ti-22Nb e Ti-40Nb produzidas por MIM, para tal os seguintes objetivos específicos foram propostos:

1. Produzir ligas de Ti-Nb, com composição de Ti-22Nb e Ti-40Nb, através de prensagem a quente de *feedstocks* MIM, visando a simulação física do processo de MIM.

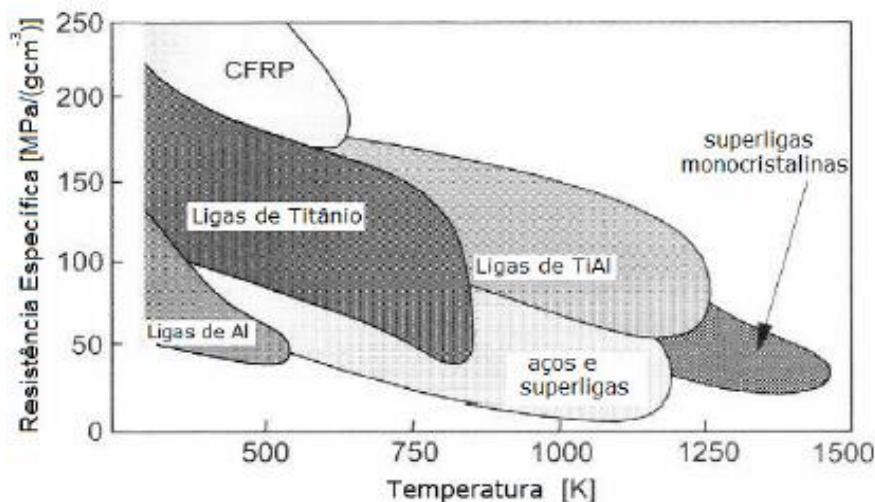
2. Realizar a sinterização com proteção de sal fundido, e avaliar o efeito protetivo, através da difração de raio-x e da espectroscopia por energia dispersiva.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LIGAS DE TITÂNIO

O titânio apresenta baixa densidade e excelente resistência mecânica, conferindo-lhe propriedades similares aos duralumínios (FERREIRA, 2013). A combinação destas propriedades, proporciona uma resistência específica elevada, superior a quase todos os outros materiais, conforme Figura 1. Vale ressaltar, ainda que, devido ao seu elevado ponto de fusão (1668 °C), é utilizado em aplicações que demandem altas temperaturas (200°C-315°C) (DE MELO, 2007), sem perder suas propriedades mecânicas. A capacidade de resistir a diversos meios corrosivos e a formação de ligas com efeito de memória de forma, são outras características importantes (PINTO, 2005).

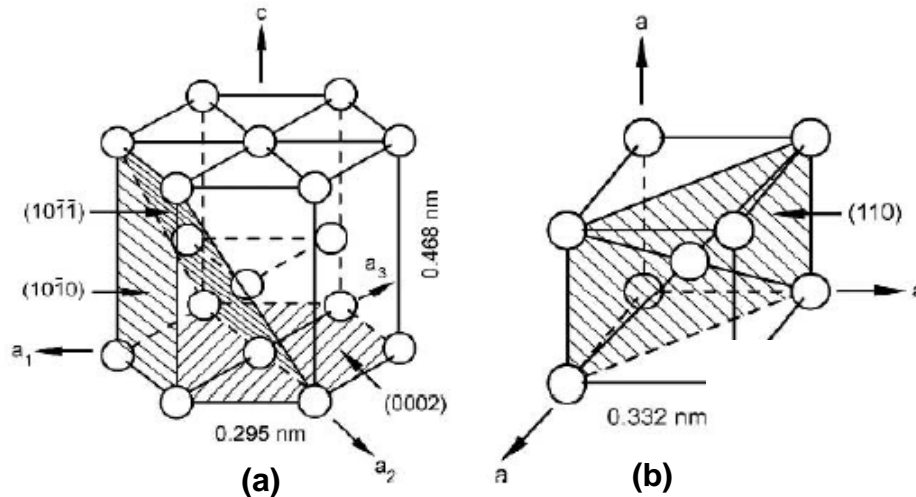
Figura 1 - Resistência específica na seleção de material estrutural comparada às ligas de titânio e aluminadas.



Fonte: PETERS *et al.*, 2003.

Além disso, o titânio é um elemento alotrópico, possuindo mais de uma estrutura cristalina (Figura 2). Em condições de temperatura ambiente, é composto pela fase α com estrutura hexagonal compacta (HC) que se transforma a 882 °C na fase β , cúbica de corpo centrado (CCC) (GEETHA *et al.*, 2009).

Figura 2 - Estrutura cristalina do titânio: (a) Hexagonal Compacta e (b) Cúbica de Corpo Centrado.

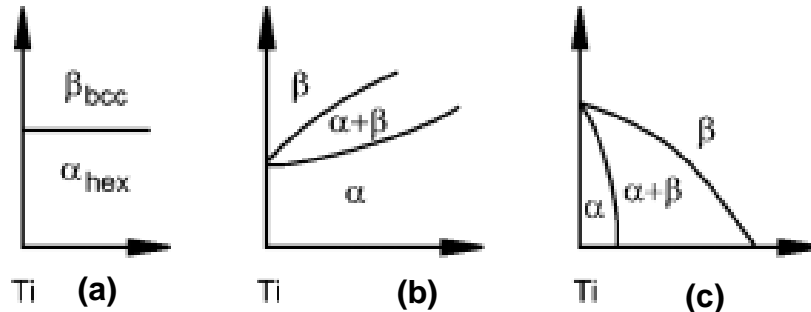


Fonte: LUTJERING e WILLIAMS, 2007.

As propriedades mecânicas das ligas de titânio como resistência a compressão, ductilidade, fadiga e fluência são dependentes da microestrutura final (SHA e MALINOV, 2009). Essa microestrutura pode ser modificada pelo emprego de tratamento térmicos ou pela adição de elementos de liga.

A adição dos elementos de liga modifica a temperatura de transição β . Elementos como alumínio, oxigênio, nitrogênio, carbono, gálio e germânio aumentam a temperatura de transição β e, portanto, são estabilizadores da fase α . Por outro lado, os elementos estabilizadores da fase β como molibdênio, nióbio, vanádio e tântalo agem diminuindo essa temperatura. Além destes, existem os elementos neutros como estanho e zircônio, que não influenciam na estabilização das fases α e β (FROES, 2015), logo não alteram a temperatura de transformação (PETERS *et al.*, 2003). A Figura 3 exemplifica o efeito da adição dos elementos de ligas.

Figura 3 - Efeito dos elementos de ligas no diagrama de fase das ligas de titânio: (a) elementos neutros, (b) elementos α -estabilizadores, (c) elementos β -estabilizadores.



Fonte: PETERS *et al.*, 2003.

Em uma liga, os efeitos da adição de elementos provocam mudanças nos parâmetros de rede que podem afetar as condições sob as quais transformações independentes da temperatura ocorrem (FERREIRA, 2013).

A adição de elementos de liga resulta na distorção localizada da rede cristalina do titânio, dificultando a movimentação dos átomos (FERREIRA, 2013). Ou seja, a difusão atômica torna-se mais lenta, visto que estes elementos inibem o movimento de planos atômicos, reduzindo assim as distâncias sobre as quais as regiões atômicas poderiam cooperar, acarretando na diminuição da velocidade de transformação de fases (PINTO, 2005). A transformação de fases depende da nucleação e do crescimento dos grãos que por sua vez depende do grau de superresfriamento (ou superaquecimento) e da taxa de difusão. Quando a difusão é suprimida, fases meta estáveis podem ser formadas, como o caso da fase martensítica α' e α'' nas ligas de titânio

A realização de tratamentos térmicos, baseia-se na nucleação e crescimento da fase α a partir da fase β ao realizar-se o resfriamento do material. Conforme Pinto (2005), fases metaestáveis e intermetálicas podem ser formadas, dependendo das taxas de resfriamento, da temperatura de trabalho e da microestrutura inicial. A transformação martensítica ocorre com a utilização de taxas de resfriamento altas, através de um mecanismo adifusional. Duas estruturas distintas de martensita podem ser formadas: α' (HC) e α'' (ortorrômbica) (DONACHIE, 1988).

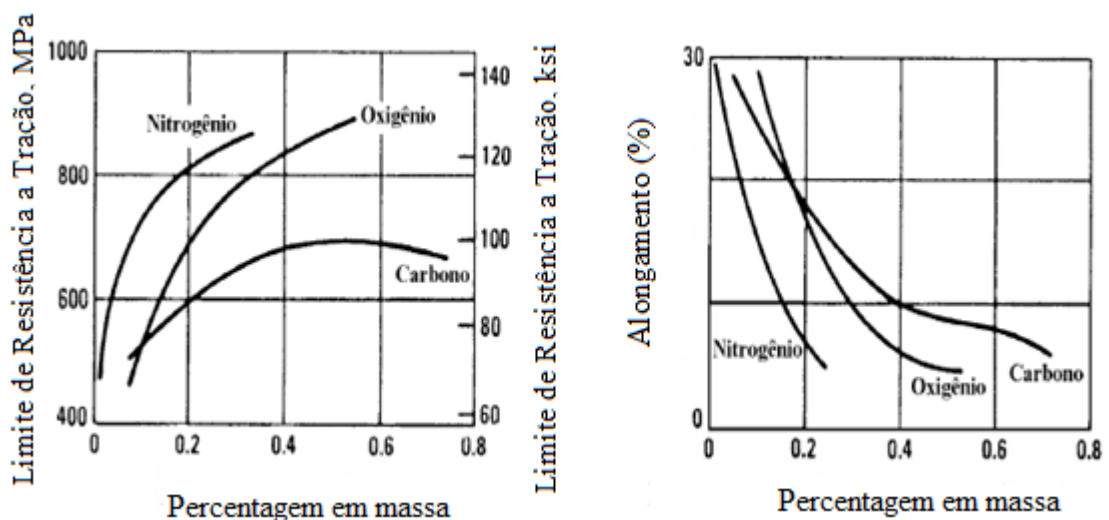
Além das fases α e β , a fase ω pode ser formada em ligas de titânio. Esta fase apresenta estrutura hexagonal e decorre do aquecimento acima da temperatura β -

transus, seguido de resfriamento rápido. Além disso, pode ocorrer também na forma de precipitado, a partir da decomposição da fase β durante o recozimento em temperaturas intermediárias, bem como por mecanismo de deformação nas ligas β metaestáveis, sendo nesta uma estrutura intermediária da transformação de β na martensita α' (OLIVEIRA, 2007).

3.1.1 Elementos intersticiais

Nitrogênio, oxigênio, carbono são elementos formadores de soluções sólidas intersticiais, possuindo grande afinidade com o titânio (SANTOS, 2006). Estes alteram significativamente as propriedades físicas do titânio, a resistência mecânica tende a aumentar com a presença destes, ao passo que a ductilidade diminuiu (Figura 4). O oxigênio destaca-se dentre os elementos intersticiais, visto que é o elemento que exerce maior influência sobre as propriedades, tornando o controle de sua quantidade fundamental para o desempenho da liga (DONACHIE, 1988).

Figura 4 - Efeito do teor de elementos intersticiais na resistência mecânica e na ductilidade do titânio.



Fonte: Adaptado de ASM, 1993.

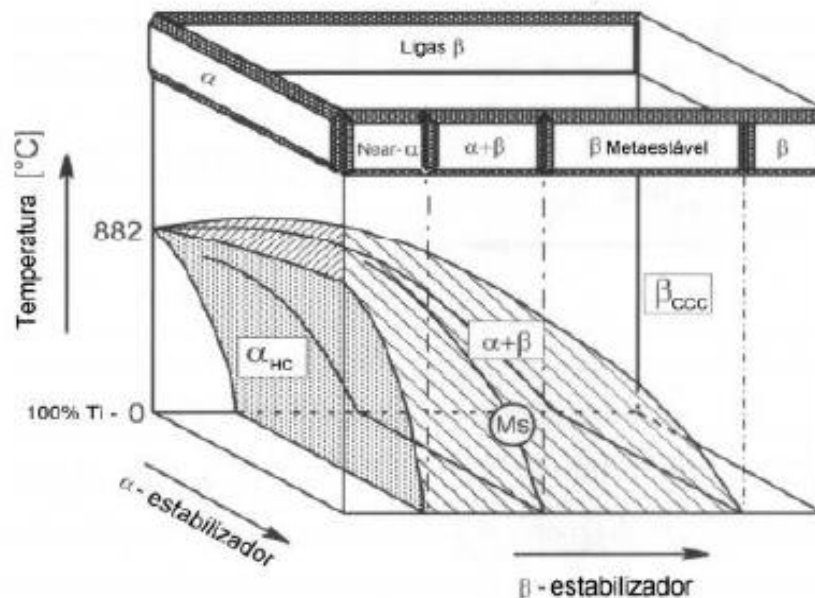
O hidrogênio, devido ao seu raio atômico pequeno, apresenta elevada difusibilidade na estrutura do titânio. Em pequenas quantidades não influencia sobre as

propriedades mecânicas. Entretanto em maiores quantidades, pode ocorrer a formação do hidreto de titânio, composto extremamente frágil, provocando redução na ductilidade.

3.2 CLASSIFICAÇÃO DAS LIGAS DE TITÂNIO

Baseando-se na quantidade de fase α e β presente, as ligas de titânio são classificadas em três grupos distintos (DONACHIE, 1988): α e quase- α , $\alpha+\beta$, β e quase- β . A Figura 5 tridimensional mostra essa classificação.

Figura 5 - Diagrama de equilíbrio com elementos α e β estabilizadores.



Fonte: PETERS *et al.*, 2003.

3.2.1 Ligas α e quase- α

As ligas α são constituídas pelo titânio comercialmente puro, em diversos graus de pureza (Tabela 1), e por ligas contendo elementos α estabilizadores, apresentando à temperatura ambiente, estrutura HC (SANTOS, 2006). Estas ligas possuem temperatura β -transus superior a 800 °C, não sendo possíveis de endurecer por transformação martensítica. Desta maneira, a alteração de suas propriedades mecânicas é possível através da mudança da quantidade de elementos α

estabilizadores, que promovem o endurecimento por solução sólida (SHACKELFORD, 1990) e pela precipitação de compostos intermetálicos.

Tabela 1 - Composição química das grades de titânio puro.

Elemento	Grau 1(%)	Grau 2(%)	Grau 3(%)	Grau 4(%)
N	0,03	0,03	0,05	0,05
H	0,10	0,10	0,10	0,10
C	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50
O	0,18	0,25	0,35	0,40
Ti	99,475	99,355	99,185	98,935

Fonte: Adaptado de ASTM, 2013.

As ligas quase- α contém em sua composição de 1% a 2% de elementos β -estabilizadores, apresentando à temperatura ambiente entre 5% a 10 % de fase β (GEETHA *et al.*, 2009).

Com relação as propriedades mecânicas, as ligas α e quase- α possuem resistência mecânica e tenacidade à fratura satisfatórios, resistência à fluência (mantem as propriedades mecânicas até temperaturas de 600 °C) e à corrosão excelente. Vale ressaltar, que as propriedades das ligas α se mantêm em temperaturas baixas, tornando-a adequada para aplicações criogênicas (DONACHIE, 1988). Outras características importantes são a baixa ductilidade, com forte tendência à formação de trincas internas e na superfície do metal (LAHEURT, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005), a baixa forjabilidade e a excelente soldabilidade, em virtude da sua invariabilidade microestrutural (LONG e RACK, 1998). A Tabela 2 abaixo, descreve algumas ligas de titânio α .

Tabela 2 - Ligas de titânio α comercialmente utilizadas.

Nome	Composição da Liga (%)	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Referências
Grau 1	CP-Ti(0,2Fe-0,18O)	170-310	>240	PETERS <i>et al.</i> , 2003.
Grau 2	CP-Ti(0.3Fe-0.25O)	280	340	GOSPODINOV, FERDINANDOV e DIMITROV, 2016.
Grau 3	CP-Ti(0.3Fe-0.35O)	380	450	GOSPODINOV, FERDINANDOV e DIMITROV, 2016.
Grau 4	CP-Ti(0.5Fe-0,4O)	480-655	>550	PETERS <i>et al.</i> , 2003.
Grau 7	Ti-0,2Pd	280	340	GOSPODINOV, FERDINANDOV e DIMITROV, 2016..
Ti-5-2.5	Ti-5Al-2.5Sn	827	861	PETERS <i>et al.</i> , 2003.
Ti-8-1-1	Ti-8Al-1Mo-1V	830	930	GOSPODINOV, FERDINANDOV e DIMITROV, 2016.

Fonte: AUTOR, 2021.

3.2.2 Ligas $\alpha+\beta$

Ligas que apresentam um ou mais elementos α -estabilizadores adicionados a um ou mais elementos β -estabilizadores, são denominadas de ligas $\alpha+\beta$ (COLLINGS, 1983). Nessas ligas, as fases α (HC) e β (CCC) existem simultaneamente à temperatura ambiente, com quantidade, em volume, entre 10% e 50% de fase β (DONACHIE, 1988). Devido à combinação de fases, essas ligas são as mais versáteis dentre as ligas de titânio.

A microestrutura das ligas que são compostas por níquel, vanádio, ferro, molibdênio, cromo e tântalo pode ser modificada por tratamentos termomecânicos (RHODES, 1986), uma vez que estas possuem temperaturas de transformação alotrópicas mais baixas, permitindo a retenção da fase β .

Geralmente, ligas $\alpha+\beta$ apresentam boas características de conformabilidade e usinabilidade, boa resistência à corrosão e elevada resistência mecânica, em virtude da combinação das duas fases. Dentre as ligas $\alpha+\beta$, a liga Ti-6Al-4V é a mais utilizada (50% da produção mundial de titânio) (PETERS *et al.*, 2003), em situações onde a resistência mecânica e a estabilidade em altas temperaturas são fundamentais. Outras ligas, como Ti-4,5Al-3Mo-1V e Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si, também são bastante empregadas.

3.2.3 Ligas β e quase- β

Ligas que contém elevada concentração de β -estabilizadores, apresentando somente a fase β à temperatura ambiente, são classificadas como ligas β . Dentre os principais elementos betagênicos empregados, destacam-se: vanádio, nióbio, tântalo e molibdênio. A aplicação de diferentes tratamentos térmicos nessas ligas, permitem importantes alterações na microestrutura e nas propriedades mecânicas (LAHEURT, EBERHARDT e PHILIPPE, 2005).

Por outro lado, as ligas quase- β possuem elementos β -estabilizadores em quantidades necessárias para que as linhas de transformação martensítica passem abaixo da temperatura ambiente e para que a temperatura β -transus fique bem abaixo da temperatura de transformação alotrópica do titânio. Além disso, nestas ligas, pequenas concentrações de elementos estabilizadores da fase α podem ser adicionados, de modo a possibilitar o trabalho dessas dentro do campo β (DUVAZEIM, 2013).

