



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia



Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais  
PPGE3M

## **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA LIGA MECÂNICA DE $Ti_xNb$ OBTIDA POR METALURGIA DO PÓ**

**MATEUS MILANEZ**

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2015

**MATEUS MILANEZ**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA LIGA  
MECÂNICA DE  $Ti_xNb$  OBTIDA POR METALURGIA DO PÓ**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Prof. Dr.Ing. Lirio Schaeffer

Porto Alegre

2015

**MATEUS MILANEZ**

**AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO DESGASTE DA LIGA  
MECÂNICA DE  $Ti_xNb$  OBTIDA POR METALURGIA DO PÓ**

Esta dissertação de mestrado foi julgada e aprovada para obtenção do título de Mestre em Processos de Fabricação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof. Dr. Ing. Lírio Schaeffer  
Orientador

---

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGE3M

Porto Alegre, 15 de Dezembro de 2015.

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Anderson Daleffe (SATC)

Prof. Dr. Elidio Angioletto (UNESC)

Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha (UNESC)

Dedico esta dissertação aos meus Pais, Irmãos, Esposa e Amigos pelos incentivos e compreensão.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelas oportunidades.

Ao Professor Dr. Lirio SCHAEFFER, L. por acreditar e orientar a execução deste trabalho.

Ao Professor Dr. Alexandre Milanez pelo suporte técnico e incentivo.

A SATC por incentivar o desenvolvimento tecnológico deste trabalho.

A UNESC/Lafen, na pessoa do Professor Dr. Marcio Roberto da Rocha, por incentivar e auxiliar no desenvolvimento e caracterização do trabalho.

A CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração pelo fornecimento do Nióbio.

## RESUMO

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo da produção de peças pelo processo da metalurgia do pó que formaram liga metálica na fase de moagem dos pós metálicos. Para o desenvolvimento do estudo, optou-se pela utilização de pós metálicos de titânio e nióbio, pois a sua interação, reduz a temperatura de transformação da fase Ti- $\alpha$  para Ti- $\beta$ , que por sua vez pode ser utilizada em implantes e sistemas de fixação óssea. As concentrações de massa das amostras produzidas por metalurgia do pó foram de 75%Ti/25%Nb e 50%Ti/50%Nb. Inicialmente as amostras foram processadas em um moinho atritor, a rotação de 200 rpm por 80 horas com atmosfera inerte, favorecendo a formação de soldas frias e por sua vez difusão entre as partículas. As misturas foram então compactadas em duas etapas, com a primeira em uma matriz rígida de ação simples e na segunda, com uma ferramenta por ação isostática, para se obter uma melhor densificação e boa resistência mecânica a verde da peça. A sinterização foi realizada em atmosfera inerte de argônio, através de um fluxo contínuo do gás. O incremento da concentração do Nb na matriz do Ti afeta a difusão, estabilizando a fase- $\beta$  no processo de moagem, afetando também, as propriedades mecânicas, aumentando a resistência e reduzindo o módulo de elasticidade. As partículas de Nb reduziram os esforços gerados durante o desgaste e dificultaram a formação de camadas espessas de óxido atuando como barreira.

**PALAVRAS-CHAVES:** Liga mecânica, metalurgia do pó, liga Ti e Nb, desgaste.

## ABSTRACT

This thesis aims to study the production of parts by powdered metallurgy process that passed through alloy formation in the grinding phase of powdered metals. To develop this study, titanium and niobium powdered metals were chosen, once their interaction reduces the temperature that turns the Ti- $\alpha$  phase to Ti- $\beta$ , which in turn can be used in implants and bone fixation systems. The mass concentrations of the samples produced by powdered metallurgy were 75%Ti/25%Nb and 50%Ti/50%Nb. Initially, the samples were processed in an attritor mill, with a rotation of 200 rpm for 80 hours in an inert atmosphere, favoring the formation of cold welds and diffusion between the particles. The mixtures were then compressed in two stages, with the first in a rigid matrix of simple action, and the second with a tool with isostatic action, in order to obtain a better densification and good mechanical strength of the green part. The sintering was performed in an inert atmosphere of argon, through a continuous flow of gas. The concentration increase Nb on the Ti matrix affects diffusion, stabilizing the  $\beta$ -phase on the milling process, also affecting the mechanical properties by increasing the strength and reducing the elastic modulus. The Nb particles reduced the stresses generated during the wear and hindered the formation of thick oxide layers acting as a barrier.

**KEYWORDS:** Mechanical alloy, powder metallurgy, Ti and Nb Alloy, wear.

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Metalurgia do Pó.....	17
2.1.1 Considerações gerais .....	17
2.1.2 Características dos pós metálicos utilizados na metalurgia do pó.....	19
2.1.3 Moagem de alta energia .....	22
2.1.3.1 Ligas mecânicas obtidas por moagem.....	26
2.1.4 Mistura e lubrificação de pós-metálicos utilizados na metalurgia do pó convencional .....	28
2.1.5 Compactação de pós-metálicos .....	29
2.1.6 Ferramenta de compactação para metalurgia do pó .....	30
2.1.7 Compressão isostática .....	32
2.2 Sinterização na Metalurgia do Pó .....	33
2.2.1 Mecanismo de sinterização das partículas.....	34
2.3 Ligas de Titânio .....	36
2.3.1 Liga Titânio com Nióbio .....	37
2.4 Aplicações da liga de Ti-Nb na área biomédica.....	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 Caracterização da Matéria Prima e Composição da Mistura .....	40
3.2 Moagem.....	41
3.3 Compactação.....	42
3.4 Sinterização.....	44
3.5 Caracterização Microestrutural .....	45
3.6 Caracterização Mecânica .....	45
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	47
4.1 Teste de Rotação de Moagem .....	47
4.2 Obtenção da liga Mecânica por Moagem de Alta Energia .....	48

4.3 Características das Partículas Obtidas pela Moagem.....	51
4.4 Caracterização Microestrutural .....	53
4.5 Características Mecânicas das Amostras Sinterizadas.....	56
5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS .....	61
6 CONCLUSÃO.....	64
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos moinhos de alta energia .....	24
Tabela 2 - Elementos estabilizadores de fase, nas ligas de Titânio, .....	37
Tabela 3 - Desempenho das ligas de Ti-Nb submetidas a compressão e a desgaste adesivo.....	39
Tabela 4 - Propriedades da Liga Ti-15Mo-xNb submetidas a compressão e a desgaste adesivo.....	39
Tabela 5 - Granulometria a laser das partículas presentes nas misturas em diferentes tempos de moagem.....	51
Tabela 6 - Dimensões das amostras verdes após compactação.....	53
Tabela 7 - Dimensões média dos corpos de prova após sinterização.....	53
Tabela 8: Camada oxidada e porosidade das amostras sinterizadas.....	55
Tabela 9 - Microdureza dureza Vickers das amostras sinterizadas.....	56
Tabela 10 - Resultados médios de Tensão Máxima, Módulo de Elasticidade e Deformação na força máxima para as amostras submetidas ao ensaio de compressão.	57