As ligas β e quase- β possuem elevada resistência mecânica, alta conformabilidade e ótima resposta ao tratamento térmico de têmpera (DUVAZEIM, 2013). Além disso, a combinação do baixo módulo de elasticidade com boa resistência a corrosão, permite a produção de ligas destinadas a implantes biomédicos com propriedades otimizadas (ASSIS, 2006).

As ligas Ti-3Al-13V-11Cr e Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III) são as ligas de fase β mais empregadas. Quando tratadas termicamente, essas ligas apresentam elevada resistência mecânica, em torno de 1400 MPa (PETERS *et al.*, 2003).

A Tabela 3, compara as ligas α , $\alpha+\beta$, β , considerando importantes propriedades mecânicas.

Tabela 3 - Comparação entre as propriedades das ligas α , $\alpha+\beta$, β

Propriedades	LIGAS		
	α	$\alpha + \beta$	β
Densidade	+	+	-
Limite de Escoamento	170-830 MPa	480-1100 MPa	800-1200MPa
Resistência a Tração	240-1000MPa	620- 1170MPa	900-1400MPa
Resistência à Fratura	+	-/+	+/-
Resistência à Fluência	+	+/-	-
Resistência à corrosão	++	+	+/-
Resistência à oxidação	++	+/-	-
Soldabilidade	+	+/-	-
Conformabilidade à frio	-	-	-/+

Fonte: Adaptado de PETERS *et al.*, 2003 e GOSPODINOV, FERDINANDOV e DIMITROV, 2016.

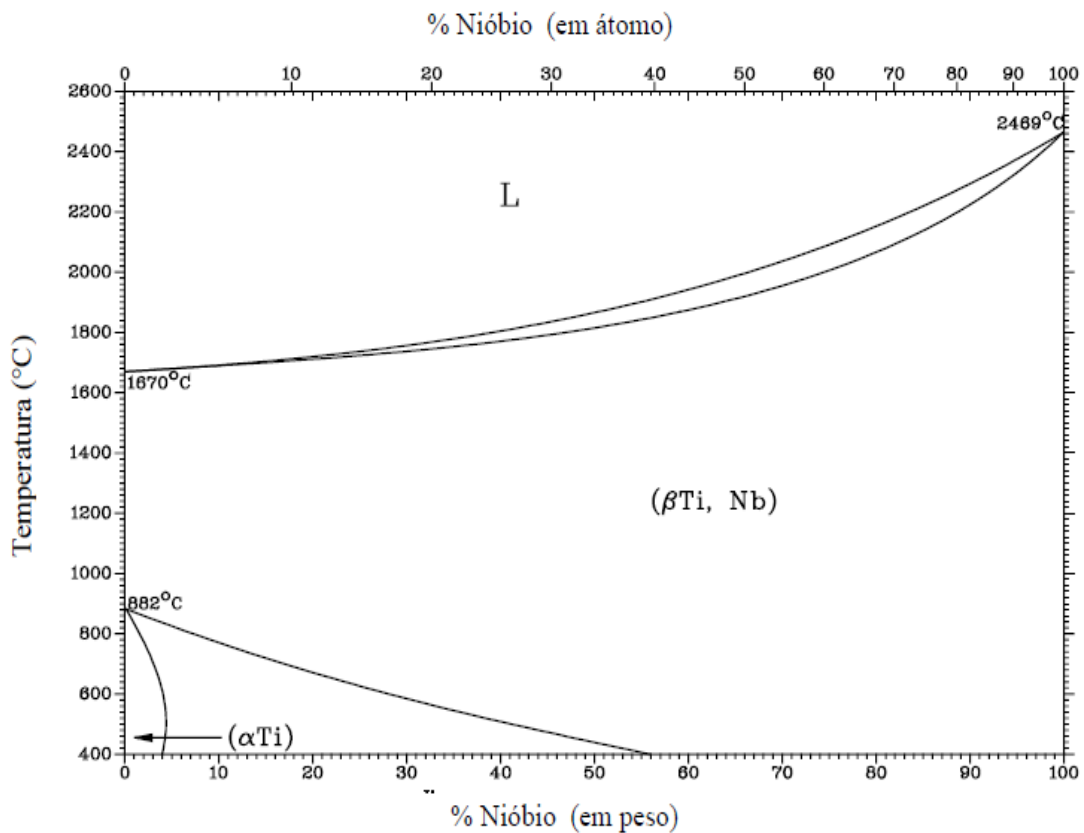
3.3 LIGAS TI-NB

O nióbio é um metal que possui elevado ponto de fusão (2468 °C), pertencendo ao grupo de metais conhecidos como refratários. Este elemento se destaca por apresentar características de supercondutividade a temperaturas inferiores a 264 °C, baixa resistência à oxidação e elevada resistência ao ataque químico por ácidos e metais líquidos (LUZ, MUFARREJ e SILVA, 2010). Além disso, quando adicionado as ligas de titânio se mostra um elemento de liga do tipo beta estabilizador muito eficiente.

Na Figura 6 está representado o diagrama de fase em equilíbrio de Ti-Nb. Este é classificado como do tipo isomorfo, não possuindo transformações congruentes ou

reações invariantes (CALLISTER, 2002). Nota-se que conforme o aumento da concentração de nióbio presente, ocorre uma redução na temperatura β -transus, para temperaturas abaixo de 882 °C. Entretanto, de acordo com o aumento da quantidade de nióbio, é necessário também aumentar a temperatura para a realização da sinterização, devido ao elevado ponto de fusão desse elemento.

Figura 6 - Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb.



Fonte: ASM, 1996.

Com relação as propriedades mecânicas do sistema Ti-Nb, Hon, Wang e Pan, (2003), relatam em seu estudo baseado em ligas fabricadas por soldagem TIG com teores de nióbio variando de 14% a 40%, que o módulo de elasticidade decresce para teores entre 14% a 26% de nióbio e logo após aumenta, atingindo o máximo com 34% de nióbio, diminuindo novamente para teores acima destes. Por outro lado, o acréscimo de resistência mecânica para teores entre 14% a 26% é muito baixo. Entretanto, ao aumentar o teor até 34%, constata-se um aumento considerável de resistência e acima desse, uma redução drástica.

3.3.1 Aplicações

O titânio e suas ligas são largamente utilizadas em implantes biomédicos em virtude das suas melhores propriedades como resistência mecânica, módulo de elasticidade mais próximo ao osso humano, menor densidade e maior resistência à corrosão, quando comparado a outros materiais utilizados em implantes biomédicos, como os aços inoxidáveis e as ligas de Co-Cr (TADDEI *et al.*, 2004).

Dentre estas ligas, a liga Ti-6Al-4V é a mais usada como biomaterial. Entretanto, ela possui módulo de elasticidade (110 GPa) bem maior que o módulo de elasticidade do osso humano (10-30 GPa), devido a isso, problemas podem surgir, como: perda óssea, soltura de material e falha prematura do implante (ZHU *et al.*, 2008). Além disso, pesquisas recentes mostraram que devido a degradação do vanádio, compostos tóxicos são liberados no corpo, e que o acúmulo de alumínio no organismo está relacionado com o surgimento de doenças neurológicas, como o Alzheimer.

Nesse contexto, Xu *et al.*, (2009), realizaram testes com ligas de Ti-Nb com teores de 5%,10%,15% e 20% (em massa) de nióbio, utilizando o processo de fundição em forno a vácuo. As ligas apresentaram elevada resistência mecânica e aumento de dureza conforme a elevação da concentração de nióbio. Por outro lado, o módulo de elasticidade e a taxa de compressão diminuíram com o aumento da concentração, conforme Tabela 4.

Tabela 4- Desempenho das ligas de Ti-Nb submetidas a compressão.

Liga	Dureza Vickers (HV)	Resistência Mecânica (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Taxa de Compressão (%)
Ti-5Nb	319	1442	26,7	24,9
Ti-10Nb	333	1423	26,0	18,3
Ti-15Nb	335	1401	24,5	12,3
Ti-20Nb	341	1522	23.3	14,7

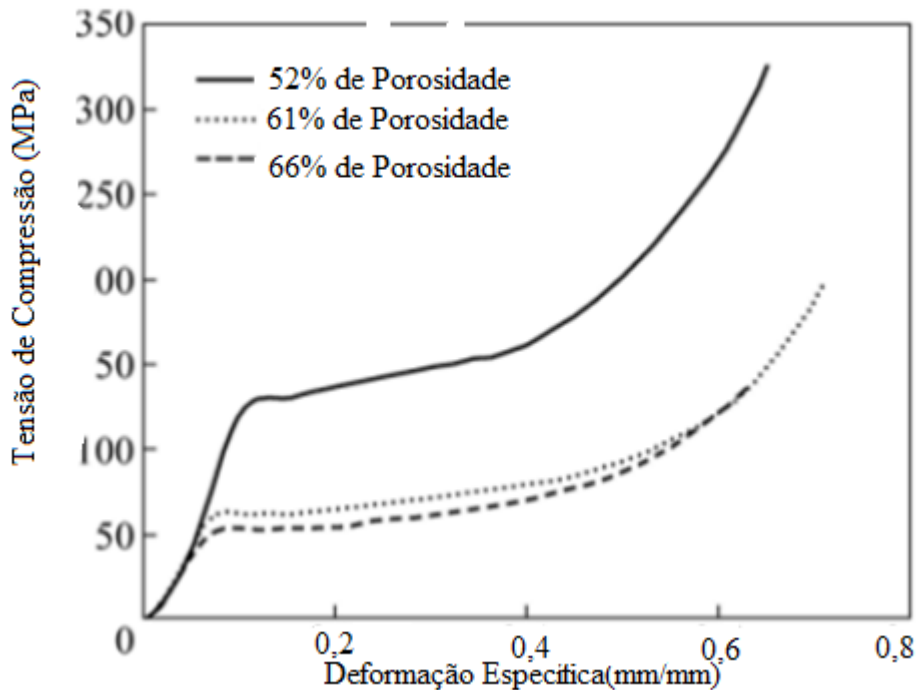
Fonte: XU *et al.*, 2009.

Zao *et al.*, (2013), produziram ligas de Ti-Nb através de MIM, com teores de nióbio variando entre 10% e 22%. Concluíram que com o aumento da concentração de nióbio, nesta faixa, reduzia-se o módulo de elasticidade, todavia aumentava-se a resistência mecânica.

Xiong, Hodgson e Wen (2010), em seu estudo com ligas Ti-Nb, verificaram que essas ligas apresentaram menor citotoxicidade, quando comparado ao titânio e as ligas de titânio e níquel. Além disso, exibiram melhores efeitos anticorrosivos, de modo que, são um promissor biomaterial.

A porosidade desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas das ligas Ti-Nb. Com a adição de porosidade, é possível ajustar o módulo de elasticidade, tornando-o mais próximo com o do osso humano, diminuindo assim a perda óssea e auxiliando no crescimento ósseo para dentro do implante (TUNCER *et al.*, 2014). Entretanto, os poros são pontos importantes para nucleação de trincas, que podem resultar em falha por fadiga, diminuindo a vida do material. Além disso, o aumento da porosidade, ocasiona redução na resistência mecânica das ligas Ti-Nb (Figura 7).

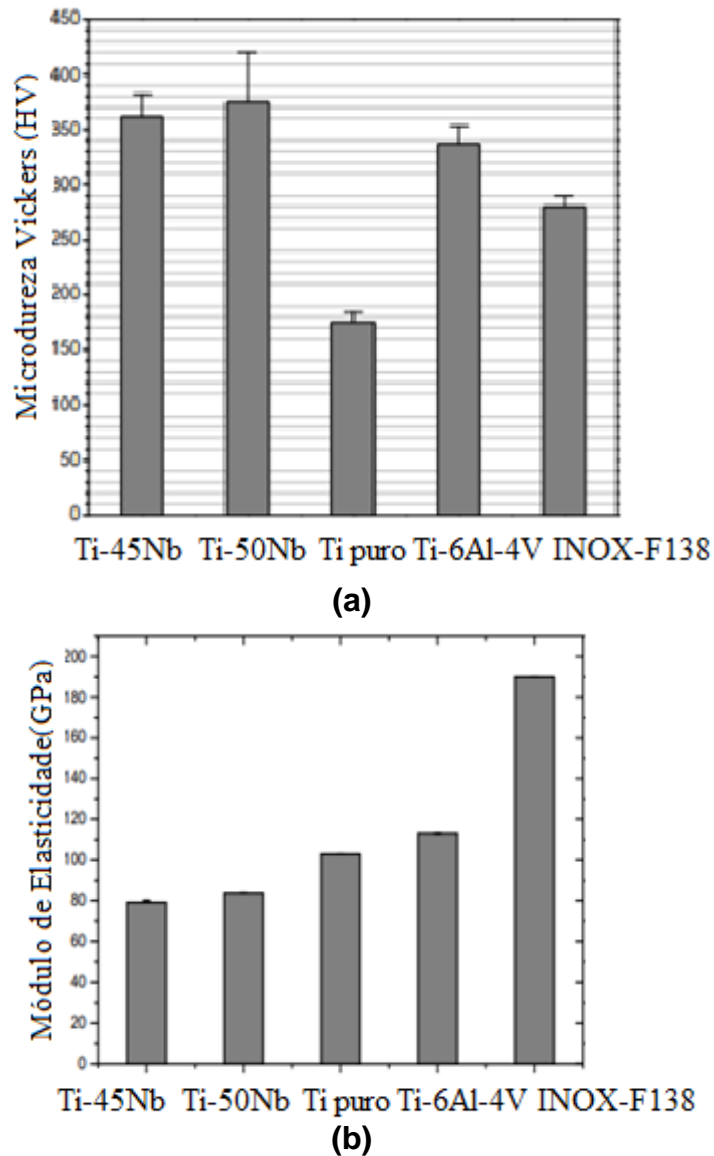
Figura 7 - Curva tensão versus deformação específica de amostras Ti-35Nb com diferentes porosidades.



Fonte: Adaptado de CASAGRANDE *et al.*, 2010.

Outra possível aplicação das ligas Ti-Nb, é no setor aeroespacial. Martins, Silva e Nunes (2010), produziram ligas de Ti-Nb utilizando duas composições: Ti-45Nb e Ti-50Nb, através da MP. Verificaram que as propriedades mecânicas destas ligas, como dureza e módulo de elasticidade são adequadas para a área aeroespacial, através da comparação com as de outras ligas, como a Ti-6Al-4V e INOX F-138, conforme Figura 8. Vale ressaltar, que o módulo de elasticidade das ligas de Ti-Nb é aproximadamente 1,4 vezes menor que o da liga Ti-6AL-4V, e como há inúmeras aplicações no ramo aeroespacial que necessitam de materiais metálicos flexíveis, estas são candidatas.

Figura 8 - Propriedades mecânicas: (a) dureza vickers para Ti-45Nb, Ti-50Nb, titânio puro, Ti-6Al-4V e INOX F-138, (b) módulo de elasticidade para Ti-45Nb, Ti-50Nb, titânio puro, Ti-6Al-4V e INOX F-138.



Fonte: Adaptado de MARTINS, SILVA e NUNES, 2010.

3.4 METALURGIA DO PÓ

Pesquisas arqueológicas mostram que o homem já produzia armas, a partir de aglomerados de ferro, há cerca de 6000 a.C. Entretanto, no século XVIII é que foram dados os primeiros passos para o desenvolvimento da MP como é conhecida atualmente. O ano de 1829 é um marco para este processo, visto que se inicia o

processo de fabricação de platina maleável, material que outrora não era processado por fundição normal, devido ao seu elevado ponto de fusão (MORO e AURAS, 2007).

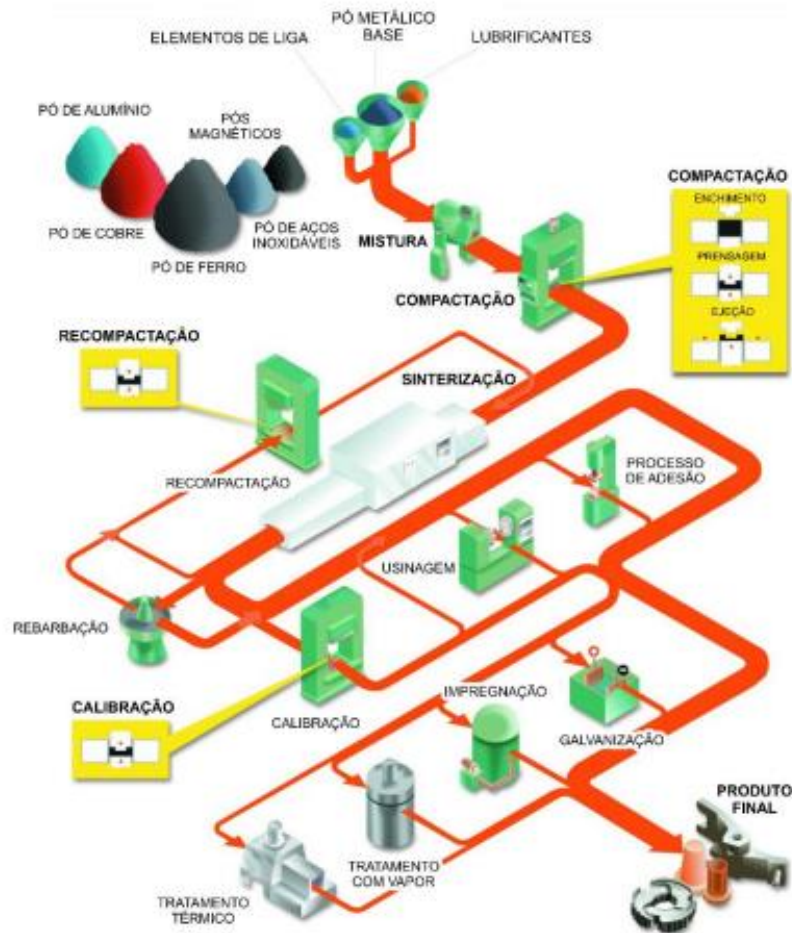
Ainda no século XX, desenvolveram processos para obtenção de peças de tungstênio e molibdênio via MP. Hoje são inúmeras as aplicações industriais de peças produzidas por este processo. Onde for preciso produzir grande quantidade de peças, de formas complexas ou com material base de elevado ponto de fusão, sempre haverá espaço para a MP (MORO e AURAS, 2007).

A MP é classificada como um processo metalúrgico, que permite a obtenção de peças metálicas, a partir de pós metálicos, mediante o emprego de calor e pressão. A característica específica do processo é que a temperatura de processamento fica abaixo da temperatura de fusão do principal constituinte da liga.

Quando comparada aos processos metalúrgicos convencionais, a MP diferencia-se por apresentar as seguintes características: utilização de pós metálicos como matéria-prima, ausência ou presença parcial da fase líquida, produção de peças com formato final ou próximo dele, produção de componentes com características físicas e estruturais que podem ser superiores às de outros processos e a obtenção de peças em grandes séries (CHIAVERINI, 1992).