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de Metalurgia do Pó Convencional .....	19
Figura 2 - Partículas com diferentes formas: (a) angular, (b) granular, (c) esferoidal e (d) nodular.....	20
Figura 3 - Representação esquemática dos processos de atomização por (a) água e (b) gás.....	20
Figura 4 – Moinhos de bolas: (a) Moinhos convencionais em escala de produção industrial e (b) esquema de funcionamento. Instalação na Inco Alloys International utilizada no processamento de pós metálicos.....	22
Figura 5 - Estágios do processo de moagem de alta energia em pós com característica (a) Dúctil-Frágil e (b) Dúctil-Dúctil .....	23
Figura 6 - Corte esquemático da cuba de moagem do moinho planetário, com movimento as esferas de moagem.....	25
Figura 7 Moinho de alta energia modelo Spex.....	25
Figura 8: Processo de moagem de alta energia em um moinho de atrito.....	26
Figura 9 - Amostras de (a) Ti20%Nb e (b) amostra de Ti30%Nb processadas em moinho planetário por 20h .....	27
Figura 10 – Difractograma da mistura Ti–35Nb–xSn/15 HA moída por 12h, em (c) somente a mistura e (b) e (a) após processamento de 6 e 12 horas .....	28
Figura 11 - Misturadores industriais do tipo (a) "V"e (b) Duplo Cone.....	29
Figura 12 - Sequência de compactação a frio ferramenta simples.....	31
Figura 13 Sequência de compactação a frio ferramenta de dupla ação.....	31
Figura 14 Sequência de compactação a frio ferramenta flutuante.....	31
Figura 15 - Distribuição da densidade no interior de peças cilíndricas compactadas (a) simples e (b) dupla ação com matriz fixa.....	32
Figura 16 - Molde flexível, utilizado na compactação isostática a frio.....	33
Figura 17 - Esquema representativo da etapa inicial de sinterização em estado solido .	35
Figura 18 - Diagrama de fase da liga Ti Nb, com indicação dos percentuais de 25% e 50% de Nb utilizados na formulação das misturas, e temperatura sinterização de 1100 °C .....	38
Figura 19 - Sistema de fixação para coluna vertebral, fabricada em Ti puro e Ti-6Al-7Nb .....	38
Figura 20 - Diagrama esquemático da metodologia utilizada .....	40

Figura 21 - Morfologia das partículas de Titânio (a) e de Nióbio (b), como recebidas.	40
Figura 22 - Moinho de alta energia Netzsch modelo PE075, com atmosfera controlada, utilizado no desenvolvimento do trabalho Lafen/UNESC.	41
Figura 23 - Fluxograma esquemático do processo de moagem utilizado no processamento das misturas de Ti25%Nb e Ti50%Nb.	42
Figura 24 - Matriz utilizada na compactação de matriz rígida e ação simples, (1) corpo da matriz de aço SAE 4340 temperado e revenido com dureza de 50HRC e punções de aço rápido 50HRC (2) punção superior e (3) punção inferior	43
Figura 25 - Matriz isostática utilizada na última etapa de compactação.	43
Figura 26 - Curva de sinterização com a temperatura no interior da câmara de sinterização.	44
Figura 27 - Imagem das amostras após sinterização, (a) Ti25%Nb e (b) Ti50%Nb.	45
Figura 28 - Máquina de desgaste tribológico pino sob disco, utilizada no experimento.	46
Figura 29 - Difratoograma da amostra Ti25%Nb, em diferentes condições de rotação.	47
Figura 30 - Difratoograma comparativo da amostra Ti-25%Nb, após moagem com intervalos de 20h de processamento.	48
Figura 31 - Difratoograma da amostra Ti50%Nb antes do processamento no moinho de alta energia.	49
Figura 32 - Difratoograma comparativo da mistura Ti-50%Nb após moagem com intervalos de 20h de processamento.	50
Figura 33 - Comparação entre os picos de intensidade em diferentes tempos de processamento para a mistura Ti50%Nb.	50
Figura 34 - MEV das misturas: (a) Ti-25%Nb 40h; (b) Ti-50%Nb 40 h, (c) .Ti-25%Nb 60h; (d) Ti-50%Nb 60 h	52
Figura 35 - MEV das misturas com 80 horas de moagem (a) Ti-25%Nb; (b) Ti-50%Nb.	52
Figura 36 - Amostras com partículas aglomeradas das misturas com 80 horas de moagem (a) Ti-25%Nb; (b) Ti-50%Nb.	53
Figura 37 - Microscopia ótica, sem ataque químico, da amostra sinterizada Ti25%Nb, em (a) borda da amostra com presença de óxido e o sentido de aplicação da força de compactação e (b) região central da amostra, região branca identificada como Ti, regiões cinza de Nb e áreas pretas são identificadas como porosidade.	54

Figura 38 - Microscopia ótica, sem ataque químico, da amostra sinterizada Ti50%Nb, em (a) borda da amostra com presença de óxido e o sentido de aplicação da força de compactação e (b) região central da amostra, região branca identificada como Ti, regiões cinza de Nb e áreas pretas apresentam porosidade. ....	54
Figura 39 - Difratoograma das amostras (a) Ti25%Nb após a sinterização, (b) Ti50%Nb após a sinterização. ....	56
Figura 40 - Curva Tensão X Deformação da amostra Ti25%Nb submetida ao ensaio de compressão. ....	57
Figura 41 - Curva Tensão deformação da amostra Ti50%Nb submetida ao ensaio de compressão. ....	58
Figura 42 - Gráfico de Força X Tempo de desgaste das amostras (a) Ti25%Nb e (b) Ti50%Nb. ....	59
Figura 43 – Imagens do MEV das amostras Ti25%Nb (a) e da amostra Ti50%Nb (b) após o processo de desgaste. ....	60

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

ASM – American Society of Metals;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

MP – Metalurgia do Pó;

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura;

DRX – Difração de Raio X ;

CPS – Contagem por Segundo;

HV – Dureza Vickers;

HRC – Dureza Rockwell C;

CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
$\rho$	Densidade	$\text{g/cm}^3$
$\sigma$	Tensão	MPa
$\sigma_{\text{max}}$	Tensão Máxima	MPa
$\sigma_{\text{esc}}$	Tensão de Escoamento	MPa
$\varepsilon$	Deformação Relativa	%
E	Módulo de Elasticidade	GPa
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	Horas
$\varnothing$	Diâmetro	mm
h	Altura	mm
m	Massa	g
$\mu_{\text{din}}$	Coefficiente de atrito dinâmico	-
$\mu_{\text{est}}$	Coefficiente de atrito estático	-
$\Delta V$	Varição do volume	$\text{mm}^3$
V	Volume inicial da amostra	$\text{mm}^3$

## 1. INTRODUÇÃO

A medicina aplicada para a reabilitação de pacientes têm avançado nas últimas décadas, devido à tecnologia dos materiais utilizados como implantes, pinos de fixação, próteses, sistemas de fixação para coluna vertebral entre outros, sendo estes materiais ditos como biocompatíveis. Inúmeros materiais possuem biocompatibilidade tais como os cerâmicos, poliméricos e metálicos, sendo a escolha do material ligada diretamente às propriedades, mecânicas e ou químicas. Dentre os metais, as ligas de titânio são amplamente utilizadas como sistemas de fixação e implantes, pois o titânio apresenta ótimas propriedades mecânicas e suas ligas podem apresentar efeito de memória sendo úteis na biomedicina.

Peças produzidas exclusivamente de titânio puro, quando utilizadas em implantes, não apresentam boa resistência mecânica e resistência ao desgaste, por este motivo sua utilização é limitada, principalmente em sistemas para fixação da coluna vertebral. Os elementos de liga presentes na liga de titânio, tais como alumínio (Al), vanádio (V), molibdênio (Mo) e nióbio (Nb) são tão importantes quanto o próprio titânio, pois além de agregar propriedades mecânicas ao metal, eles podem apresentar reações ao organismo, denominados elementos incompatíveis. Os elementos de liga, além de apresentar biocompatibilidade, devem garantir as propriedades mecânicas necessárias e ou equivalentes às propriedades ósseas (FARIA, A. C. L. et. al. 2011).

O estudo das ligas de TiNb, Ti6Al7Nb, Ti6Al4V entre outras, ampliam as possibilidades de escolha de implantes mais adequados para fins ortopédicos, odontológicos e de sistema de fixação. A liga Ti6Al4V é amplamente utilizada como implantes e sistemas de fixação devido as suas propriedades mecânicas, sendo de modo geral uma liga biocompatível. Entretanto quando submetida ao desgaste, pequenos defeitos são gerados e estes defeitos não apresentam, em um curto espaço de tempo, a principal causa de falhas nos implantes. A durabilidade do implante é alterada quando se adotam longos períodos de utilização, devido à fadiga nos implantes (YUYONG, C. et al. 2012). O desgaste dos sistemas de fixação é prejudicial, pois libera pequenas partículas metálicas. No caso da liga Ti6Al4V, estas partículas podem ser ricas em vanádio, que por sua vez, é tóxico e não apresenta biocompatibilidade.

Na liga TiNb, tanto o Ti quanto o Nb apresentam biocompatibilidade e a adição de Nb favorece a formação da fase  $\beta$  no titânio. Estudos indicam que a adição de Nb no Ti altera as propriedades mecânicas da liga, podendo causar aumento de resistência mecânica e redução da resistência ao desgaste, devido a formação da fase Ti- $\beta$  (XU, L. et al, 2009). Há duas formas de se obter peças da liga TiNb: através do processo de fusão dos elementos e por metalurgia do pó. A metalurgia do pó vem sendo empregada na obtenção de peças, principalmente na indústria automobilística, por garantir 95% de aproveitamento da matéria prima e menor consumo de energia por Kg de peça produzida que no processo de fusão. Apesar do processo de metalurgia do pó ter sido empregada na segunda guerra mundial, este processo é pouco explorado no Brasil, onde um automóvel possui somente 6 Kg de peças obtidas por metalurgia do pó, contra 30 Kg dos carros norte americanos.

A vantagem da metalurgia do pó está na obtenção de peças praticamente acabadas e no controle da porosidade, importante nos estudos de integração óssea, fabricação de filtros e sistema autolubrificantes. Por se tratar de um processo que não envolve a fusão completa dos elementos, pode-se obter peças com características de cada elemento, assim como da interação entre os mesmos. O processo possui limitação quanto ao tamanho de peças obtidas, em média 2 Kg, entretanto o processo vem sendo amplamente estudado e implantado nas indústrias como: Forja Taurus S.A.; Metalpó Indústria e Comércio Ltda; entre outras. No Brasil a produção de peças obtidas por metalurgia do pó para fins biomédicos é somente realizado em meio acadêmico, sendo necessária a importação destas.

O presente trabalho visou:

- Obtenção de partículas, pré-metalurgia do pó, que já apresentassem interações entre o Ti e o Nb, liga mecânica;
- Caracterização mecânica e desgaste de peças obtidas por metalurgia do pó de pós que já possuíssem interação mecânica previa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Metalurgia do Pó

A metalurgia do pó é o processo de obtenção de peças metálicas e cerâmicas, envolvendo basicamente a compactação de pós e posterior sinterização.

#### 2.1.1 Considerações gerais

O processo de metalurgia do pó inicialmente foi desenvolvido devido à necessidade de obtenção de peças metálicas e cerâmicas. Historicamente este processo foi utilizado para obtenção de tijolos, porcelanas e demais materiais para construção. Os Incas utilizaram a metalurgia do pó para a obtenção de jóias, compostas por Ouro e Platina. Egípcios utilizavam pós metálicos e cerâmicos a 3.000 d.C e na Índia a 300 d.C (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011; TADDEI, E. B 2007).

O desenvolvimento de equipamentos científicos no século XIX tornou necessário a obtenção de peças de Platina. Sobolevsky, em 1827 e Wallaston em 1829, obtiveram lingotes de platina através do processo de metalurgia do pó, sendo de Wallaston a primeira publicação científica sobre a metalurgia do pó (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

A metalurgia do pó foi sendo substituída pelo processo de fusão, ao longo dos anos, no entanto devido à tecnologia do processo de fusão e elevado ponto de fusão de alguns elementos, a metalurgia do pó manteve-se presente em nossa história (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011; TADDEI, E. B 2007).

Em nossa era moderna Coolidge, usou pós de Tungstênio para obtenção de filamentos duráveis para lâmpadas, desenvolvidas por Edson, em 1909. O desenvolvimento industrial da metalurgia do pó se deu durante a II Guerra Mundial na fabricação de projeteis de artilharia, em combustíveis nucleares, na indústria automobilística, na indústria aeroespacial, entre outras (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; WANG, 2005; CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011; TADDEI, E. B 2007).

A metalurgia do pó, que outrora era utilizada somente devido à falta de tecnologia, começa agora a ser empregada, mesmo em metais com baixo ponto de fusão, devido obtenção de propriedades distintas, formas complexas e custo reduzido.