Os processos da MP podem ser divididos em três etapas, conforme Figura 9. Na primeira etapa os pós são preparados (mistura dos pós), visando garantir a uniformização do tamanho de partícula. Na segunda etapa, ocorre a compactação, formando uma peça com formato final ou semelhante à peça a ser fabricada, conhecido como compactado verde. Ao final, realiza-se a sinterização, processo onde a peça é aquecida à altas temperaturas, conferindo-lhe propriedades físicas e químicas. Se necessário, a peça passa por processos complementares para melhorar tolerâncias (calibragem) ou propriedades (tratamentos térmicos).

Figura 9 - Etapas da metalurgia do pó convencional.



Fonte: DA SILVA et al., 2018.

3.4.1 Obtenção dos pós- metálicos

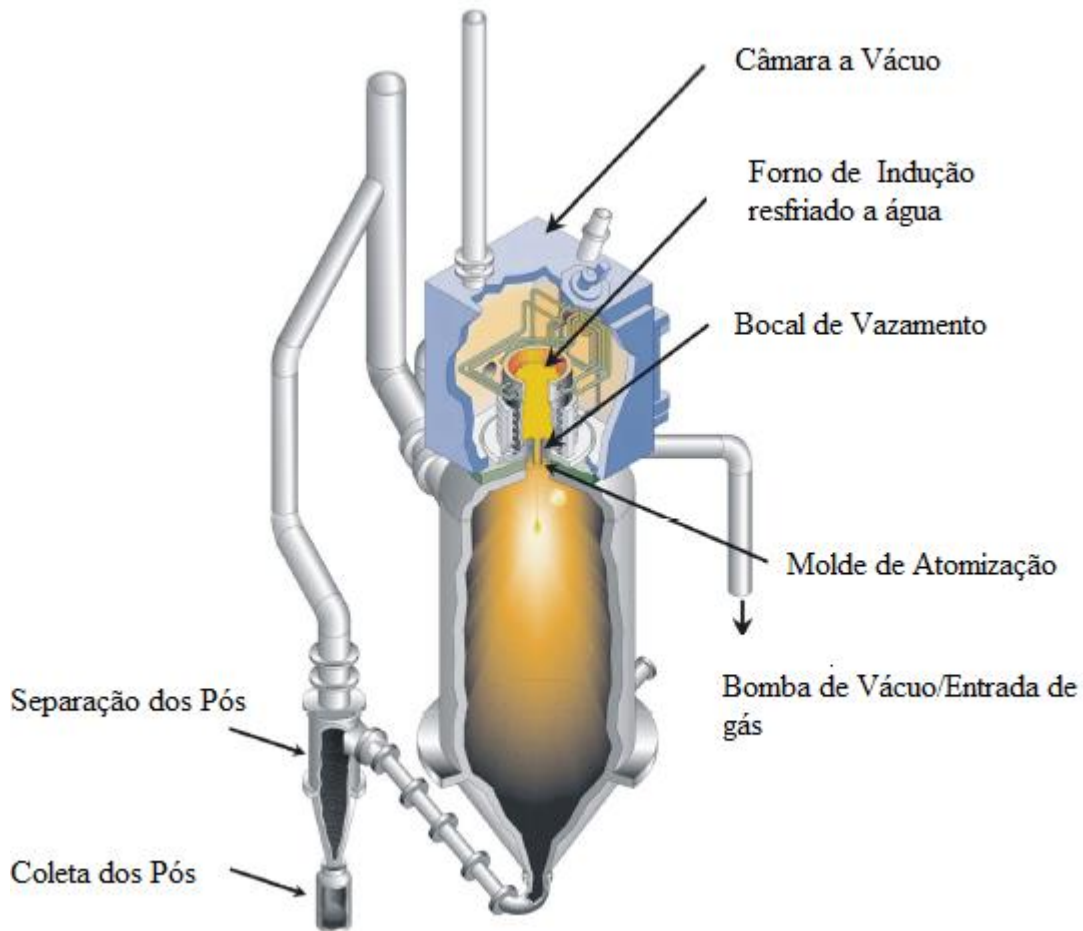
A uniformidade dos pós-metálicos constitui-se de um fator básico para a MP, desta maneira, o rigoroso processamento e controle é imprescindível. De acordo com Moro e Auras (2007), os principais métodos de fabricação, são: processo de redução química, atomização de metais fundidos, *cold-stream*, deposição eletrolítica e métodos mecânicos.

O processo de redução química é aplicado em óxidos metálicos, e consiste em submetê-los à uma atmosfera composta por agentes redutores em estado gasoso ou sólido. Dentre os agentes redutores, os mais empregados são o carbono e o hidrogênio.

Cabe ressaltar, que a redução com o carbono só é possível com elementos metálicos que não formem carbonetos muito estáveis (CASAGRANDE, 2011). A redução com o carbono é largamente utilizada para a obtenção do ferro metálico, no processo conhecido como Höganäs (CHIAVERINI, 1992).

Na atomização (Figura 10), o metal fundido é vazado através de um pequeno orifício, formando um filete que é atacado por jatos de ar, gás (nitrogênio e argônio) ou água. A ação destes jatos provoca a pulverização imediata e o resfriamento natural, causando a solidificação do metal. Logo após, o pó é colocado dentro de uma câmara, através de um sistema de sucção. A atomização a gás é um método bastante utilizado para produção de pó de titânio com alta pureza e partículas esféricas. As características dos pós obtidos pelo processo de atomização a gás fazem com eles sejam adequados para os processos de MIM e manufatura aditiva.

Figura 10 - Processo de atomização para obtenção do pó de titânio.

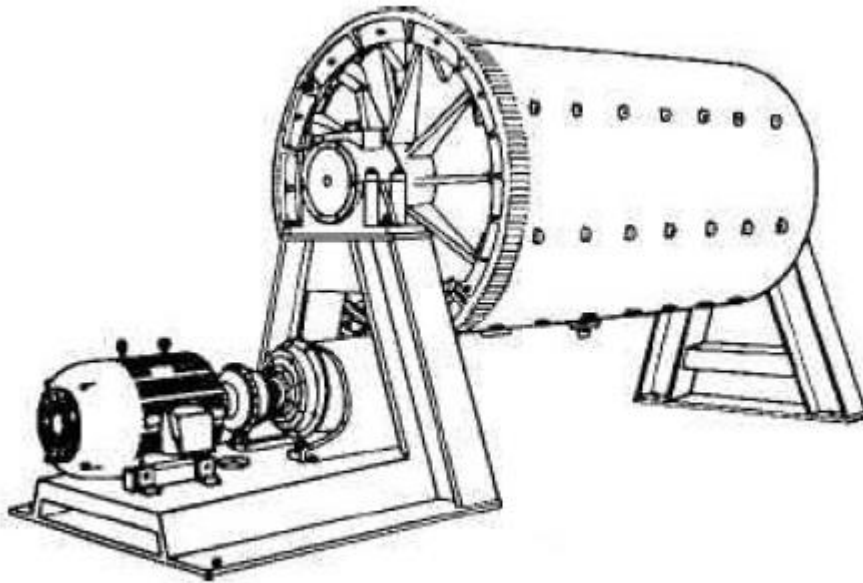


O método *cold-stream* utiliza a fragilidade dos metais em temperaturas baixas como mecanismo base para a sua transformação em pó. Inicialmente, o pó ainda grosseiro é carregado por um fluxo de gás à alta pressão, através de um tubo, até uma câmara grande, mantida sob vácuo. Ao chegar a câmara, o gás sofre expansão, diminuindo drasticamente sua temperatura. O pó em alta velocidade, colide com um alvo no interior de câmara, e devido a fragilidade provocada pela baixa temperatura, parte-se em partículas menores. Posteriormente, o pó com tamanho adequado é separado da fração gasosa, a qual é reconduzida para o processo novamente (MORO e AURAS, 2007).

A deposição eletrolítica permite a obtenção de pós com elevada pureza, excelente característica para a compactação e estrutura dendrítica. O material de partida é uma solução aquosa do metal que se quer obter o pó. Devido a passagem de corrente do ânodo para o cátodo, ocorre a decomposição desta solução, e com isto íons metálicos são depositados sobre o cátodo. Após o recolhimento do tanque de eletrólise, a massa de pó em forma de lama é secada e classificada por peneiramento (MORO e AURAS, 2007).

O último processo de fabricação listado nesta seção, são os conhecidos como métodos mecânicos. Seu uso é indicado para materiais frágeis ou para metais que apresentaram alguma fragilização anterior. Para conseguir reduzir o tamanho de partícula, os equipamentos (moinhos e martelos) irão empregar forças trativas, compressivas, cisalhantes e até de impacto (MORO e AURAS, 2007). Um típico moinho de bolas está representado na Figura 11.

Figura 11 - Moinho de bolas.



Fonte: Adaptado de MORO E AURAS, 2007.

O processo de hidrogenação-desidrogenação mostra-se como uma alternativa interessante na produção de pó de titânio, visto que utiliza como materiais de partida: cavacos ou retalhos de operações de usinagem, estampagem e fundição, diminuindo assim consideravelmente os custos finais do produto (GALIO, 2004). O mecanismo responsável pela obtenção do pó consiste na fragilização do material devido a ação do hidrogênio, ocasionando a formação de hidretos de titânio frágeis, que são fragmentados em pedaços menores com a utilização de moinhos de energia (GALIO, 2004). Posteriormente, o pó é desidratado sob vácuo (10^{-5} Torr) a uma temperatura de 500 °C (SCHWANKE, 2000).

3.4.2 Compactação

A compactação é a primeira etapa de consolidação da peça, na qual o pó é submetido à esforços de compressão, devido aos deslocamentos simultâneos dos punções superior e inferior (MORO e AURAS, 2007). Conferir as dimensões finais, ou aproximadamente finais à peça, bem como garantir a resistência mecânica necessária para o manuseio posterior, são os principais objetivos desta etapa (CHIAVERINI, 1992).

Em suma, é possível dividir o comportamento dos pós quando submetidos à compressão, em três estágios diferentes (CHIAVERINI, 1992):

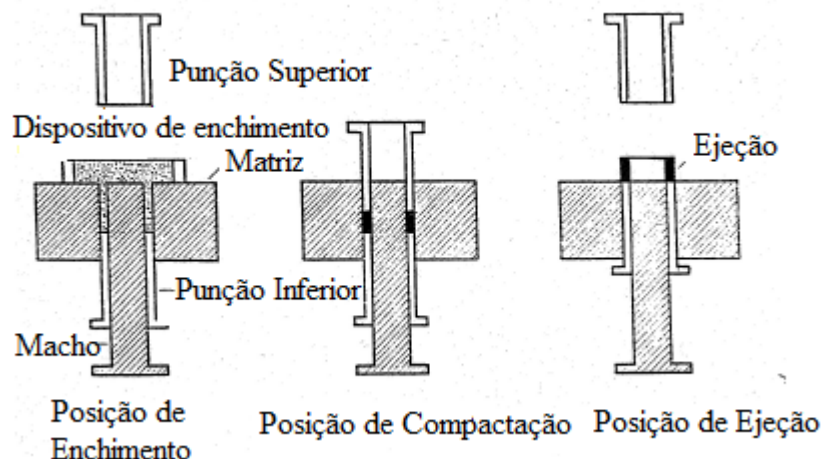
- Primeiro estágio: As partículas dos diferentes pós são reorganizadas, evitando assim a formação de vazios.

- Segundo estágio: Ocorre a deformação plástica das partículas, que está relacionada com a ductilidade do pó. A compressibilidade do pó depende da sua capacidade de deformação plástica. Geralmente, pós com porosidade (aqueles produzidos por redução de óxidos) apresentam baixa compressibilidade.

- Terceiro estágio: As partículas de pó que ficaram frágeis devido ao processo de encruamento, fraturam-se, formando fragmentos menores.

A prensagem uniaxial à frio é um dos métodos de compactação mais utilizados. À temperatura ambiente, o pó é vazado para a cavidade do molde, logo após o punção superior aplica pressão no sentido vertical, devido à penetração na cavidade do molde. Ao final, a peça é retirada devido ao movimento ascendente do punção superior, conforme Figura 12. Geralmente, essa técnica é utilizada na fabricação de peças com pequenas espessuras e de geometria simples.

Figura 12 - Representação esquemática compactação uniaxial à frio.

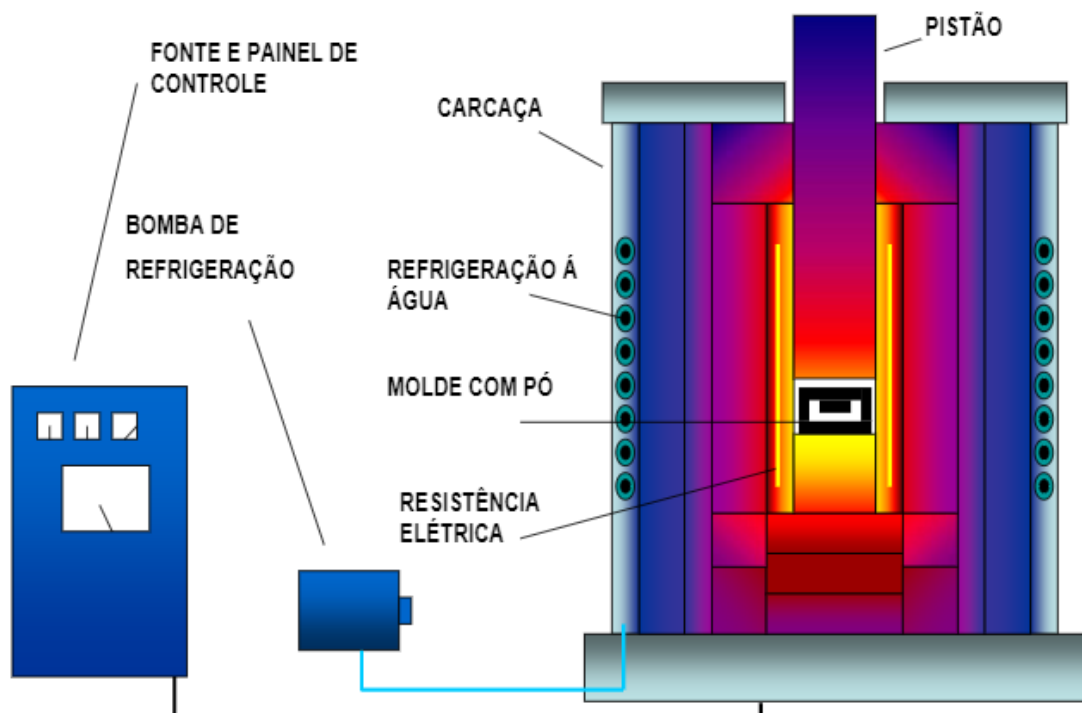


Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 1992.

Na prensagem uniaxial à quente (Figura 13), combina-se o mecanismo de compactação uniaxial com aquecimento, proporcionando uma maior massa específica do compactado (SANTOS, 2006). O pó é colocado dentro de um molde metálico

refratário (grafite), que é aquecido à altas temperaturas, com simultânea aplicação de pressão em atmosfera inerte, evitando assim a oxidação dos componentes da matriz e dos pós. Dentre os principais produtos obtidos, destacam-se: blocos de alumínio, peças de titânio, metal duro, materiais intermetálicos e cerâmicos.

Figura 13 - Esquemática processo de prensagem a quente.



Fonte: MADEIRA, 2021.

Além das prensagens mostradas anteriormente, existe a prensagem isostática a frio, a qual utiliza o princípio de Pascal como mecanismo. Dentro de um vaso de pressão, à temperatura ambiente, a pressão atua uniformemente sob o molde, que por sua vez comprime homogeneamente o pó (SANTOS, 2006). As principais vantagens deste processo, são: alta resistência à verde e massa específica superior quando comparado com a prensagem uniaxial a frio. Por outro lado, na prensagem isostática a quente combina-se a pressão isostática com a aplicação de temperaturas elevadas em um molde, capaz de se deformar devido ao calor (SANTOS, 2006). Neste processo, é possível obter as maiores taxas de densificação, com compactados inteiramente densos.

3.4.3 Moldagem de pós metálicos por injeção

O processo de MIM é o resultado da combinação do processo de MP com o processo de moldagem de termoplásticos (SCHAEFFER, 2004). As principais vantagens deste processo, são: baixo custo de processamento, alta produtividade, bom acabamento superficial e a produção de peças com geometria complexas. Instrumentos biomédicos, braquetes ortodônticos, sensores, termopares e ferramentas de corte são alguns dos produtos fabricados por esta técnica.

A Figura 14 exemplifica as etapas do processo de MIM. A etapa inicial consiste na mistura dos pós com os ligantes, formando a carga de injeção (*feedstock*). Os ligantes têm a função de dar fluidez ao pó metálico durante o processo de injeção e de conferir estabilidade mecânica à peça verde. Para a preparação da carga injetável para pós de titânio, a escolha do ligante desempenha papel importante. Polímeros que não apresentem nitrogênio em sua composição devem ser escolhidos, no intuito de evitar a formação dos compostos intermetálicos como nitreto de titânio (GALIO, 2004). Além disso, é necessário que o composto não possua temperatura de vaporização muito elevada, devido ao comportamento exponencial de reatividade do sistema titânio-oxigênio entre 300 °C e 450°C (MENEGOTTO, 1999). A avaliação reológica do sistema também é importante, propriedades como: baixa viscosidade, baixa energia de ativação e elevada fluidez são muito importantes para o *feedstock* (ABOLHASANI e MUHAMAD, 2009).

Figura 14- Etapas da moldagem de pós metálicos por injeção.



Fonte: CUSTON PART, 2000.

Thavanayagam *et al.*, (2015), realizaram estudos com diferentes composições de *feedstock* (Tabela 5). Concluíram que o *feedstock* com composição de 60% de pó em volume, 32% de polietilenoglicol em volume, 6% de polivinil butiral em volume e 2% de ácido esteárico em volume apresentaram as melhores propriedades reológicas, como: baixa viscosidade, baixa energia de ativação, elevada fluidez. Além disso, *feedstocks* com alto teor de pó são mais adequados para a MIM.

Tabela 5 - Composição dos *feedstocks*.

Feedstock	Volume de pó (%)	Polietilenoglicol (%)	Polivinil Butiral (%)	Ácido esteárico (%)	Relação ligantes (PEG;PVB;SA)
F1	55	33,8	9,0	2,3	75:20:5
F2	60	30,0	8,0	2,0	75:20:5
F3	55	36,0	6,8	2,3	80:15:5
F4	60	32,0	6,0	2,0	80:15:5

Fonte: THAVANAYAGAM *et al.*, 2015.

Limberg *et al.*, (2004), utilizaram um *feedstock* composto de polietileno, parafina e ácido esteárico para produção de implantes biomédicos da liga Ti-6Al- 7Nb através de MIM. Verificaram que a contaminação por elementos intersticiais foi muito baixa, acarretando em excelentes propriedades mecânicas. Além disso, o implante apresentou elevada densidade, aproximadamente 98%.

A segunda etapa do processo MIM é injeção. Nessa etapa, o *feedstock* é inserido em uma matriz metálica aberta, através de um funil, logo após a rosca avança, forçando o material para dentro do molde, fazendo com que este adquira a geometria do componente desejado, chamada de peça à “verde” (GALIO, 2004).