Dois processos se destacam na obtenção de peças através de pós. São eles: processo de moldagem de pós-metálicos por injeção (MIM) e processo de metalurgia do pó convencional (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; SCHAEFFER, L. 2009).

Na metalurgia do pó convencional, figura 01, a primeira etapa é a mistura do pó ao ligante ou lubrificante. Assim é possível se obter maior homogeneidade e dispersão do pó compactado. A segunda etapa, de prensagem, permite a formação da peça com forma e dimensões definidas (compactado verde, peça verde). Esta operação pode ser realizada com diferentes ferramentas: matriz rígida de ação simples ou dupla ação, a quente, a frio, isostática, entre outras. A sinterização é a terceira etapa na metalurgia do pó, onde a peça é consolidada utilizando altas temperaturas e gerando a interação entre as partículas do pó compactado. Para algumas peças onde é necessário maior controle dimensional, utiliza-se uma quarta etapa de forjamento para calibrar a peça, esta operação se faz necessária devido ao preenchimento dos poros internos da peça que alteram suas dimensões (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; SAVI, J. R. 2011; KANG, 2005).

Além da produção com menor custo final, em comparação aos processos convencionais, a metalurgia do pó vem evoluindo devido a metais nobres com propriedades distintas que são utilizados para agregar diferentes características à peça final. Técnicas eficientes e de menor consumo de energia e tempo, tornam metalurgia do pó mais eficiente (CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011; TADDEI, E. B 2007).

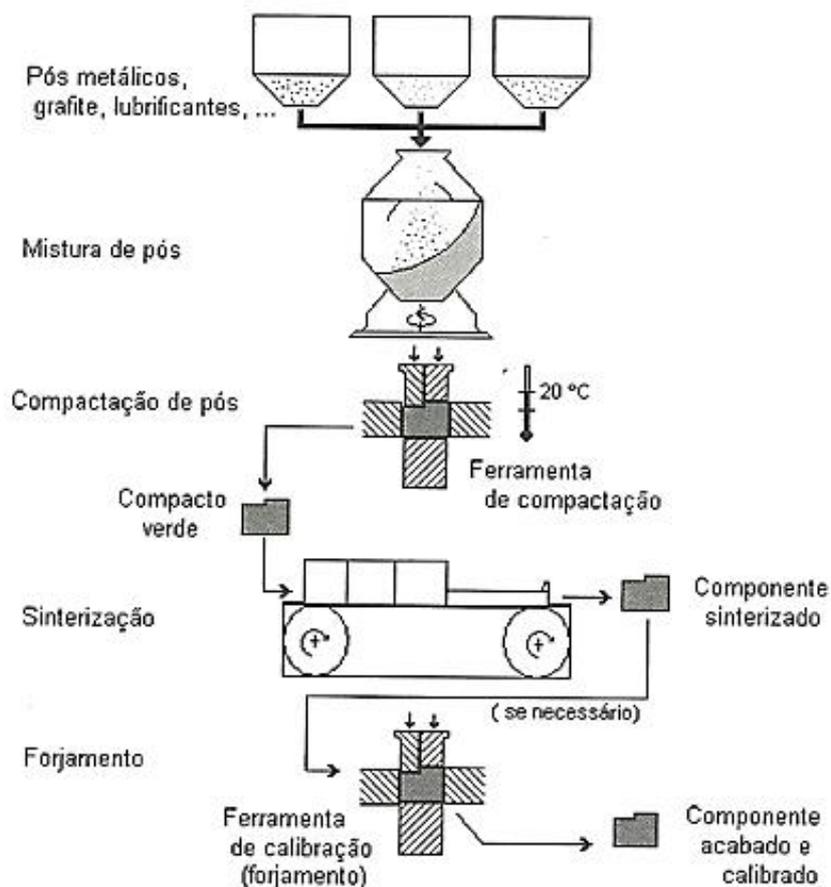


Figura 1 - Processo de Metalurgia do Pó Convencional (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Além disso, a evolução da metalurgia do pó convencional permite, a sua utilização para peças de alta responsabilidade, em próteses ortopédicas e dentárias. A possibilidade de se obter diferentes características em uma mesma peça alavanca a utilização da metalurgia do pó (TADDEI, E. B 2007; WEN, M. et al, 2013; XU, L., L. L. et al. 2009).

### 2.1.2 Características dos pós metálicos utilizados na metalurgia do pó

A morfologia do pó metálico é importante durante e após a produção de peças, pois esta influencia diretamente nas características finais da peça. As diferentes morfologias das partículas dos pós metálicos, podem ser observadas na figura 2.

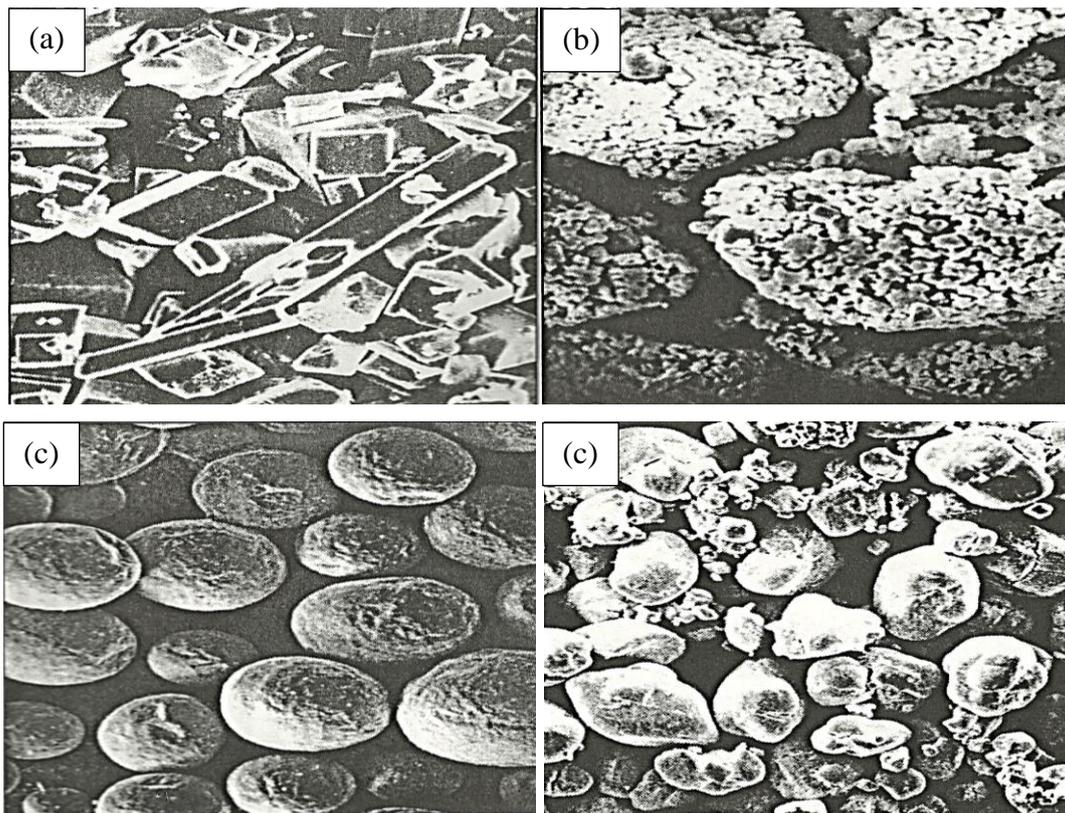


Figura 2 - Partículas com diferentes formas: (a) angular, (b) granular, (c) esferoidal e (d) nodular (PEASE, 2002).