A próxima etapa consiste na remoção do ligante, e pode ser realizada utilizando duas rotas principais. Na extração química, a peça à verde é imersa em solventes capazes de dissolver no mínimo um dos componentes dos ligantes, que deixam a estrutura através dos poros (GALIO, 2004). A outra técnica, chamada de extração térmica, consiste na utilização de temperaturas acima da temperatura de vaporização dos ligantes, ocasionando assim à sua remoção por evaporação. Geralmente submete-se a peça a uma combinação destas duas técnicas de remoção dos ligantes (SCHAEFFER, 2004).

A última etapa, chamada de sinterização, é semelhante a da MP. É onde ocorre a densificação da amostra, conferindo resistência mecânica à peça. Como a MIM utiliza pós muitos finos, as densidades alcançadas são superiores as da MP.

Em geral no processamento por MIM deseja-se evitar a presença de poros nas amostras, visto que estes são responsáveis pela degradação das propriedades mecânicas. Desta maneira a densificação total da amostra, ou seja, com ausência de poros é desejável. German (2013) relata que com o aumento da densificação de 94% para 100% em amostras de Ti-6Al-4V produzidas por MIM, houve aumento de resistência à fadiga em 400%, e acréscimo da tensão de escoamento em 30%.

Outro detalhe que merece destaque é a presença de elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio, carbono e hidrogênio. Com o processo de sinterização realizado em forno, a contaminação, principalmente por oxigênio aumenta, causando assim a fragilização do titânio. Deste modo, é de suma importância o processamento em uma atmosfera inerte (WATTERS *et al.*, 2005), visando assim, diminuir a concentração de oxigênio na peça. Zhao *et al.*, (2013), produziram ligas de Ti-Nb por MIM com teor de nióbio entre 10% e 22%, sinterizando-as a 1500 °C. Verificaram que devido a reações ocorridas com os polímeros residuais durante as etapas de extração e sinterização,

houve aumento da quantidade de carbono nas amostras sinterizadas. Além disso, concluíram que com o aumento do teor de nióbio, houve aumento da porosidade, e maior formação de carbonetos Ti_2C . A baixa ductilidade das amostras Ti-16Nb e Ti-22Nb, foi atribuída a estes carbonetos.

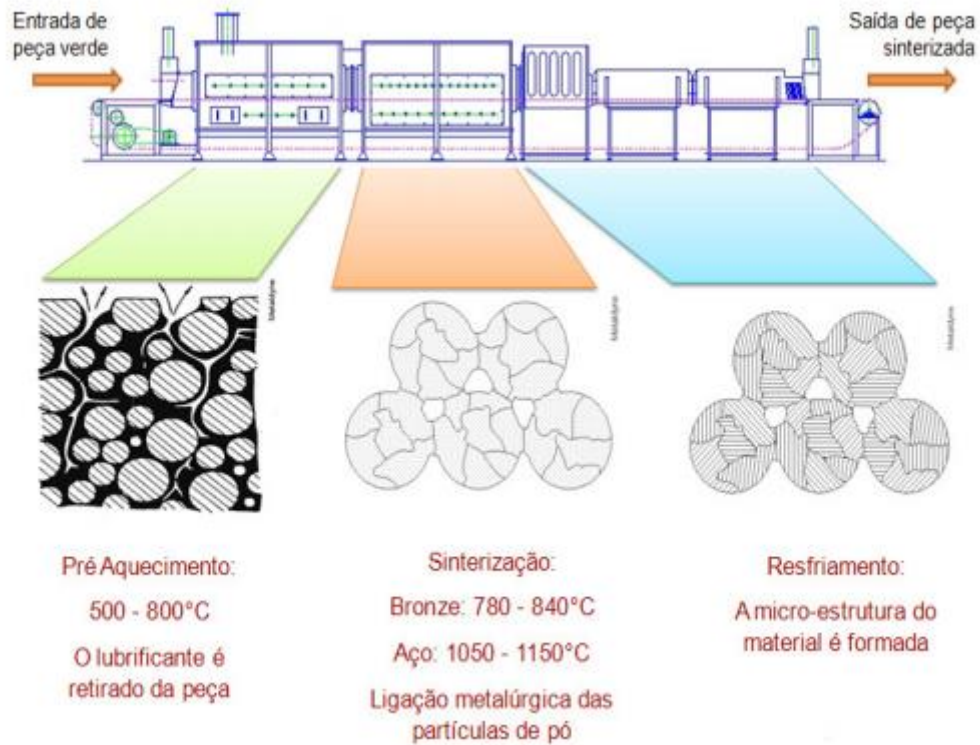
3.4.4 Sinterização

Sinterização pode ser definida como um tratamento térmico responsável pela ligação das partículas, preferencialmente no estado sólido através do transporte de massa. A ligação promove aumento da resistência mecânica e diminuição na energia do sistema (GERMAN, 1996). Poros são eliminados enquanto as partículas se unem durante a sinterização, sendo que a temperatura do processo corresponde geralmente a 2/3 da temperatura de fusão do material (GERMAN e BOSE, 1997).

A força motriz da sinterização é o decréscimo da energia livre de superfície, ocasionado pela diminuição da superfície total das partículas. A diminuição da superfície total ocorre pelo desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece (SILVA e JÚNIOR, 1998). Pós que apresentam menor granulometria possuem elevada energia de superfície, devido a isso, o processo de sinterização se processa mais rapidamente ou em temperaturas menores.

O processo de sinterização divide-se em três etapas distintas, conforme apresentado pela Figura 15.

Figura 15 - Etapas do processo de sinterização convencional



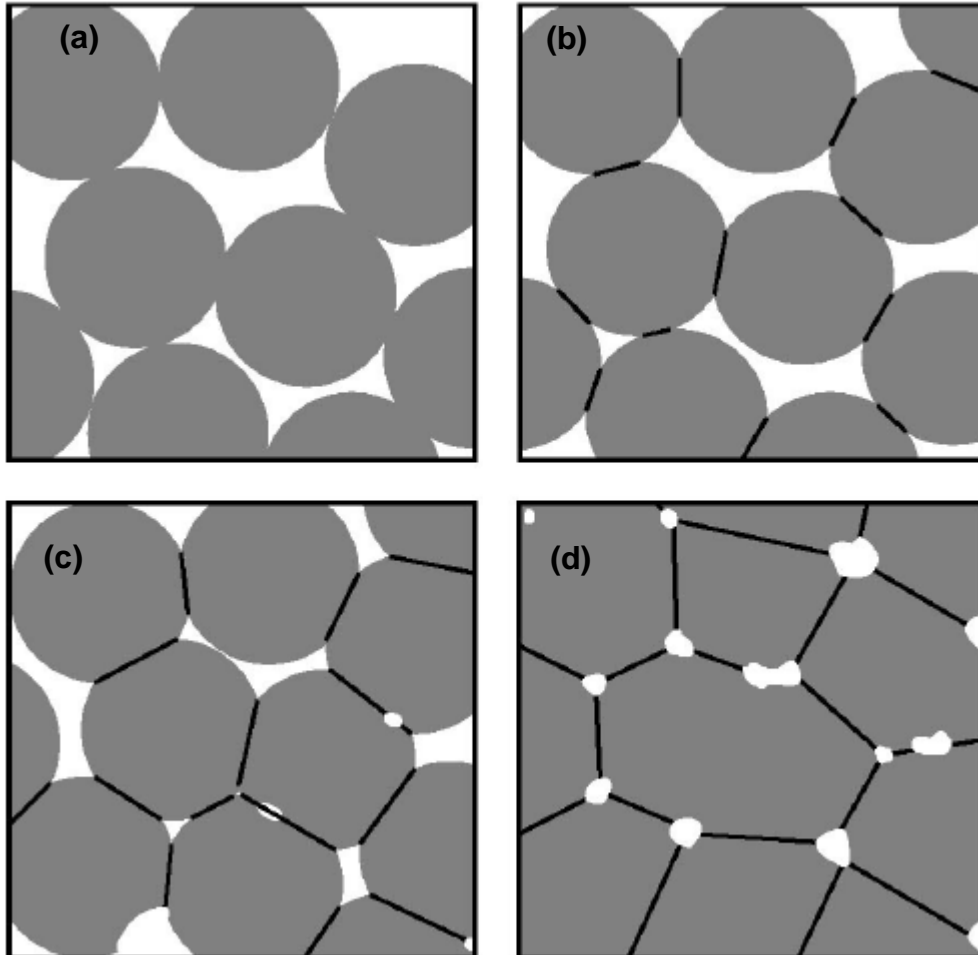
Fonte: GRUPO SETORIAL DA METALURGIA DO PÓ, 2009.

Além disso, na sinterização pode-se empregar atmosferas redutoras, visando os seguintes objetivos (KNEWITZ, 2009):

- Impedir a entrada de ar no forno, que reagiria com a atmosfera.
- Facilitar a remoção do lubrificante ou cera nos compactados.
- Reduzir os óxidos presentes na superfície dos pós.
- Fornecer elementos químicos à amostra sinterizada.
- Transmitir de maneira uniforme e eficiente o calor.

Na sinterização por fase sólida o transporte de massa ocorre sem qualquer presença de fase líquida. Costuma-se dividir este processo em três estágios, conforme a Figura 16.

Figura 16 - Ilustração dos estágios de sinterização: (a) peça inicial, (b) estágio inicial (formação de pescoços), (c) estágio intermediário e (d) estágio final.



Fonte: FANG, 2010.

No primeiro estágio devido a difusão dos átomos ocorre o contato entre as partículas, com conseqüente formação e crescimento dos “pescoços”. À medida que o processo prossegue novos “pescoços” vão se formando, até o ponto em que eles começam a interferir entre si (SAVI, 2011).

Durante o estágio intermediário a relação raio do pescoço/ raio da partícula aumenta, causando a alteração da identidade das partículas (SAVI, 2011). Este estágio é responsável pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros. Devido à essa diminuição, muitos poros entram em contato formando uma rede de poros ao longo do volume da peça. Conseqüentemente, ocorre um aumento na

continuidade da matéria e uma redução no volume dos poros, produzindo retração no volume da peça sinterizada (CASAGRANDE, 2011; SAVI, 2011).

O estágio final de sinterização é caracterizado pelo isolamento e arredondamento dos poros. Estes são fechados, perdendo sua forma original, permitindo alcançar valores de densidade teóricas entre 90% e 95%(FERREIRA, 2013). A presença de gases no interior dos poros, limita a densificação final da peça (CASAGRANDE, 2011).

Por outro lado, a sinterização líquida ocorre com a presença de uma fase líquida durante o processo, geralmente devido a fusão de um dos elementos da liga. Esta técnica é utilizada com o objetivo de atingir densificação máxima, com pequena porosidade residual (CHIAVERINI, 1992). Além disso, é responsável por conferir aos materiais excelentes propriedades mecânicas.

3.4.5. Sinterização com proteção de sal fundido

O processamento do titânio requer ambientes inertes com argônio ou em vácuo, devido a elevada afinidade do elemento com o oxigênio, nitrogênio e carbono, o que acarreta em custo de produção extremamente alto. A sinterização a vácuo costuma ser o processo mais aplicado, já que a sinterização com argônio possui problemas relacionados a remoção de impurezas voláteis (DASH *et al.*, 2019). Para tal, Dash *et al.*, (2019), propuseram uma rota alternativa para a sinterização de titânio, utilizando o sal brometo de potássio, o qual evita a oxidação do titânio devido a formação de uma camada protetora sob a amostra.

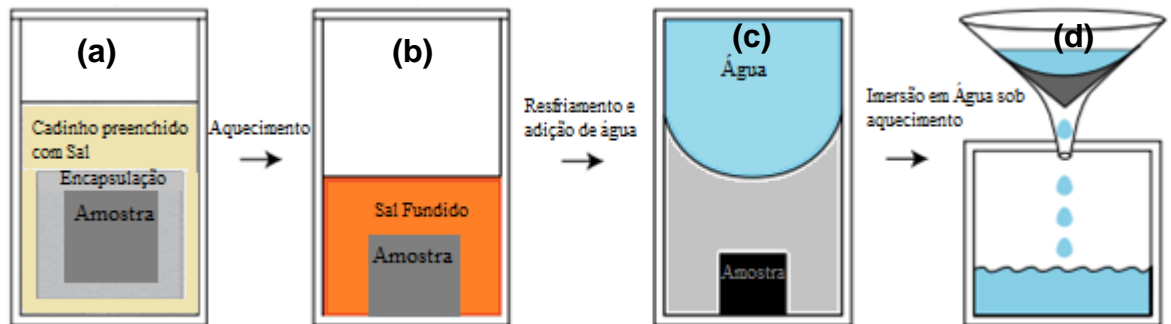
Segundo Dash *et al.*, (2019), a densidade alcançada por este processo foi similar ao processo realizado em forno resistivo sob vácuo, o que sugere que as condições de sinterização durante os dois processos são semelhantes.

O efeito protetor ocorre porque os sais que contém elementos halogênicos como cloro e bromo, quando prensados se tornam totalmente impermeáveis a temperatura ambiente, formando uma barreira contra o oxigênio presente no ambiente, antes mesmo de alcançar a temperatura de fusão.

As etapas do processo, estão representadas na Figura 17. Inicialmente, a amostra é preenchida com o sal (Figura 17a). Em seguida, aquecendo-se a amostra, o sal funde, visto que a temperatura de sinterização é maior que a temperatura de fusão do sal. Desta maneira a amostra fica imersa no sal fundido, criando uma barreira entre o ambiente e a amostra, protegendo-a contra a oxidação (Figura17b). A seguir, no

resfriamento, a amostra fica recoberta pelo sal solidificado e por água (Figura 17c). Ao final, visando remover o sal que permanece na superfície da amostra, a mesma é imersa em água (Figura 17d).

Figura 17 - Esquematização do processo com sal: (a) encapsulação da amostra e preenchimento do cadinho com sal, (b) aquecimento, (c) resfriamento e (d) remoção das impurezas.



Fonte: Adaptado de DASH *et al.*, 2019.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS DE PARTIDA

Neste trabalho foram utilizados como materiais, pós de titânio e nióbio, cujas características estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7. Como ligantes, escolheu-se a parafina, o ácido esteárico e o polietileno de alta densidade, os quais possuem as propriedades informadas na Tabela 8. Além disso, o sal cloreto de potássio usado foi fornecido pela empresa ALFA Aesar.

Tabela 6 - Especificação do pó de titânio.

Especificação Pó de Titânio	
Formato	Acicular
Tamanho médio de Partícula	<45 μm
Grau ASTM B265	2
Densidade	4,506 g/cm ³
Fabricante	ALFA Aesar

Fonte: AUTOR, 2021.

Tabela 7 - Especificação do pó de nióbio.

Especificação Pó de Nióbio	
Formato	Irregular
Tamanho médio de Partícula	>350 μm
Pureza	Comercialmente puro
Densidade	8,57 g/cm ³
Fabricante	CBMM

Fonte: AUTOR, 2021.

Tabela 8 - Densidade dos ligantes.

Material	Densidade
Parafina	0,893 g/cm ³
Ácido esteárico	0,941 g/cm ³
Polietileno de alta densidade	0,955 g/cm ³

Fonte: AUTOR, 2021.

4.2. MÉTODOS

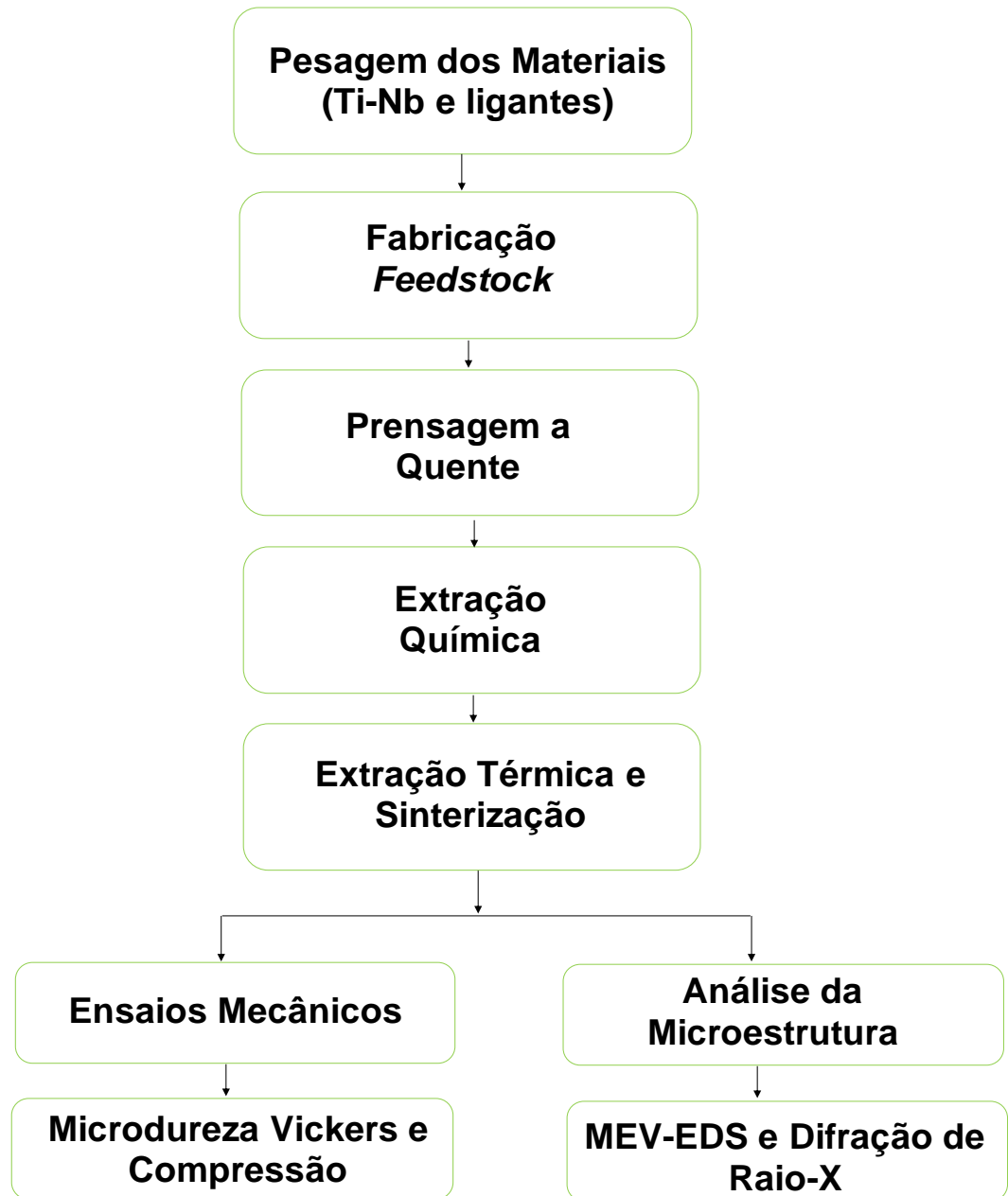
A metodologia abordada no trabalho consiste no desenvolvimento de ligas Ti-Nb através da MIM, com duas composições distintas em massa (Ti-22Nb, Ti-40Nb). Para tal, foram propostas as seguintes etapas: pesagem dos pós e dos ligantes, mistura manual dos componentes (*feedstock*), prensagem a quente (simulando fisicamente o processo de MIM), extração química por solvente, extração térmica e sinterização. A mensuração da massa e da altura das amostras foi realizada entre as etapas de prensagem a quente e sinterização, com o uso de uma balança da marca KERN e de um paquímetro.

Posteriormente, estas foram submetidas a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a fim de realizar-se uma análise química. A análise microestrutural foi investigada através do uso de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da difração de Raio-X (DRX).

Além disso, a porosidade das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes. Ao final, ensaios de microdureza Vickers e de compressão foram realizados com o objetivo de analisar as propriedades mecânicas das ligas. Para cada composição, foram fabricadas 6 amostras, com dimensões de 10 mm de diâmetro x 12 mm de altura.

No Fluxograma representado pela Figura 18, exemplifica-se a metodologia experimental aplicada no trabalho.

Figura 18 - Fluxograma dos processos experimentais para ligas Ti-Nb.



Fonte: AUTOR, 2021.

O Quadro 1 exemplifica a quantidade de amostras utilizada para cada etapa descrita no fluxograma.

Quadro 1 - Amostras utilizadas para as análises.

Ensaio	Quantidade de Amostras	Composição de Liga
Microdureza Vickers	1	Ti-22Nb e Ti-40Nb
Compressão	4	
Difração de Raio-X	1	
MEV-EDS	1	
Porosidade	6	

Fonte: AUTOR, 2021.

4.3. PESAGEM DOS COMPONENTES E FABRICAÇÃO DO *FEEDSTOCK*

Os componentes foram pesados em uma balança da marca KERN (Figura 19), de modo a atingir as quantidades estimadas para cada composição de liga, conforme Quadros 2 e 3. Para a fabricação do *feedstock*, foi utilizada uma relação em massa de carga de pós/ ligantes, de cerca de 60% para 40%. Com relação aos ligantes, eles obedeceram a relação em volume de: 70% de Parafina, 25% de Polietileno de alta densidade e 5% de ácido esteárico.

De início, os pós de titânio e nióbio foram misturados manualmente em um béquer, simultaneamente em outro ocorreu a mistura dos ligantes na capela, em um aquecedor sob agitação, a uma temperatura acima do ponto de fusão dos componentes, em torno de 150°C. Posteriormente a fusão dos ligantes, os pós foram misturados com os mesmos, formando a carga para injeção, ou seja, o *feedstock*.

Figura 19 - Balança KERN 430-21.



Fonte: AUTOR,2021.

Quadro 2 - *Feedstock* Ti22-Nb.

<i>Feedstock</i> Ti-28 Nb	Massa dos componentes (g)
Titânio	58,860
Nióbio	16,600
Polietileno de alta densidade	2,387
Parafina	6,272
Ácido esteárico	0,470

Fonte: AUTOR, 2021.

Quadro 3 - *Feedstock* Ti40-Nb.

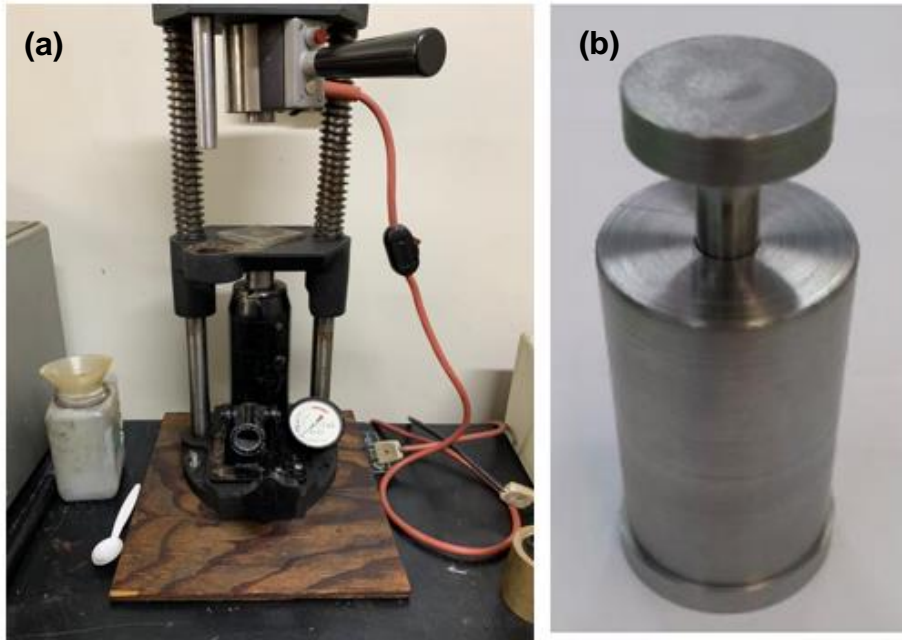
<i>Feedstock</i> Ti-40 Nb	Massa dos componentes (g)
Titânio	50,040
Nióbio	33,370
Polietileno de alta densidade	2,388
Parafina	6,272
Ácido esteárico	0,471

Fonte: AUTOR, 2021.

4.4. PRENSAGEM A QUENTE

Esta etapa visou a simulação física do processo de MIM. A carga de trabalho, ou seja, o *feedstock*, foi compactada em uma prensa manual com aquecimento, em uma matriz cilíndrica de aço, com diâmetro de 10 mm. Inicialmente, estabeleceu-se uma pré-carga, logo após uma pressão de compactação de 350 MPa foi executada durante 120 s a uma temperatura de 170 °C. A Figura 20 mostra a máquina utilizada, e o molde metálico utilizado.

Figura 20 - Equipamentos para prensagem a quente: (a) prensa hidráulica e (b) molde utilizado.



Fonte: Adaptado de PERIPOLLI, 2019.

4.5. EXTRAÇÃO QUÍMICA

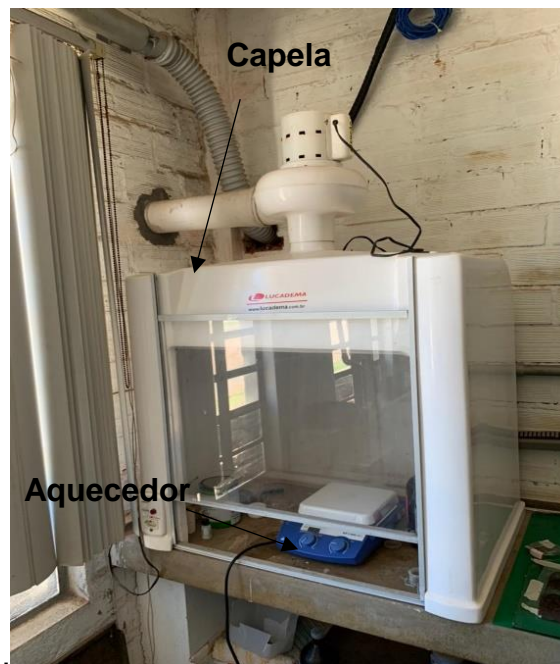
Os compactados verdes advindos da prensagem a quente, foram imersos em hexano com objetivo de remover parte dos ligantes, no caso a parafina. Este processo foi executado dentro de uma capela, conforme Figura 21. A temperatura do processo foi de 60° C, e o tempo necessário de imersão das amostras foi de 20 horas. O quadro 4 apresenta as características dos equipamentos utilizados

Quadro 4 – Características dos equipamentos.

Equipamento	Marca	Modelo	Potência Máxima(W)
Capela	LUCADEMA	LUCA-15	185
Aquecedor	IKA	C- MAG HS 7	1050

Fonte: AUTOR,2021.

Figura 21 - Processo de extração química realizada em capela, com aquecedor.



Fonte: AUTOR, 2021.

4.6. EXTRAÇÃO TÉRMICA E SINTERIZAÇÃO

Os polímeros remanescentes do processo de extração química, foram removidos com o processo de extração térmica, realizado em forno da marca SANCHIS, modelo forno horizontal (Tubular) com temperatura máxima de 1200 °C, conforme Figura 22. Antes de ir para o forno, as amostras foram colocadas dentro de um cadinho, sendo preenchidas com sal. Logo após, empregou-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até alcançar a temperatura de 500°C, e as amostras foram mantidas nesta temperatura por uma hora, para realizar a remoção dos ligantes remanescentes.

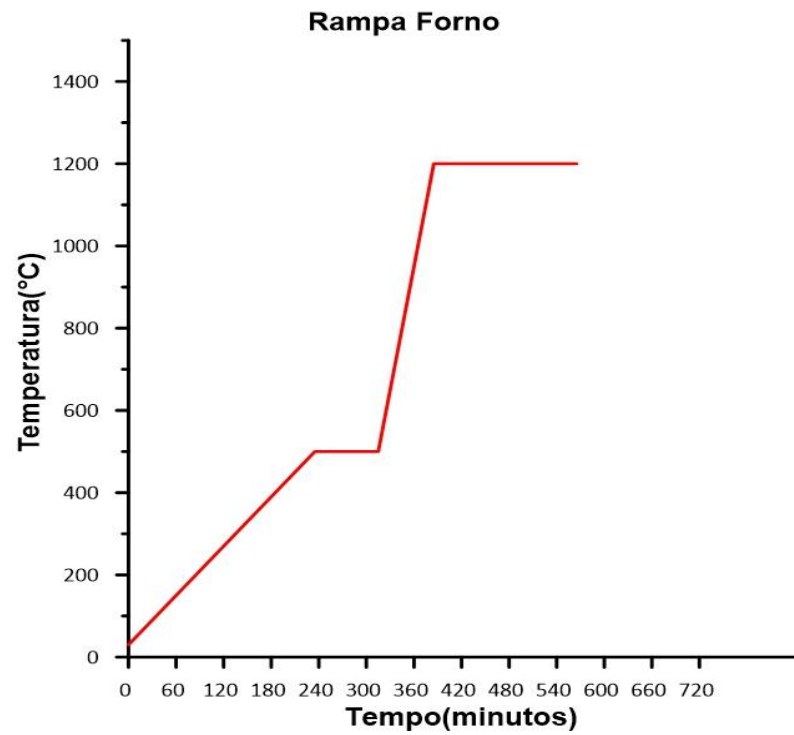
A seguir, uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foi utilizada, até atingir a temperatura de sinterização, que foi de 1200 °C. Em seguida, as amostras permaneceram nesta, por 3 horas, respectivamente. A Figura 23 exemplifica a rampa de aquecimento utilizada no processo de extração térmica e sinterização.

Figura 22 - Forno tubular SANCHIS.



Fonte: AUTOR, 2021.

Figura 23 - Rampa aquecimento forno.



Fonte: AUTOR, 2021.

Após a sinterização, as amostras foram imersas em água por 24 horas para a remoção do sal de sua superfície.

4.7. PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

As amostras submetidas as análises estrutural e microestrutural, foram preparadas seguindo as etapas abaixo:

- As amostras foram lixadas em lixas de granulação 200, 400, 600 e 1200 mesh;
- Posteriormente ao lixamento, as amostras foram polidas em uma politriz utilizando pasta de diamante de 1 μm ;
- Seguido do polimento, todas as amostras foram levadas até o ultrassom, com o objetivo de realizar a limpeza dos resíduos;
- Secagem das Amostras.

4.8. CARACTERIZAÇÃO

4.8.1 Porosidade

Para o cálculo da porosidade aparente foi utilizado o princípio de Arquimedes. A mensuração das massas seca, úmida e imersa foram obtidas com o uso da balança KERN e um sistema de flotação.

Para a mensuração da massa seca, as amostras foram colocadas em uma estufa durante duas horas, e logo após foram pesadas. Em seguida, estas foram imersas em água destilada durante 1 hora, visando o preenchimento total dos poros, para posterior aferição das massas úmida e imersa. Com uso da Equação 1, é possível calcular a porosidade aparente.

$$PA = \frac{(m_s - m_u) * 100\%}{m_u - m_i} \quad (1)$$

Onde: PA= Porosidade aparente (%)

m_s = Massa seca (g).

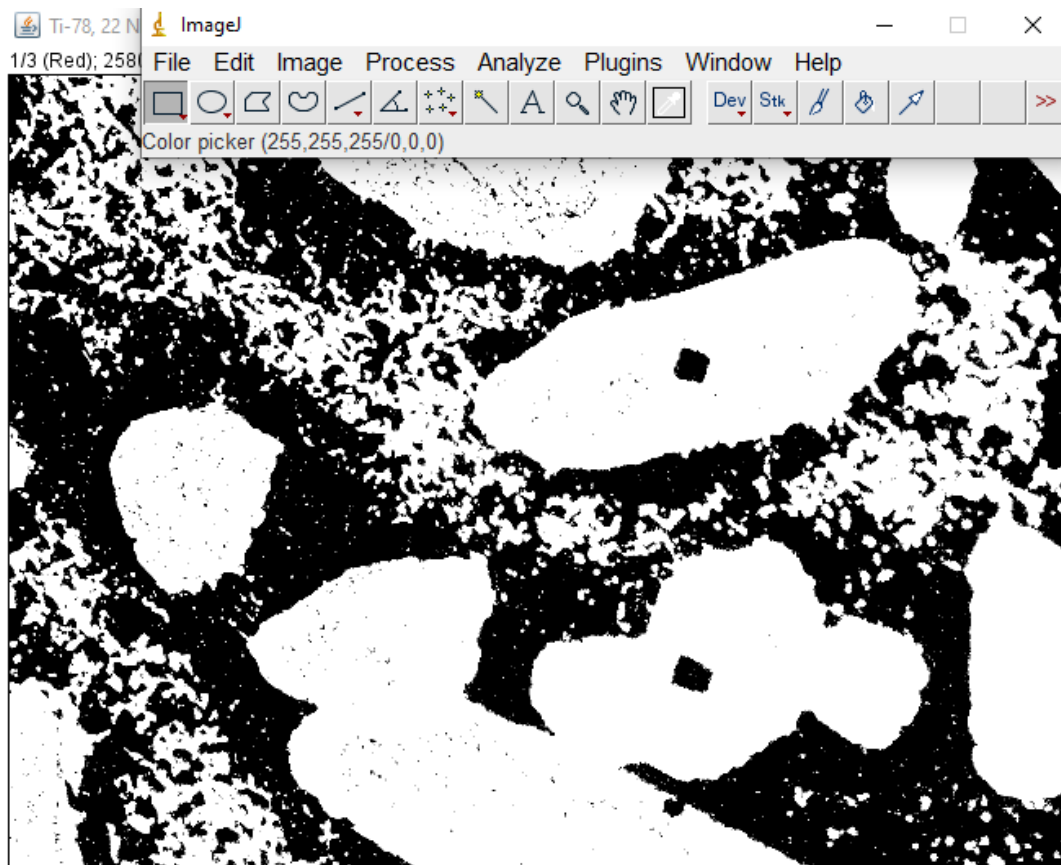
m_u = Massa úmida (g).

m_i = Massa imersa (g).

A porosidade total foi calculada através da análise de imagens obtidas por microscopia ótica com o auxílio do software Image J. Para tal, as imagens obtidas através do microscópio óptico da marca Olympus, modelo B201, com aumento respectivo de 50x foram utilizadas. De início, estas foram convertidas para o formato *RGB Stack*, para posterior aplicação da função *Thersold*, a qual tem por objetivo padronizar as imagens, deixando-as conforme a Figura 24. Neste caso, as demarcações em preto representam os poros, e as em branco a área densa da amostra. Vale ressaltar, que a porcentagem de área densa, ou seja, representada pela cor preta, é calculada automaticamente pelo programa.

Goia (2009) e Souza (2009) utilizaram o software para análise de porosidade e obtiveram valores coerentes.

Figura 24 - Exemplo image J.



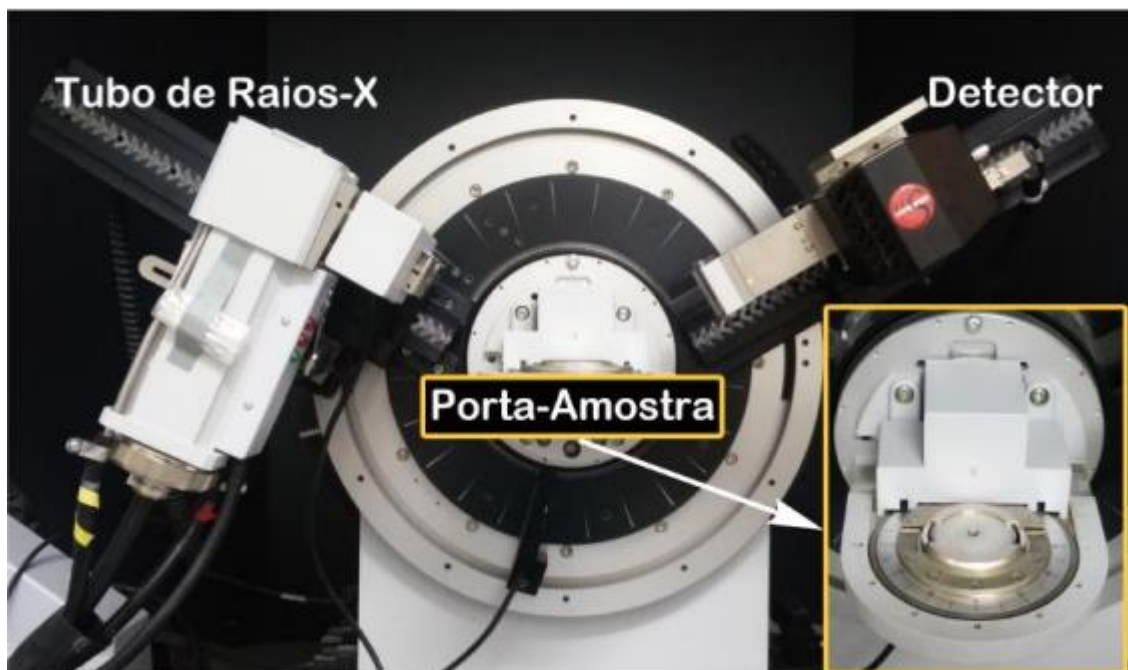
Fonte: AUTOR, 2021.

4.8.2 Análise estrutural: difração de raios-x

O DRX é a ferramenta mais utilizada para a detecção das fases cristalinas presentes em um material. Esta técnica consiste na irradiação da amostra por feixe de raios-x, os quais colidem com os planos cristalográficos da rede cristalina segundo um determinado ângulo θ , sendo refletidas em seguida. Para ocorrer a difração, as ondas que deixam estes planos precisam estar em fase, ocasionando assim um reforço na amplitude do feixe.

Para a análise das amostras foi utilizado o equipamento Bruker D8-Advance, encontrado no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da UFSM, conforme Figura 25.

Figura 25 - Equipamento de difração de raio-x.



Fonte: SCHNEIDER,2017.