Além da morfologia o tamanho das partículas também é responsável pelas propriedades mecânicas finais das peças. Partículas com maior tamanho permitem maior compactação, no entanto, maior porosidade. Partículas de menor tamanho apresentam maior compactação, ou seja, peças de menor tamanho, mas com maior densidade. A figura 3 descreve os processos resfriados por água e gás. (KNEWITZ, F. L. 2008; SAVI, J. R.. 2011; FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

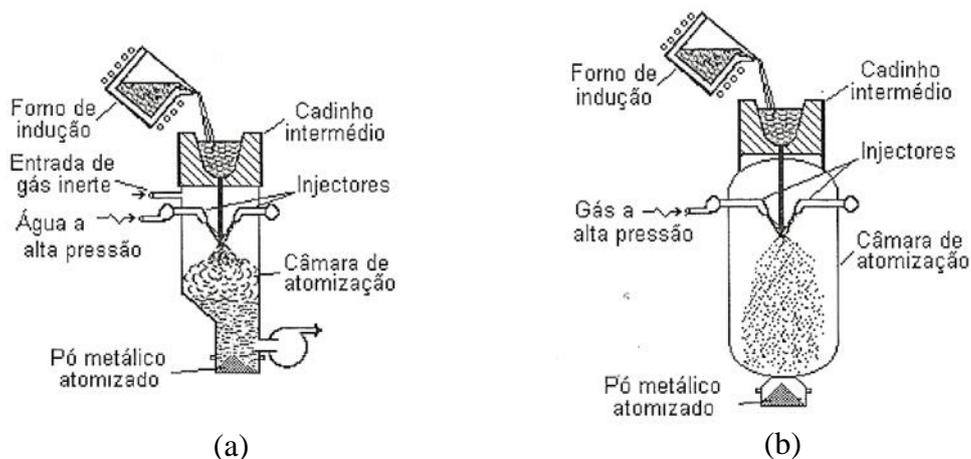


Figura 3 - Representação esquemática dos processos de atomização por (a) água e (b) gás (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

O pó metálico pode ser produzido em diferentes processos químicos e de atomização. Na atomização o metal líquido é resfriado com ajuda de jatos de gás, água, força centrífuga, ultra-som ou vaporização. As partículas resfriadas por água possuem maior dureza devido a alta taxa de resfriamento.

A morfologia das partículas está ligada ao fluxo de metal líquido e ao meio de resfriamento. Jatos de água produzem partículas mais irregulares e angulosas. Jatos gasosos produzem partículas esferoidais, sendo este último indicado para metais, pois podem ser utilizados gases inertes, evitando-se assim a oxidação das partículas (CASAGRANDE, J. 2011; FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Processos químicos podem ser utilizados para obtenção de pós metálicos, onde se destacam três métodos:

- a) Redução de óxidos: O mais econômico, onde a matéria prima submetida a atmosfera redutora de hidrogênio ou carbono, e submetidas a temperaturas controladas, obtendo-se assim um material esponjoso que posteriormente é processado de forma mecânica. Apesar da economia, podem surgir impurezas e inclusões durante o processo, podendo reduzir a qualidade final do pó metálico.
- b) Decomposição térmica: Utilizado no processo Sherritt-Gordon, que volatiliza um sal de níquel em uma atmosfera redutora de hidrogênio, obtendo se assim, o pó metálico.
- c) Precipitação por meio de uma solução química: Baseia-se na lixiviação de minérios, a precipitação do metal a partir da solução pode ser realizada por eletrólise, cementação ou redução. O processo químico possibilita a obtenção de partículas com propriedades, morfologia e tamanho das partículas finais bem definidas (CASAGRANDE, J. 2011; FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Os processos mecânicos, podem ser empregados para obtenção de pós metálicos, sendo este indicado para pós duros e frágeis. Quatro tipos de forças estão presentes neste processo, as forças de impacto, forças de atrito, força de cisalhamento e forças de compressão (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

O moinho convencional ou moinho de esferas, figura 4, utiliza esferas metálicas ou cerâmicas para reduzir o tamanho de partículas, este processo consiste no impacto e agitação gerados pelas esferas no material a ser moído. Este moinho não permite

velocidades altas de moagem devido à ação das forças centrífugas (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; FENILI, C. P. 2013; CASAGRANDE, J. 2011).

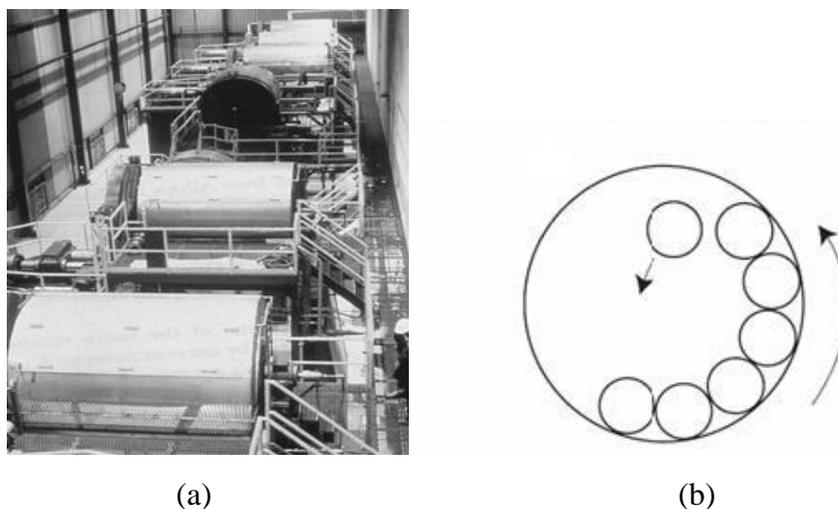


Figura 4 – Moinhos de bolas: (a) Moinhos convencionais em escala de produção industrial e (b) esquema de funcionamento. Instalação na Inco Alloys International utilizada no processamento de pós metálicos (FENILI, C. P. 2013).