4.8.3 Análise microestrutural: microscopia eletrônica de varredura.

O MEV é um dos principais equipamentos utilizados para análise microestrutural de materiais. A captação das imagens ocorre devido ao feixe de elétrons de alta energia, que percorre toda superfície do material, interagindo com os átomos presentes nesta,

gerando um grande número de sinais, que são convertidos em imagens de alta resolução através dos detectores.

A análise das amostras foi realizada no microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM 6360, no laboratório de microscopia da UFSM.

Vale ressaltar, que com o EDS, foi realizada a análise química das regiões observadas, obtendo-se o mapa composicional. As análises de EDS foram realizadas através de Quantax Compact Bruker.

4.8.4 Ensaios de microdureza

Para a realização dos testes de microdureza Vickers nas amostras sinterizadas, empregou-se um microdurômetro da marca Shimadzu (Figura 26), modelo HMV-2.

Figura 26 - Microdurômetro vickers HMV-2.



Fonte: AUTOR, 2021.

O ensaio consiste em aplicar uma carga pré-estabelecida, através de um indentador com ponteira de diamante, sobre a superfície do material. Esta possui forma de pirâmide, base quadrada e um ângulo de 136° entre as faces opostas.

A microdureza Vickers é definida como o quociente entre a carga aplicada e a área de indentação. Devido as características do indentador, esta é calculada com a Equação 2.

$$HV = \frac{1,8544 \times F}{d^2} \quad (2)$$

Onde: d= Média entre os comprimentos das diagonais d1 e d2 (μm)

F= Carga aplicada (kgf)

Foram realizadas 10 indentações, com uma carga de 0,2 kgf durante 15 s (CREMASCO *et al.*, 2011). Logo após, obteve-se a média e o desvio-padrão.

4.8.5 Ensaio de compressão.

Para a realização do ensaio, utilizou-se uma máquina eletromecânica EMIC 23-100 (Figura 27), localizada no Colégio Técnico Industrial da UFSM, com capacidade máxima de 100 kN. O ensaio consistiu em comprimir a amostra até o curso máximo da máquina, estabelecendo-se como parâmetro fixo do processo a velocidade de deformação. O curso máximo foi limitado até alcançar uma distância próxima a base da máquina, o equivalente a 5 mm, por questões de segurança.

O teste de compressão uniaxial foi realizado a temperatura ambiente, com uma taxa de deformação de 0,01 mm/s. Além disso, empregou-se uma carga máxima de 80 kN, visando evitar que a máquina trabalhe com cargas próxima ao seu limite.

No decorrer do ensaio, são gerados dados de força aplicada e deslocamento de compressão. Conhecendo as características da amostra, é possível calcular a tensão (Equação 3), sendo esta definida como o quociente entre a força aplicada e a área de seção do material.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Onde: σ = Tensão de compressão (MPa)

F= Força de compressão (N)

A= área de seção do material (m^2)

Por outro lado, a deformação específica (Equação 4) é definida como a relação entre a variação do comprimento e o comprimento inicial. Vale ressaltar, ainda que, o cálculo do módulo de elasticidade foi realizado conforme a norma ASTM E9-2000.

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_i}{L_i} \quad (4)$$

Onde: ε = deformação específica (%)

L_f = comprimento final (mm)

L_i = comprimento inicial (mm)

Figura 27 – Máquina de ensaio de compressão.



5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

As massas dos CP foram mensuradas, estando apresentadas as médias para cada composição na Tabela 9. Observa-se uma diminuição da massa em todas as amostras após cada etapa, o que está relacionado a remoção dos ligantes provenientes do *feedstock*. Além disso, a maior redução de massa após o processo de extração química já era esperada, uma vez que a parafina é o componente que possui a maior quantidade em massa dentre todos os ligantes.

Tabela 9 - Características dos corpos de prova.

Composição	Massa do Compactado(g)	Massa após extração química(g)	Massa sinterizado(g)
Ti-22Nb	4,804 ± 0,140	4,556 ± 0,150	4,456 ± 0,154
Ti-40Nb	4,986 ± 0,070	4,753 ± 0,060	4,646 ± 0,070

Fonte: AUTOR, 2021.

Na Tabela 10 estão exemplificados os valores de altura média dos CP antes e depois do processo de sinterização. Nota-se que houve uma redução na altura, o que está relacionado a sinterização, uma vez que durante este processo ocorre o fechamento dos poros, acarretando na diminuição progressiva da área destes, proporcionando um aumento na densidade do material (CRISTOFOLINI *et al.*, 2010).

Tabela 10 - Altura média dos corpos de prova.

Composição	Altura dos CP antes da Sinterização(mm)	Altura dos CP depois da Sinterização(mm)
Ti-22Nb	9,60 ± 0,14	8,85 ± 0,24
Ti-40Nb	9,95 ± 0,17	9,36 ± 0,21

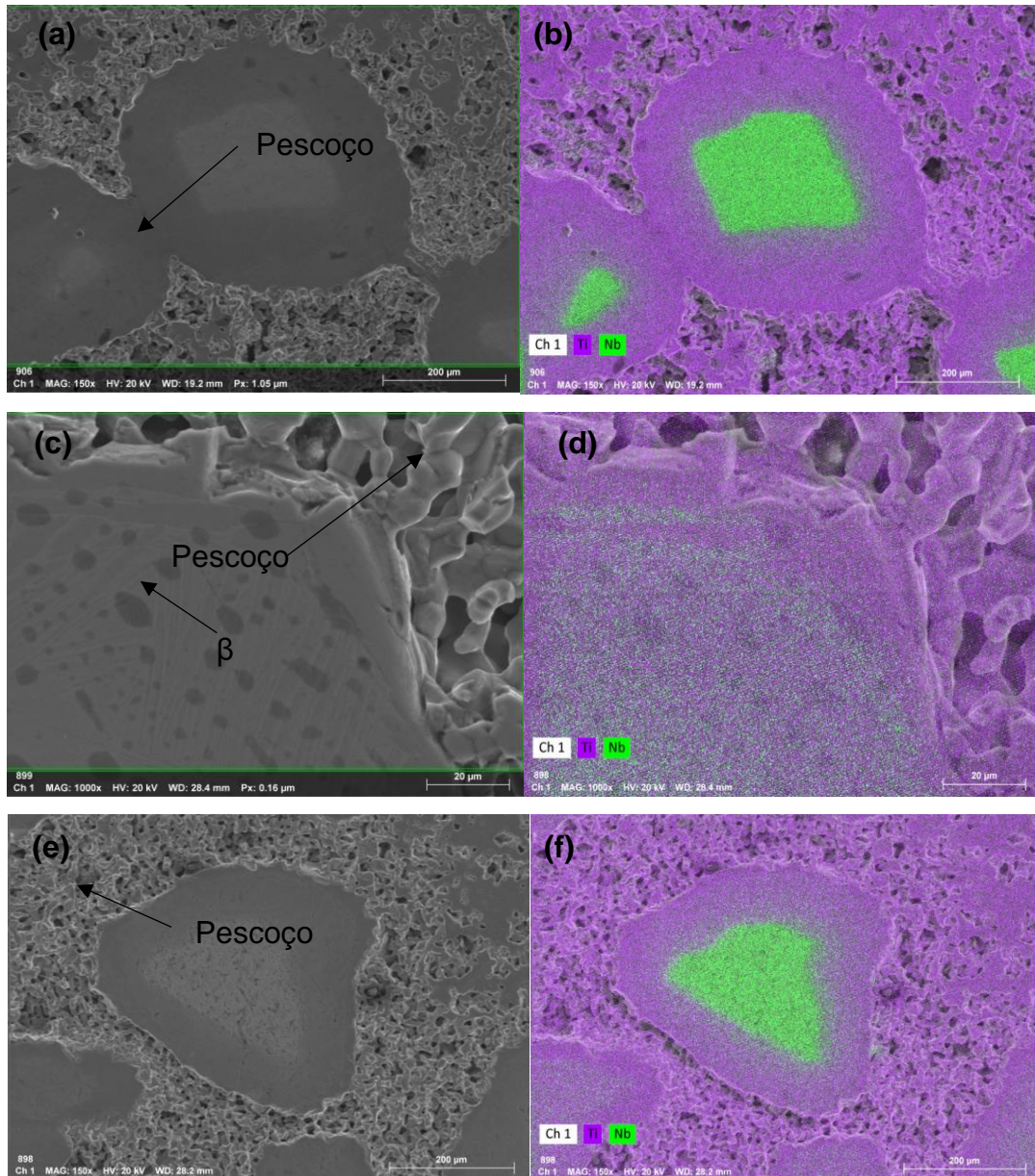
Fonte: AUTOR, 2021.

5.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.2.1 Mev-eds

Nas Figuras 28 e 29 estão apresentadas as imagens obtidas pelo MEV, juntamente as imagens do mapeamento por EDS. Nota-se que as partículas de nióbio e titânio estão sinterizadas, devido a formação dos pescoços (Figura 28a, 28c e 28e). Ainda se observa uma alta interdifusão dos átomos de titânio e nióbio, de modo que as partículas iniciais de nióbio que se destacam na imagem devido ao seu tamanho maior apresentam uma grande quantidade de titânio, como mostrado no mapeamento de EDS (Figuras 28b, 28d e 28f). Vale ressaltar, ainda que, é possível ratificar o caráter betâgenico do nióbio em ligas de titânio, com a formação de fase β na estrutura, indicado na Figura 28c.

Figura 28 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 150X, (b) Ti-22Nb aumento de 150X(EDS), (c) Ti-40Nb com aumento de 1000X,(d) Ti-40Nb com aumento de 1000X, (e) Ti-40Nb aumento de 150X e (f) Ti-40Nb aumento de 150X(EDS).

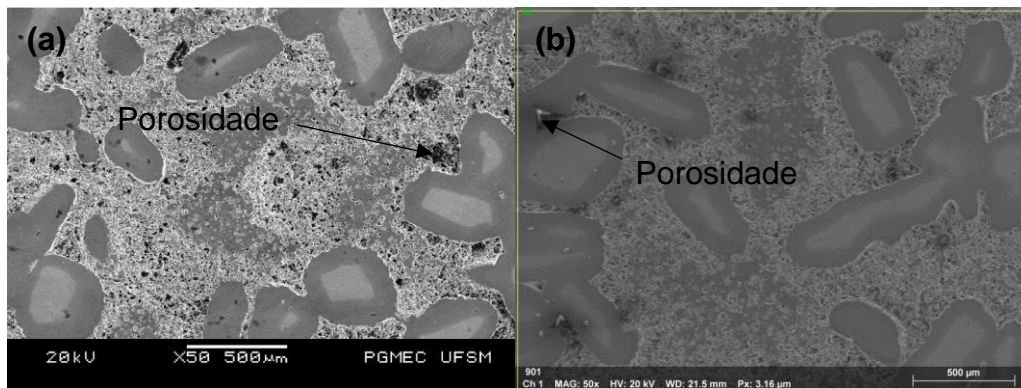


Fonte: AUTOR,2021.

Entretanto, há uma considerável porosidade remanescente, a qual está relacionada com a temperatura de sinterização das amostras de 1200°C, conforme apresentado pelas Figuras 29a e 29b, sendo esta insuficiente para promover uma alta densificação, além disso o tamanho grosseiro das partículas de nióbio é muito superior

as do titânio, dificultando a sinterização. Com a utilização de partículas mais finas de nióbio, espera-se obter uma microestrutura mais homogênea e densa. Neste trabalho foram utilizadas partículas grande de nióbio com tamanho de 350 μm , devido a sua maior disponibilidade e menor custo, entretanto mesmo com a utilização dessas partículas foi possível sinterizar com sucesso as amostras.

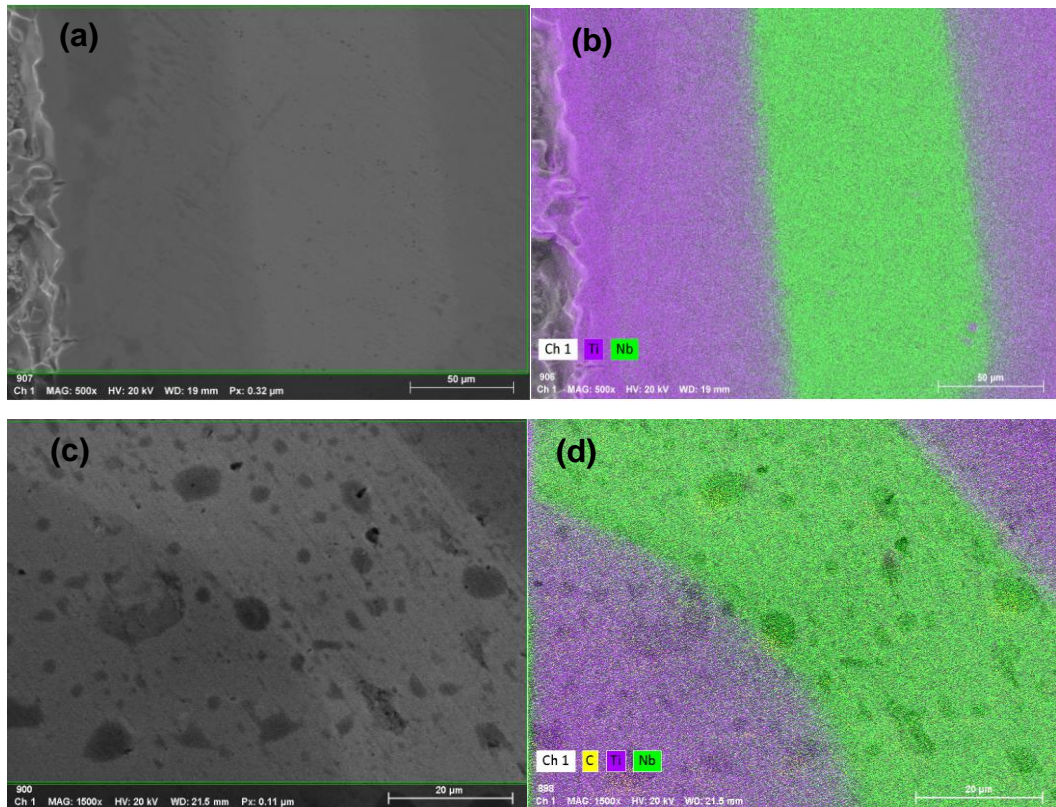
Figura 29 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 50X e (b) Ti-40Nb aumento de 50X.



Fonte: AUTOR,2021.

Com relação a sinterização, é verificado que as estruturas de ambas as ligas não apresentaram um aspecto homogêneo, conforme as imagens obtidas por EDS (Figuras 30b e 30d), ou seja, existem zonas ricas em nióbio e outras em titânio, indicando que apesar de haver um processo de difusão entre as partículas de titânio e nióbio, este não foi suficiente para que ocorresse uma completa homogeneização da liga. O que é um resultado esperado tendo vista a granulação grosseira do pó de nióbio, que acaba por dificultar este processo, devido à baixa energia de superfície presente.

Figura 30 - Micrografias: (a) Ti-22Nb aumento de 500X,(b)Ti-22Nb aumento de 500X(EDS), (c) Ti-40Nb aumento de 1500X e (d) Ti-40Nb aumento de 1500X(EDS).



Fonte: AUTOR,2021.

Além disso, pela análise por EDS (Tabela 11) nota-se que a estrutura das ligas é composta por titânio, nióbio e por pequenas porcentagens de oxigênio e carbono.

Pequenas quantidades de oxigênio e carbono já estavam presentes nos pós de origem e seu leve aumento podem ser resultados também da decomposição do ligante. Observa-se que não houve incorporação dos elementos presentes no sal na amostra

Tabela 11 - Descrição em massa das amostras e dos pós.

Amostra	Descrição (% em massa)					
	Ti	Nb	C	O	N	Fe
Pó de titânio	91,77	0,00	1,80	8,20	0,00	0,03
Pó de Nióbio	0,00	96,02	0,00	3,98	0,00	0,00
Ti-22Nb	70,98	15,03	5,91	8,48	0,00	0,00
Ti-40Nb	69,76	15,59	8,12	6,54	0,00	0,00

Fonte: AUTOR, 2021.

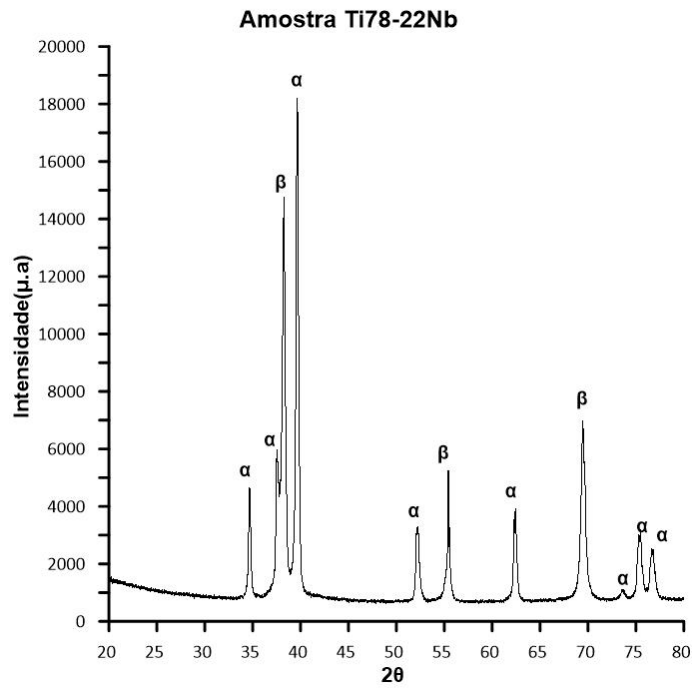
5.2.2 Difração de raio-x

O difratograma das duas composições de liga, estão apresentados nas Figuras 31 e 32. Observa-se que na liga Ti-22Nb, os picos relacionadas a fase α tem uma maior intensidade, enquanto na liga Ti-40Nb há um aumento na intensidade dos picos relacionadas a fase β . Isto é justificado pelo caráter betâgenico do nióbio, ou seja, a adição de maiores porcentagens deste no titânio promove uma maior estabilização da fase β , provocando então uma redução da fase α presente. Além disso, conforme o esperado não foi constatado a formação de fases metaestáveis, visto que o resfriamento foi realizado dentro do forno, com taxas de resfriamento baixas.

A formação de componentes intermetálicos, tais como os carbonetos de titânio também não foi observada em nenhuma das composições.

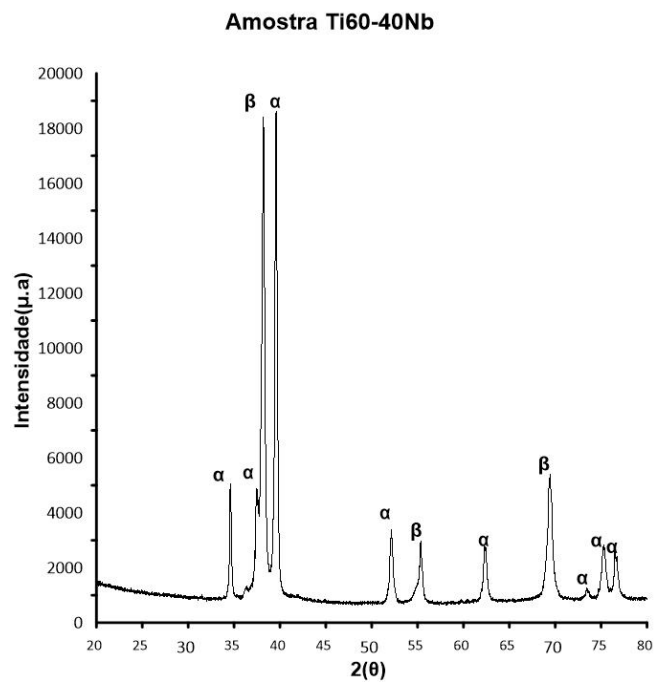
Vale ressaltar, ainda que, não houve nenhum pico de incidência relacionado aos componentes do sal cloreto de potássio, logo estes não entraram nos poros das amostras.

Figura 31 - Difratoograma Liga Ti78-22Nb.



Fonte: AUTOR, 2021.

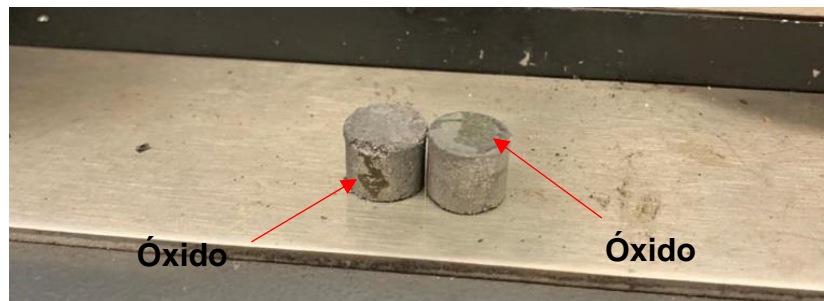
Figura 32 - Difratoograma Liga Ti-40Nb.



Fonte: AUTOR, 2021.

A ausência de óxidos na estrutura das amostras foi detectada, indicando que de fato o sal serviu como uma barreira protetora importante entre o ambiente e as amostras. Entretanto, após o processo de sinterização, observou-se que ambas as amostras apresentaram em sua superfície uma camada de óxido (Figura 33). Outro fator importante, é que as massas dos CP não aumentaram após o processo de sinterização. Caso tivesse ocorrido o contrário, isto indicaria uma provável contaminação por oxigênio.

Figura 33 - Amostras após processo de sinterização.



Fonte: AUTOR, 2021.

5.3 POROSIDADE

A porosidade é um fator intrínseco da MIM, apresentando papel fundamental para determinadas aplicações funcionais, sobretudo na área biomédica. Isso está relacionado ao processo de osteointegração, que é favorecido pelos poros, devido a criação de uma interface sólida entre o material do implante e o tecido ósseo (GOIA, 2013). Entretanto, para a aplicação em estruturas aeroespaciais, a porosidade desempenha um papel inverso, visto que favorece o surgimento de trincas, além de diminuir as propriedades mecânicas das ligas.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de porosidade, calculados a partir do princípio de Arquimedes e através do software Image J. Os valores de porosidade aparente correspondem a porosidade aberta, ou seja, interconectada, a qual é a porosidade que favorece o crescimento ósseo para o caso de aplicações biomédicas. A porosidade calculada pela análise de imagens é a soma da porosidade aberta e fechada e por isso apresenta valores maiores, a pequena diferença entre os valores de porosidade aberta e total indica que a maior parte da porosidade é aberta. Observa-se

que a porosidade média para as duas composições é acima de 30%, que segundo a literatura é o valor adequado para o crescimento ósseo. Yu, *et al.*, (2011), em seu estudo com ligas porosas de titânio, verificaram que biomateriais com porosidade próxima de 30% auxiliam no processo de osteointegração.

Por outro lado, Goia (2013) em seu estudo *in vivo*, no qual usou coelhos como cobaias, realizando a implantação de biomateriais porosos nestes, verificou que os biomateriais que possuem porosidades próximas a 40% apresentaram os melhores resultados para osteointegração.

Tabela 12 - Valores de porosidades das amostras sinterizadas.

Composição	Porosidade Aparente (%)	Porosidade total via Image J(%)
Ti - 22Nb	29,80 ± 2,82	33,40 ± 2,68
Ti - 40Nb	36,90 ± 3,77	43,90 ± 1,97

Fonte: AUTOR, 2021.

A porosidade está relacionada com a porcentagem de nióbio, a qual aumenta com o acréscimo deste, estando de acordo com os resultados apresentados acima. Isto é atribuído principalmente a maior temperatura de fusão e conseqüentemente maior temperatura de sinterização do nióbio. A maior quantidade de nióbio na liga faz com que sejam necessárias temperaturas maiores a fim de aumentar a densificação. Além disso, o tamanho de partícula grande do nióbio (granulação grosseira) quando comparado ao titânio acarreta em uma longa distância que os átomos de nióbio têm que percorrer, dificultando assim o processo de difusão. Por outro lado, espera-se que com partículas de nióbio com granulação mais fina, o crescimento dos pescoços se processe mais rapidamente, devido a maior energia de superfície presente, aumentando assim a taxa de difusão entre as partículas, diminuindo a porosidade das amostras.

Nakajima e Koiwa (1991) verificaram que o coeficiente de difusão do nióbio ($5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1500°C) é sempre menor que o de titânio ($1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a 1500°C) na fase beta do titânio, indicando que o nióbio apresenta dificuldade para difundir para dentro da matriz, assim sendo, com o aumento da porcentagem de nióbio, ocorre uma diminuição da difusão, provocando então um acréscimo de porosidade.

Vale ressaltar, ainda que, a força motriz para o processo de difusão é a temperatura, logo quanto maior a temperatura para uma mesma composição de liga, mais intenso será o processo de difusão das partículas, havendo maior ligação entre estas, diminuindo assim a existência da porosidade (DAUDT, HACKEMÜLLER e BRAM 2019).

Este resultado está de acordo com obtidos na literatura, por exemplo Zhao *et al.*, 2013, no estudo de ligas de Ti-Nb com composição variando entre 10% e 22% de nióbio produzidas por MIM, verificaram que o aumento da concentração de nióbio na liga acarretou no acréscimo de porosidade. Além disto, Ferreira (2013) em seu estudo de ligas de Ti-Nb produzidas por MP observou o mesmo.

5.4 MICRODUREZA VICKERS

A Tabela 13 apresenta as médias dos valores de microdureza, juntamente com o respectivo desvio-padrão. Observa-se que o desvio-padrão apresentado pelas amostras, é devido a existência de diferentes fases na microestrutura, conforme mostrado nas imagens de MEV e confirmado pelos DRX. A dureza das ligas Ti-Nb está relacionada com as fases, obedecendo a seguinte relação em ordem decrescente: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$ (LEE, JUN e LIN, 2002). Portanto, ligas que possuem mais de uma fase tendem a apresentar uma maior variação na dureza.

Tabela 13 - Microdureza vickers.

Composição	Microdureza Vickers (HV)	Desvio \pm (HV)
Ti-22Nb	230,50	34,10
Ti-40Nb	202,70	15,60

Fonte: AUTOR, 2021.

A liga Ti-40Nb exibiu valores de microdureza inferiores quando comparado a liga de Ti-22Nb, o que é atribuído a maior quantidade de nióbio presente na liga. O nióbio é mais macio que o titânio, logo aumentando a concentração do mesmo, espera-se uma redução na dureza. Além disso, a maior quantidade de nióbio presente na liga acarreta

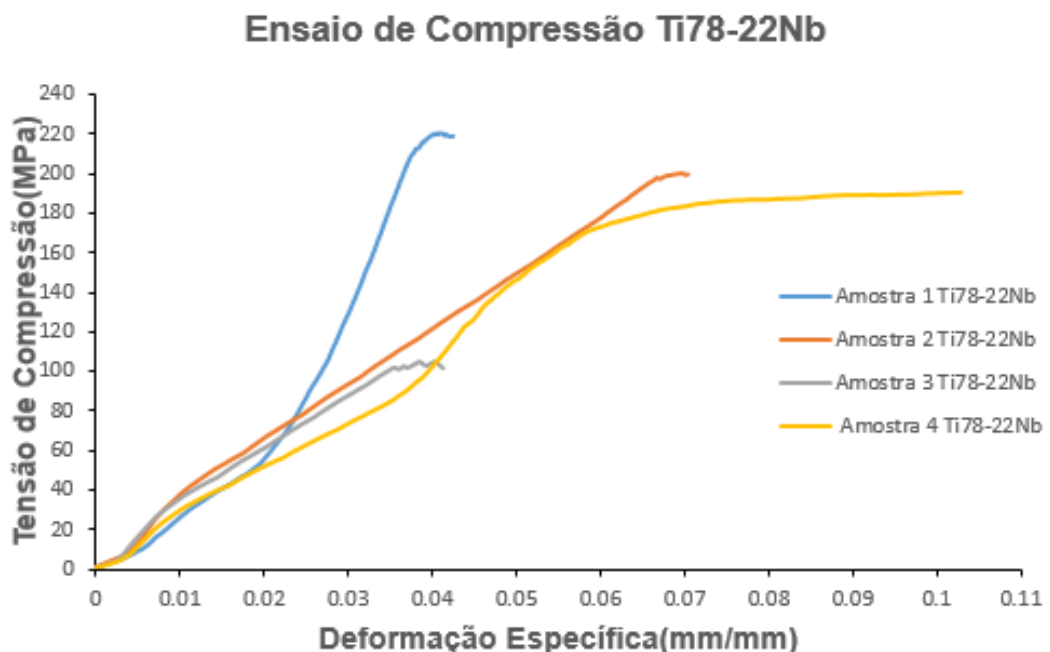
na formação de maiores porcentagens de fase β , o que também pode acarretar na diminuição da dureza, conforme relatado por Gutiérrez *et al.*, (2017).

Os resultados encontrados estão de acordo com os apresentados na literatura. Em Thoemmes *et al.*, (2016), no estudo de ligas Ti-Nb para aplicação biomédica, com teor de nióbio variando entre 10% e 50% de nióbio, observa-se que os valores de microdureza aumentam, atingindo o valor máximo em 30% de nióbio. Após este valor, uma redução significativa na microdureza ocorre. Novamente, em Thoemmes *et al.*, (2019), no estudo de ligas Ti-Nb fundidas, com composição variando entre 20% a 35% de nióbio, observa-se que após 27,5% de nióbio, acontece uma redução na microdureza das amostras. Ao final, vale ressaltar, que em Lee *et al.*, (2002), no estudo de ligas Ti-Nb com composição variando entre 0% e 35% de nióbio, ocorre o mesmo fenômeno relatado por Thoemmes *et al.*, (2019).

5.5 ENSAIO DE COMPRESSÃO

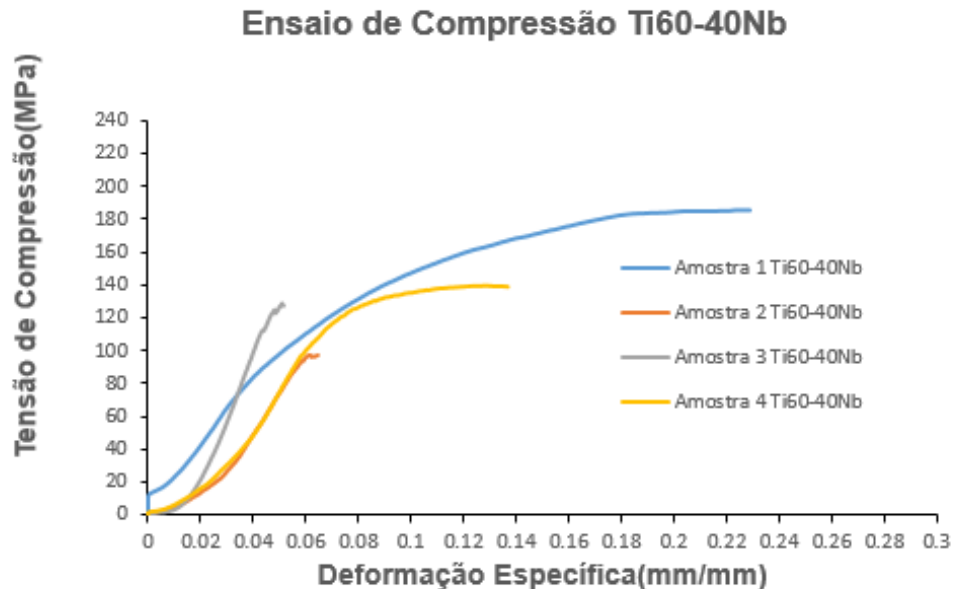
Com os dados obtidos através dos ensaios de compressão, foram gerados gráficos tensão versus deformação específica para ambas as composições, conforme Figuras 34 e 35.

Figura 34 - Curva tensão versus deformação específica Ti-22Nb.



Fonte: AUTOR, 2021.

Figura 35 - Curva tensão versus deformação específica Ti-40Nb.



Fonte: AUTOR, 2021.

Na Tabela 14 estão apresentadas as médias da tensão de compressão máxima, tensão de escoamento e do módulo de elasticidade, com o respectivo desvio-padrão. Nota-se que a liga Ti-22Nb possui valores superiores quando comparado a liga Ti-40Nb. Isto está relacionado à porosidade das amostras, presente, que atua diminuindo a resistência mecânica, e diminuindo o módulo de elasticidade. Além disso, a adição de nióbio também contribui para a diminuição do módulo de elasticidade, devido ao aumento de volume de fase β . Em Hon, Wang e Pan, (2003), observa-se que a adição de nióbio em ligas $\alpha+\beta$, ocasiona aumento na resistência mecânica. Entretanto, quando adicionado em ligas que possuem somente fase β , o nióbio ocasiona redução da resistência mecânica.

O efeito do aumento da adição de nióbio em ligas $\alpha+\beta$ que deveria contribuir para um ganho na resistência mecânica descrito na literatura (HON, WANG e PAN, 2003) não foi observado devido ao aumento da porosidade, cujo efeito sobressaiu.

A baixa tensão de compressão máxima apresentada pelas ligas Ti-22Nb e Ti-40Nb foi relacionada a presença de porosidades na estrutura.

Tabela 14 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-Nb.

Liga	Tensão Máxima de Compressão (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de Escoamento(MPa)
Ti-22Nb	178,99 ± 51,26	3,37 ± 1,43	156,97 ± 67,01
Ti-40Nb	137,23 ± 36,41	1,83 ± 0,44	113,43 ± 19,36

Fonte: AUTOR, 2021.

Na Tabela 15, estão apresentados os resultados descritos em Xu *et al.*, (2013), De Oliveira *et al.*, (2015) e Xiong *et al.*, (2007). Nota-se que em ambos, o aumento da porosidade nas ligas Ti-Nb é o fator preponderante para a redução do módulo de elasticidade e da tensão de compressão. Os resultados encontrados por Xu *et al.*, (2013), são superiores aos encontrados neste trabalho, o que é atribuído a utilização de partículas de nióbio grosseiras. Ao final, salienta-se que os valores encontrados estão próximos dos descritos na literatura para a mesma faixa de porosidade.

Tabela 15 - Propriedades mecânicas das ligas Ti-26 Nb e Ti-35Nb.

(continuação)

Liga	Porosidade	Módulo de Elasticidade(GPa)	Tensão de Compressão(MPa)	Referências
Ti-26Nb	0%	4,57	212,70	XU <i>et al.</i> , 2013.
Ti-26Nb	40%	3,74	146,70	XU <i>et al.</i> , 2013.
Ti-26Nb	70%	2,23	94,80	XU <i>et al.</i> , 2013.
Ti-35Nb	17%	25,60	909,78	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015.
Ti-35Nb	63%	2,50	33,12	DE OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2015.

Tabela 15- Propriedades mecânicas das ligas Ti-26 Nb e Ti-35Nb.

(conclusão)				
Liga	Porosidade	Módulo de Elasticidade(GPa)	Tensão de Compressão(MPa)	Referências
Ti-26Nb	50%	5,00	200,00	XIONG <i>et al.</i> , 2007.
Ti-26Nb	70%	1,50	50,00	XIONG <i>et al.</i> , 2007.
Ti-26Nb	80%	0,50	10,00	XIONG <i>et al.</i> , 2007.

Fonte: AUTOR, 2021.

Quando se compara os resultados apresentados por amostras porosas de titânio (BARBOSA *et al.*, 2015; DEHGHAN-MANSHADI *et al.*, 2018) para a mesma faixa de porosidade, com as ligas Ti-Nb deste trabalho, observa-se que os valores são próximos. Portanto, as ligas Ti-Nb são candidatas para substituir o titânio nas aplicações biomédicas.

No estudo do comportamento do osso cortical de fêmures e vértebra em humanos Bilezikian, Raisz e Rodan, (2002), relataram os seguintes valores encontrados (Tabela 16). Observa-se que a tensão de compressão máxima da liga Ti-22Nb está próxima ao limite de compressão máxima do osso cortical (osso do fêmur), por outro lado a liga Ti-40Nb apresentou valores inferiores de tensão de compressão máxima.

Tabela 16 - Valores médios do osso humano.

Tipo de Osso	Carga	Densidade (g/cm ³)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Cortical (Osso do fêmur)	Compressão	1,85	193,00	11,50
Trábecula(Corpo Vertebral)	Compressão	0,31	6,00	7,60

Fonte: Adaptado de BILEZIKIAN, RAISZ e RODAN, 2002.

Com relação ao módulo de elasticidade, ambas as ligas apresentaram valores baixos. Na Tabela 17 estão apresentados os resultados para o módulo de elasticidade para o osso trabecular, utilizando diferentes testes. Comparando-se os valores de módulo de elasticidade encontrados para as ligas Ti-22Nb e Ti-40Nb, com os descritos na literatura, nota-se que estão próximos.

Tabela 17 -Estudos que avaliaram módulo de elasticidade do osso trabecular.

Tipo de Osso	Estudo	Modelo de Teste	Resultados(GPa)
Trabecular	RYAN e WILLIAMS(1989)	Compressão	0,4-3,6
Trabecular	RHO, ASHAMN e TURNER(1993)	Microtração e Ultrassom	10,4-10,8
Trabecular	WILLIAMS e LEWIS(1982)	Elemento Finito	1,3
Trabecular	VAN RIETBERGEN, et al.,(1995)	Elemento Finito	2,23

Fonte: AUTOR, 2021.

A porosidade apresentada pelas ligas é compatível com a porosidade óssea (entre 10% e 68%) (GOIA,2013).

As ligas Ti-Nb, fabricadas neste trabalho são de fato um promissor biomaterial para implantes biomédicos, apresentando propriedades semelhantes ao osso humano, como resistência a compressão (osso cortical), módulo de elasticidade (osso trabecular) e porosidade. Entretanto, esta elevada porosidade presente, foi relacionada a baixa tensão de ruptura apresentada durante o ensaio de compressão, quando comparada as ligas Ti-Nb densas.