Os materiais com características dúcteis são de difícil processamento em moinhos convencionais, devido à formação de soldas frias entre as partículas. Para o processamento de pós, que tenham características dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil, podem ser utilizados moinhos de alta energia (FENILI, C. P. 2013).

### 2.1.3 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia permite o processamento de pós puros e pré-ligas. Neste processo o pó sofre deformação, fratura e solda fria das partículas.

O mecanismo de deformação e fratura ocorre entre as esferas de moagem e as paredes dos moinhos sendo, o processo de solda fria responsável pela interação direta entre as partículas. Ao se trabalhar com diferentes materiais ocorre a difusão entre ambas as partículas, podendo gerar ligas, denominadas, ligas mecânicas, figura 5, (GIFFONI, Y. A. 2005), (FENILI, C. P. 2013; ZHURAVLEVA, K. et al, 2013; WENG, X. et al, 2013).

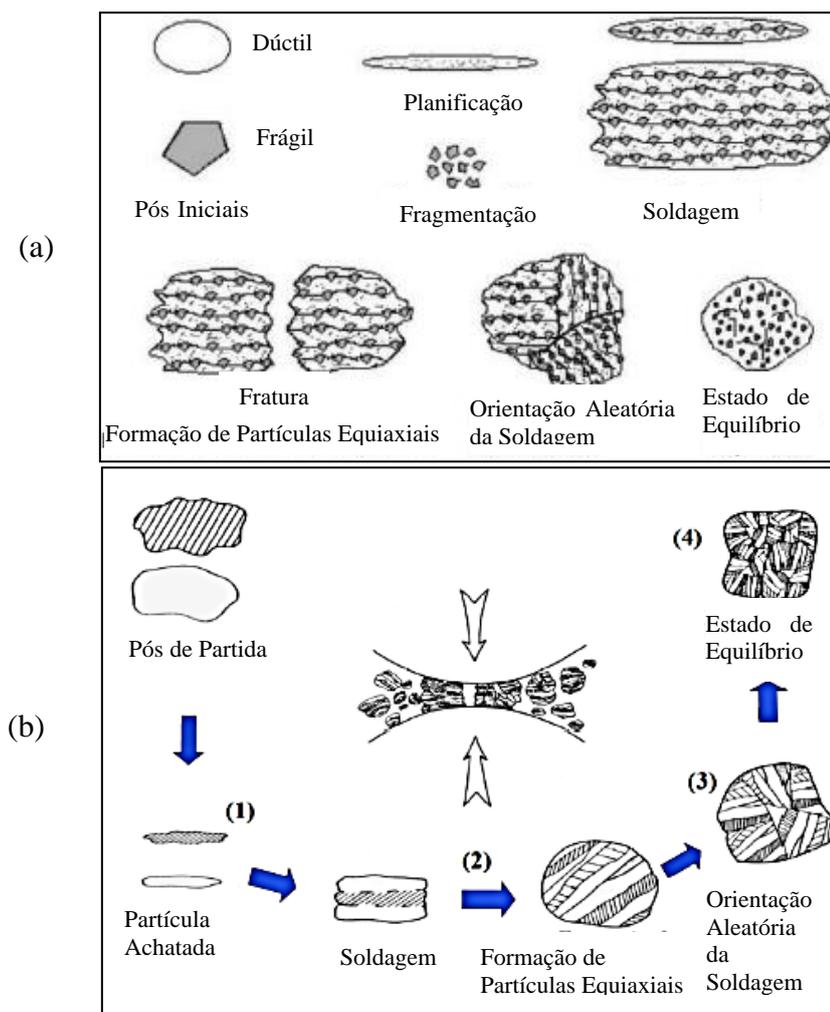


Figura 5 - Estágios do processo de moagem de alta energia em pós com característica (a) Dútil-Frágil e (b) Dútil-Dútil (FENILI, C. P. 2013).

O processamento de pós pela moagem de alta energia pode ser realizado a seco ou a úmido. Para o controle do processo, podem ser utilizados meios gasosos, sólidos e líquidos. Devido à alta reatividade de alguns pós, é utilizada atmosfera controlada com Argônio, Hélio e Nitrogênio. Este último, pode reagir com a partícula formando Nitretos, em condições ideais. Os líquidos e sólidos podem ser utilizados para o controle da aglomeração. Dentre os líquidos destaca-se o Etanol e nos sólidos podem ser utilizados os Ácidos Esteáricos (ponto de ebulição de 361°C), NaCl, entre outros, identificados como Agentes Controladores de Processo (PCA). A adição dos agentes controladores de processo pode variar de 1 a 5% do peso total da moagem (Sigma-ldrich, 2015; ZHURAVLEVA, K. et al, 2013; GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

As características das partículas processadas em moinho de alta energia estão ligadas ao controle dos parâmetros de processo, como: tipo de moinho, recipiente e esferas de moagem (material e tamanho), velocidade de moagem, tempo de moagem, relação peso entre as esferas e o pó, atmosfera de moagem, agente de controle de processo e temperatura de moagem. O controle destes parâmetros possibilita a obtenção de partículas com formatos e tamanhos definidos (GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

Na tabela 1, estão dispostos os parâmetros de utilização dos três moinhos de alta energia. É importante observar que o moinho de atrito é o que possui maior capacidade de processamento até 100 Kg, por este motivo é amplamente utilizado na indústria, apesar de sua menor velocidade das esferas e menor energia de impacto, sendo a energia de atrito a sua maior meio de moagem.

Tabela 1 - Características dos moinhos de alta energia (FENILI, C. P. 2013).

Moinho	Capacidade	Energia do impacto (W/g)	Velocidade das esferas (m/s)	Uso
Planetário	< 1000g	0 – 1,604	< 11,24	Laboratório
Atrito	0,5 – 100 kg	< 0,001	< 0,8	Laboratório Industrial
Agitador	< 40g	< 0,24	< 3,9	Laboratório

Os equipamentos de moagem podem ser divididos em três tipos: Planetário, Attritor e Agitador. Estes equipamentos foram desenvolvidos devido à dificuldade na redução do tamanho das partículas e alto consumo de energia, para se obter, partículas ultrafinas nos processos convencionais (FERNANDES, B. B. 2010; GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

O moinho planetário, figura 6, exerce movimento similar ao do sistema orbital, este por sua vez fornece uma maior energia de impacto. A energia de impacto gerada pelo movimento orbital depende da velocidade de moagem, que pode chegar até 400 rpm (GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

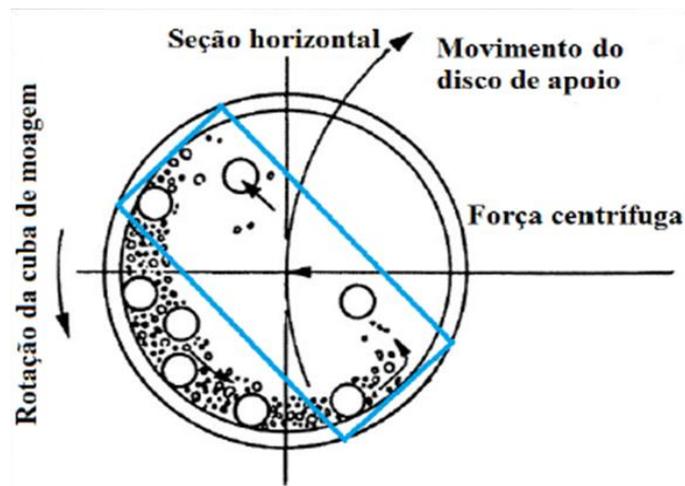


Figura 6 - Corte esquemático da cuba de moagem do moinho planetário, com movimento as esferas de moagem (FENILI, C. P. 2013).

O moinho do tipo Agitador (Spex, Shaker), realiza movimentos idênticos ao do símbolo infinito, em alta rotação de 1200 rpm com amplitude de 5cm, condição esta permitindo uma alta energia de impacto, entorno de 5m/s, possibilitando a formação de compostos intermetálicos (GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).



Figura 7 Moinho de alta energia modelo Spex (FENILI, C. P., 2013).

Moinho de alta energia, modelo atritor utiliza um motor acoplado diretamente ao corpo de moagem através de uma haste metálica, onde estão dispostos o pó, elementos de moagem e agentes de controle de processo. (FERNANDES, B. B. 2010; GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

O mecanismo de moagem é realizado pelo movimento da haste, figura 07, que ao movimentar as esferas de moagem, geram preferencialmente, força de cisalhamento induzindo aumento de temperatura. Este equipamento permite o controle da velocidade

de moagem, temperatura e da atmosfera. O grande diferencial está no controle da temperatura, que evita a solda fria e reações explosivas. (FERNANDES, B. B. 2010; GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

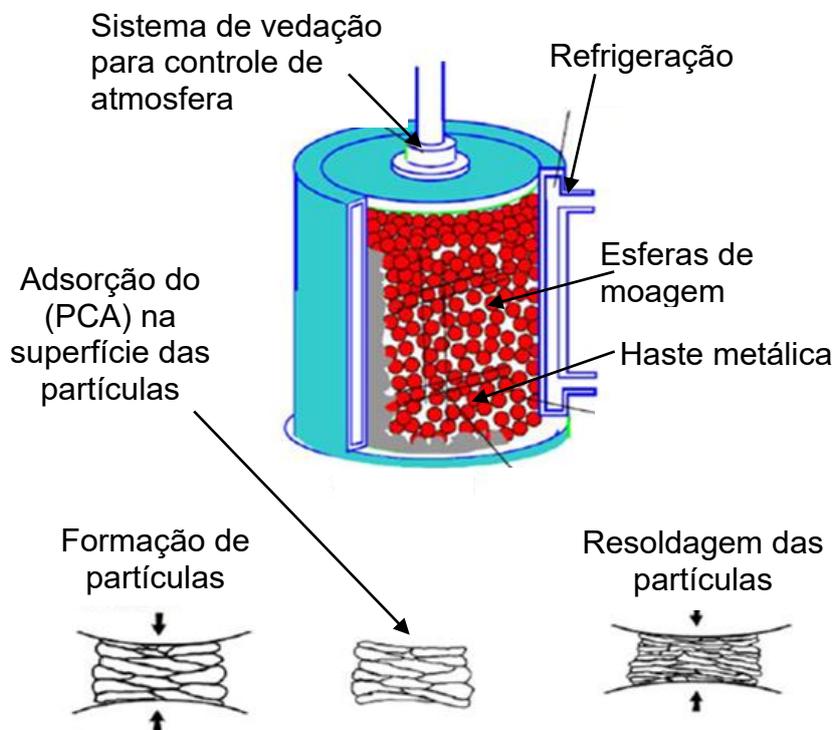


Figura 8: Processo de moagem de alta energia em um moinho de atrito (FENILI, C. P. 2013).

O processo de moagem de alta energia de pós, para posterior compactação, permite o controle da densidade do sinterizado realizado através do tamanho de partículas, que podem atingir tamanhos nanométricos, obtendo boas propriedades mecânicas e possibilidade de homogeneização química e microestrutural de pós, em nível atômico, permitindo o processamento de pós de mesmas ou diferentes composições químicas (FERNANDES, B. B. 2010; KNEWITZ F. L. et al. 2009; GIFFONI, Y. A. 2005).

#### 2.1.3.1 Ligas mecânicas obtidas por moagem

A obtenção de ligas mecânicas está ligada principalmente ao tipo de moinho assim como as condições de moagem, a seguir serão apresentados trabalhos científicos utilizando os três modelos de moinho.

O moinho planetário é empregado para obtenção de ligas mecânicas de diferentes pós, dentre eles o titânio e nióbio, tornando possível a obtenção da liga TiNb, figura 8, (GIFFONI, Y. A. 2005; WEN et al, 2014) a partir de 10h de moagem e com total mudança da fase  $\alpha$  para  $\beta$  do Titânio com 30h de moagem (ZHURAVLEVA, K. et al, 2013). BOUOUDINA, M. et al obtiveram os mesmos resultados, no entanto com diferentes pós,  $\text{Ti(H}_2\text{)} + \text{Al} + \text{Nb}$ , utilizando diferentes velocidades de moagem e tempos entre 2 a 80 horas.

O aumento da velocidade e do tempo de moagem favorece a formação de solução sólida entre o Ti, Al e Nb. Entretanto longos tempos de moagem causaram contaminação devido ao desgaste das esferas de aço (GIFFONI, Y. A. 2005; FENILI, C. P. 2013).

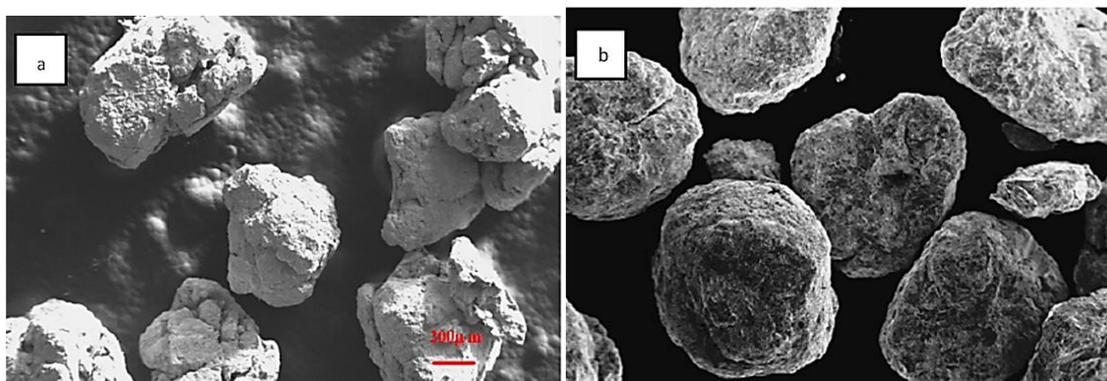


Figura 9 - Amostras de (a) Ti20%Nb e (b) amostra de Ti30%Nb processadas em moinho planetário por 20h (GIFFONI, Y. A. 2005).