6. CONCLUSÕES

A fabricação das ligas Ti-Nb por MIM possibilitou a obtenção de valores de porosidades entre 30% a 45%, adequados para a aplicação biomédica, uma vez que favorecem o processo de osteointegração, entretanto acabou por contribuir de forma significativa na redução das propriedades mecânicas de liga, sobretudo na baixa tensão de ruptura apresentada no ensaio de compressão das amostras. A adição do nióbio, possibilitou a formação de ligas com porcentagens de fase β superiores, confirmando o caráter betâgenico do elemento.

Já a temperatura de 1200°C utilizada no processo, foi eficiente para promover a sinterização do titânio, e acarretou na formação de fase β nas ligas Ti-Nb com porcentagens de porosidade elevadas. Vale ressaltar, ainda que, as propriedades mecânicas das ligas foram satisfatórias tendo em vista a aplicação em implantes biomédicos, apresentando propriedades semelhantes as apresentadas pelo osso cortical e trabecular. A porosidade contribui para redução do módulo de elasticidade e da resistência à compressão.

Por outro lado, a sinterização alternativa utilizando sal de cloreto de potássio, foi eficiente de fato, evitando assim entrada de oxigênio nas amostras, e possibilitando o processo de sinterização. Entretanto, as estruturas que estas amostras apresentaram foi heterogênea, com a presença de regiões ricas em nióbio ou titânio, indicando que o processo de difusão não foi suficiente para completa homogeneização da liga. Isto está relacionado ao uso de pós elementares e as partículas grosseiras do nióbio, os quais atuam de maneira importante para a diminuição do processo de difusão. Apesar da microestrutura não homogênea, foi possível sinterizar as amostras produzidas a partir de pós grosseiros de baixo custo, possuindo características requeridas para a área biomédica, com propriedades mecânicas compatíveis para o nível de porosidade obtido. Portanto, a sinterização com proteção de sal fundido pode ser aplicada em pós que apresentem granulação grosseira, ou em pós advindos de processos que não possuam controle rígido de granulometria. Além disso, como neste método não se utiliza fornos a vácuo ou com atmosfera controlada para a sinterização, o custo de produção diminuiu consideravelmente.

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se investigar o uso da sinterização com proteção de sal fundido para pós que apresentem granulação fina e estrutura definida. Ao final, ainda se recomenda a utilização e posterior investigação

deste método alternativo de sinterização para a aplicação de tratamento térmico em ligas Ti-Nb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLHASANI, H. MUHAMAD, N. **Reological investigation of a starch-based and feedstock for metal injection molding.** International Journal of Mechanical and Materials Engineering, v.4, n.3, pp 294-299, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. ASM Metals Handbook. **Powder metallurgy.** v.7.1993.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS.ASM. **Binary's Alloy Phase Diagrams.** 2 ed. 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E9: Standard test methods of compression testing of metallic materials at room temperature.** ASTM, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F 67-13: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications.** West Conshohocken: ASTM, 2013.

ASSIS, S.L. **Investigação Da Resistência À Corrosão Da Liga Ti-13Nb-13Zr Por Meio De Técnicas Eletroquímicas E De Análise De Superfície.** Tese. Instituto de Pesquisas Nuclear e Energéticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

BARBOSA, A.P.C.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H.P.; STÖVER, D. **Fabrication of titanium implants with a gradient in porosity by 2-Component-MIM.** Powder Inject. Mould. Int.PIM, v.6, pp 69-73, 2012.

BILEZEKIAN, J.P.; RAISZ, L.G.; RODAN, G.A. **Principles of bone biology.** 2 ed. San Diego Academia Press: 2002.

CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** São Paulo: Editora LTC, 2002.

CASAGRANDE, J. **Estudo das Propriedades mecânicas da Liga Ti-Nb sinterizada para aplicação na área biomédica.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em

Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CASAGRANDE, J.; DALEFFE, A.; GRUBER, V.; CASTELAN, J.; BROGNI, A.; SHAEFFER, L. **Estudo das propriedades mecânicas de uma liga Ti-Nb Sinterizada para aplicação biomédica**. 30º SENAFOR - 7º Encontro de Metalurgia do Pó-1º Conferência Internacional Metalurgia do Pó, pp.303-321, de 20 a 22 de outubro de 2010.

CHIAVERINI, V. **Metalurgia do Pó – Técnicas e produtos**. ABM. 3 edição, São Paulo, pp.344, 1992.

COLLINGS, E. W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. American Society for Metals, 1983.

CREMASCO, A.; ANDRADE, P.N.; CONTIERI, R.J.; LOPES, E.S.N.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. **Correlations between aging heat treatment, ω phase precipitation and mechanical properties of a cast Ti–Nb alloy**. Materials & Design, v.32, n.4, pp. 2387-2390, 2011.

CRISTOFOLINI, I.; RAO, A.; MENAPACE, C.; MOLINARI, A. **Influence of sintering temperature on the shrinkage and geometrical characteristics of steel parts produced by powder metallurgy**. Journal of Materials Processing Technology, v.210, pp.1716–1725, 2010.

DA SILVA, W.D.; CORREA, W.; CÉSAR, J.L.; DIAS, A. M. **Desenvolvimento de Bucha por Metalurgia do Pó: Substituição do Processo de Fabricação**. 38º SENAFOR- 7º Conferência Internacional Metalurgia do Pó, 2018.

DASH, A.; VASSEN, R.; GUILLON, O. *et al.* **Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air**. *Nat. Mater.* v.18, pp 465–470, 2019.

DAUDT, N.F.; HACKEMÜLLER, F.J.; BRAM, M. **Manufacturing of Ti-10Nb based metal sheets by tape casting**. Materials Letters, v.237, pp.161-164, 2019.

DE MELO, A.L.V. **ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE CHAPAS DE Ti ASTM grau 5 (Ti6Al4V) SOLDADAS POR LASER Nd:YAG**. Dissertação. Programa de Pós-

Graduação em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

DE OLIVEIRA, C.S.S.; GRIZA, S.; DE OLIVEIRA, M.V.; RIBEIRO, A.A.; LEITE, M.B. **Study of the porous Ti35Nb alloy processing parameters for implant applications.** Powder Technology, v.281, pp.91-98, 2015.

DEGHAN-MANSHADI, A.; CHEN, Y. SHI, Z.; BIRMINGHAM, M.; STJOHN, D.; DARGUSCH, M.; QIAN, M. **Porous Titanium Scaffolds Fabricated by Metal Injection Moulding for Biomedical Applications.** Materials, v.11, n.9, pp.1573, 2018.

DONACHIE, M.J. **Titanium: a technical guide.** Materials Park, OH: ASM International, 1988.

DUVAZEIM, J.H. **OBTENÇÃO DE LIGAS À BASE DE TITÂNIO-NIÓBIO-ZIRCÔNIO PROCESSADOS COM HIDROGÊNIO E METALURGIA DO PÓ PARA UTILIZAÇÃO COMO BIOMATERIAIS.** Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Esquematização processo de prensagem a quente. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics/Densification>. Acesso em: 25 de março de 2021.

Etapas da Moldagem de Pós metálicos por Injeção. Disponível em: <http://www.custompartnet.com/wu/metal-injection-molding>. Acesso em: 8 de maio de 2020.

FANG, Z.Z. **Sintering of advanced materials.** 1 ed. Elsevier, Amsterdam/New York, 2010.

FERREIRA, E. T. **Ligas Ti-Nb processadas por metalurgia do pó para aplicação como biomaterial.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FROES, F.H. **TITANIUM: Physical Metallurgy, Processing and Applications** 1 ed .Materials Park, OH: ASM International, 2015.

GALIO, A.F. **Produção de implantes de titânio, via moldagem por injeção de pós de hidretos de titânio**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMNAI, R.; GOGIA, A. **Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review**. Progress in Materials Science, v.54, n.3, pp. 397–425, 2009.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. John Wiley & Sons, New York, INC, 1996.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection Molding Of Metals And Ceramics Metal Powder Industry**. 1997.

GERMAN, R.M. **Progress in titanium metal powder injection molding**. Materials, v.6, pp. 3641-3662, 2013.

GOIA, T. S. **Avaliação in vivo e in vitro de ligas porosas de Ti-13Nb-13Zn obtidas por metalurgia do pó**. Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

GOIA, T. S. **Implantes Porosos à Base de Titânio, Avaliação in vivo e in vitro**. Tese. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GOMES, C.C.; MOREIRA, L.M.; SANTOS, V.J.S.V; RAMOS, A.S.; LYON, J.P.; SOARES, C.P.; SANTOS, F.V. **Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants**. Genet. Mol. Biol, v.34, pp. 116–121, 2011.

GOSPODINOV, D.; FERDINANDOV, N.; DIMITROV, S. **Classification, properties and application of titanium and its alloys**. Proceedings Of University of Ruse, pp.27-32,2016.

Grupo Setorial da Metalurgia do Pó. Disponível em:www.metalurgiadopo.com.br. Acesso em 28 de junho de 2020.

GULERYUZ, H.; CIMENOGLU, H. **Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation.** Surf Coat Technol, v.192, n.3, pp.164-70, 2005.

GUTIÉRREZ, J. J. M.; BONISCH, M.; PANAGIOTOPOULOS, N. T.; CALIN, M.; PAPAGEORGIOU, D. G.; GEBERT, A.; LEKKA, C. E. **Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys.** Journal of Alloys and Compounds, v.696, pp.481-489, 2017.

HON, Y.H.; WANG, J.Y.; Y.N. PAN. **Composition/Phase Structure and Properties of TitaniumNiobium Alloys.** Materials Transactions, vol. 44, n.11, pp. 2384-2390, 2003

KNEWITZ, F.L. **Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

LAHEURTE, P.; EBERHARDT, A.; PHILIPPE, M. J. **Influence of microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy.** Materials Science and Engineering A, v.396, n.1-2, pp.223-230, 2005.

LEE, C.M.; JU, C.P.; LIN, J.H.C. **Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys.** Journal of Oral Rehabilitation, v. 29, n.4, pp. 314-322, 2002.

LIMBERG, W.; AUST, E.; EBEL, T.; GERLING, R.; OGER, B. **Metal Injection moulding of an advanced bone screw 7Nb alloy powder.** Euro PM2004: Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, pp. 457-462, Vienna, Austria, 2004.

LONG, M.; RACK, H.J. **Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective.** Biomaterials, v.19, pp.1621-1639, 1998.

LOPES, É.S. **Correlação entre transformação de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas.** Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

LUTJERING, J.C.; WILLIAMS, J.C **Titanium.** 2ed. Springer, Berlin, 2007.

LUZ, A. H.; MUFARREJ, M. P.; SILVA, W. C. **Minério de nióbio**. Trabalho Disciplina de Tecnologia Metalúrgica, Belém/PA, 2010.

MADEIRA, L.G.G. **Processamento Cerâmico**. Disponível em: <https://docplayer.com.br/5119940-Fluxograma-basico-para-fabricacao-de-um-produto-ceramico-convencional.html>. Acesso em: 15 de abril de 2021.

MARKHOFF, J.; WEINMANN, M.; C. SCHULZE, C.; R. BADER, R. **Influence of different grained powders and pellets made of Niobium and Ti-42Nb on human cell viability**. Materials Science and Engineering C, vol. 73, p. 756–766, 2017

MARTINS, G.; SILVA, C. R. M.; NUNES, C.A. **Beta Ti-45Nb and Ti-50Nb Alloys Produced by Powder Metallurgy for Aerospace Application**. Materials Science Forum 660-661, pp. 405-409, 2010.

MENEGOTTO, J.C. **Estudo da processabilidade de titânio e ligas pela técnica de metalurgia do pó**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

METIKOŠ-HUKOVIĆ, M.; KWOKAI, A.; PILJAC, J. **The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution**. Biomaterials, v.24, n.21, pp.3765-3775, 2003.

MORITA, T.; HATSUOKA, K.; LIZUKA, T.; KAWASAKI, K. **Strengthening of Ti-6Al-4V Alloy by Short-Time Duplex Heat Treatment**. Materials Transactions, v. 46, n. 7, p.1681-1686, 2005.

MORO, N.; AURAS, A., **Processo de Fabricação- metalurgia do pó e o futuro da indústria**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

NAKAJIMA, H.; KOIWA, M. **Diffusion in Titanium**. ISIJ International, v.31, n.8, pp. 757-766, 1991.

OLIVEIRA, H. S. de. **Efeito do teor de nióbio e da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e resistência à corrosão de ligas Ti-Nb**. Tese. Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

PERIPOLLI, R.A.P. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA DE FERRO-FÓSFORO POROS. Trabalho de Conclusão de Curso.** Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2019.

PETERS, M.; HEMPTENMACHER, J.; KUMPFERT, J.; LEYENS, C. **Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys.** In Titanium and Titanium Alloys (eds C. Leyens and M. Peters), p. 01-36, 2003.

PINTO, G.R.R., **Caracterização de ligas a base de titânio com adição de Nb, Zr e Pd, para finalidades biomédicas.** Dissertação. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

QIAN, M.; FROES, F.H., **Titanium Powder Metallurgy –Science, Technology and Application.** Butterworth-Heinemann, OXFORD, UK, 2015.

RHO, J. Y., ASHMAN, R. B.; TURNER, C. H. **Young's modulus of trabecular and cortical bone material: ultrasonic and microtensile measurements.** Journal of Biomechanics, v. 26, n.2, pp.111-119, 1993.

RHODES, C. G. **Microscopy and titanium alloy development.** Applied Metallography, Rockwell International Center, pp. 237-249, 1986.
<https://www.britannica.com/technology/advanced-ceramics/Densification>

RIETBERGEN, V. B.; WEINANS, H.; HUISKES, R.; ODGAARD, A. **A new method to determine trabecular bone elastic properties and loading using micromechanical finite-element models.** Journal of Biomechanics, v.28, n.1, pp 69–81, 1995.

RYAN, J. C.; WILLIAMS, J. L. **Tensile testing of rodlike trabeculae excised from bovine femoral bone.** Journal of Biomechanics, v. 22, n.4, pp. 351-355, 1989.

SANTOS, D.R.D. **OBTENÇÃO DA LIGA Ti-35Nb POR METALURGIA DO PÓ PARA UTILIZAÇÃO EM PROTESES ORTOPÉDICAS.** Tese. Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, Guarantiguetá, São Paulo, 2006.

SAVI, J. R. **Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro Wc-6Co**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Porto Alegre, 2011.

SCHAEFFER, L. **Conformação Mecânica**. 2^o edição. Imprensa Livre, Porto Alegre, pp.168, 2004.

SCHNEIDER, A. D. **Formação de texturas cristalográficas em filmes finos de NbN**. Santa Maria, 2017.

SCHWANKE, C.M. **Obtenção de titânio e suas ligas particuladas pelo processo Hidretação-Dehidretação**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

SHA, W.; MALINOV, S. **Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications**. Woodhead Publishing, Cambridge, 2009.

SHACKELFORD, F. **Introduction to material science for engineers**. 3 ed. Macmillian: 1990.

SILVA, A.G.P.; JÚNIOR, C.A. **Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação**. Cerâmica, v.44, n.286, 1998.

SOUZA, A. R. B. de. **Desenvolvimento de uma nova prótese para substituição de disco da coluna vertebral lombossacra através da metalurgia do pó**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

TADDEI, E. B.; HENRIQUES, V.A.R.; SILVA, C. R. M.; CAIRO, C. A. A. **Production of new titanium alloy for orthopedic implants**. Materials Science and Engineering C, v.24, n.5, pp. 683-687, 2004.

THAVANAYAGAM, G.; PICKERING, K.L; SWAN, J.E.; CAO, P. **Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding**. Powder Technology, v.269, pp. 227-232, 2015.

THOEMMES, A. BATAEV, I.A.; BELOUSOVA, N.S.; D. V. LAZURENKO, D.V. **Microstructure and mechanical properties of binary Ti-Nb alloys for application in medicine.** Int. Forum Strateg. Technol – IFOST, pp.26-29, 2016.

THOEMMES, A. BATAEV, I.A.; BELOUSOVA, N.S.; D. V. LAZURENKO, D.V. **Structure and Phase Composition of Biomedical Alloys of the Ti – Nb System in Cast Condition and After Heat Treatment.** Metal Science and Heat Treatment, v.60, n.10, pp.44-51, 2019.

TUNCER, N.; BRAM, M.; LAPTEV, A.; BECK, T.; MOSER, A.; BUCHKREMER, H.P. **Study of metal injection molding of highly porous titanium by physical modeling and direct experiments.** Journal of Materials Processing Technology, v.214, pp. 1352-1360, 2014.

WATTERS, E.P.J.; SPEDDING, P.L.; GRIMSHAW, J.; DUFFY, J.M.; SPEDDING, R.L. **Wear of artificial hip joint material.** Chemical Engineering Journal, v.112, pp.137–144, 2005.

WILLIAMS, J. L.; LEWIS, J. L. **Properties and an anisotropic model of cancellous bone from the proximal tibia epiphysis.** Journal of biomechanical Engineering, v.154, n.1, pp 50-56, 1982.

XIONG, J. Y.; LI, Y. C.; YAMADA, Y.; HODGSON, P. D., WEN, C. E. **Processing and Mechanical Properties of Porous Titanium-Niobium Shape Memory Alloy for Biomedical Applications.** Materials Science Forum, v.561-565, pp.1689–1692, 2007.

XIONG, J.; Y, L.; HODGSON, P.D.; WEN, C. **In vitro osteoblast-like cell proliferation on nano-hydroxyapatite coatings with different morphologies on a titanium-niobium shape memory alloy.** Journal of Biomedical Materials Reserach A, v.95, n.3, pp.766- 773, 2010.

XU, L.J.; XIAO, S.H.; TIAN, J.; CHEN, Y.Y.; HUANG, Y.D. **Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v.19, n.3, pp.639-644, 2009.

XU, J.; WENG, X. J.; WANG, X.; HUANG, J. Z.; ZHANG, C.; MUHAMMAD, H.; MA, X.; LIAO, Q. D. **Potential use of porous titanium–niobium alloy in orthopedic implants: preparation and experimental study of its biocompatibility in vitro.** PLoS One 8:e79289, 2013.

YU, S.; YU, Z.; WANG, G.; HAN, J.; MA, X.; DARGUSCH, M. S. **Biocompatibility and osteoconduction of active porous calcium–phosphate films on a novel Ti–3Zr–2Sn–3Mo–25Nb biomedical alloy.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.85, n.2, pp.103-115, 2011.

ZHAO, D.; CHANG, K.; EBEI T.; QIAN, M.; WILLUMEIT, R.; YAN, M.; PYCZAK, F. **Microstructure and mechanical behavior of metal injection molded Ti–Nb binary alloys as biomedical material.** Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, v.28, pp. 171-182, 2013.

ZHU, S. L.; WANG, X. M.; XIE, G. Q.; QIN, F. X.; YOSHIMURA, M.; INOUE, A. **Formation of Ti-based bulk glassy alloy/hydroxyapatite composite.** Scripta Materialia, v.58, n.4, pp.287-290, 2008.