WANG, X. X. et al, 2013, obtiveram alteração de fase de Ti- $\alpha$  para Ti- $\beta$ , utilizando um moinho SPEX, após 12 h de processamento a 120 rpm da mistura de Ti-Nb-Sn. Na figura 8 é possível observar que o Sn e o Nb, presente no difratograma (c) nos ângulos  $30^\circ$  e  $40^\circ$  após 6 h (b) e 12 h (a), está praticamente ligado as partículas de Ti, isto é possível identificar pela alteração da fase  $\alpha$  para fase  $\beta$  e por este motivo não são identificados no difratograma (b) e (a).

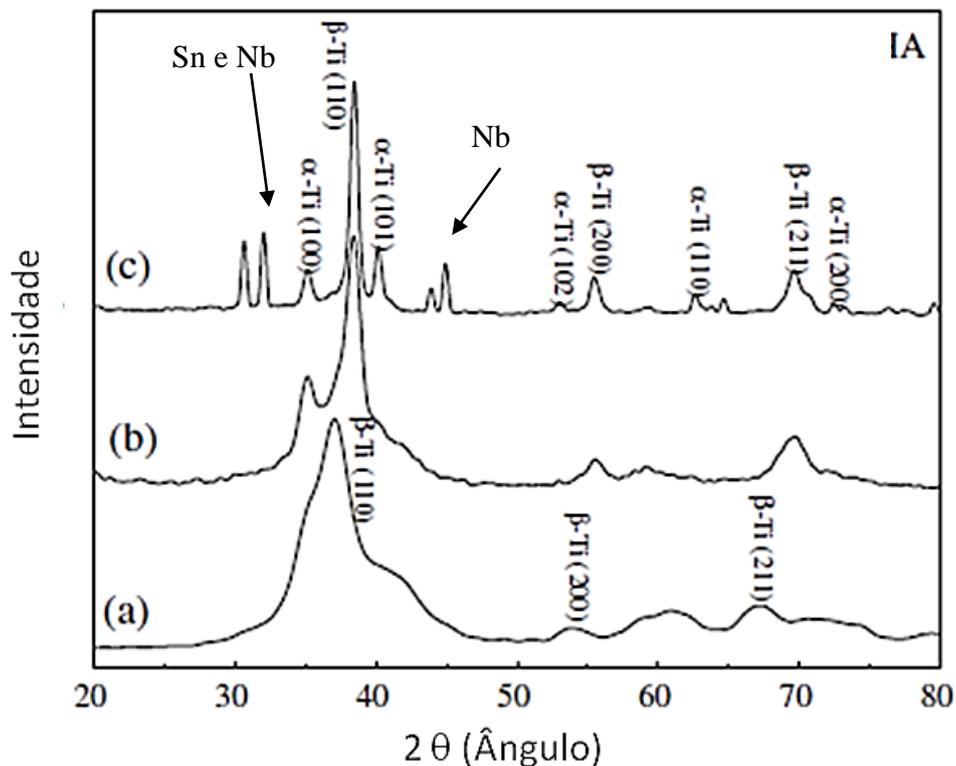


Figura 10 – Difratograma da mistura Ti-35Nb-xSn/15 HA moída por 12h, em (c) somente a mistura e (b) e (a) após processamento de 6 e 12 horas (WANG, X. et al, 2013).

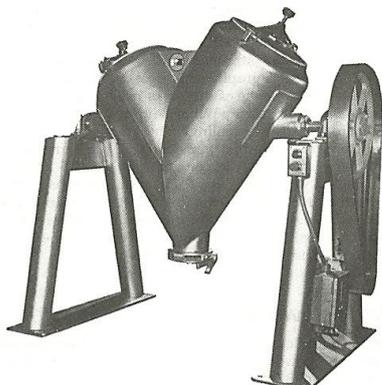
TORRALBA, J. M. et al, utilizou um moinho de alta energia modelo atritor para o refinamento de grão e adição de Ti, obtendo uma liga mecânica com bons resultados de resistência mecânica em aços. FENILI, C. P. utilizou o moinho de atrito em duas etapas para obtenção de compostos intermetálicos, primeira etapa de moagem a 500rpm com relação de carga de 20:1 durante 20h e segunda etapa a uma rotação de 120rpm com fluxo constante de Argônio por 20h com repouso de 4h para se evitar a oxidação este procedimento se mostrou eficiente na obtenção de  $Fe_3Al$  e  $Ni_3Al$ .

#### 2.1.4 Mistura e lubrificação de pós-metálicos utilizados na metalurgia do pó convencional

Para se obter boa homogeneidade de partículas em peças compactadas é importante a utilização de misturadores e lubrificantes.

A mistura pode ser realizada em equipamentos específicos como misturador duplo cone, figura 12(b), misturador em V, figura 12(a), e Y (PEASE, 2002). Além dos misturadores citados o moinho de atrito, mostrou-se eficiente na mistura de Ni-Ti,

promovendo à homogeneização dos pós tornando mais homogênia a estrutura da peça sinterizada (KNEWITZ, F. L., 2008).



(a)



(b)

Figura 11 - Misturadores industriais do tipo (a) "V" e (b) Duplo Cone (PEASE, 2002).

Á escolha de um lubrificante pode afetar as características da peça final. Podem ser utilizados lubrificantes como: ácido esteárico, estearato de zinco, estearato de lítio e ceras sintéticas. O lubrificante tem por finalidade a lubrificação da mistura facilitando o processo de compactação e extração da matriz. Sua concentração em peso pode variar de 0,5% a 1,5%. (CASAGRANDE, J. 2011; SAVI, J. R.. 2011)

O estearato de zinco é utilizado, pois favorece o aumento da densidade do compactado, boa compressibilidade e facilita a extração do compactado, quando comparado com ceras. No entanto pode apresentar mudanças de coloração superficiais, formação de resíduos no forno e contaminação por zinco. Uma das principais características dos lubrificantes é o baixo ponto de fusão, que no estearato de zinco é de 126°C, facilitando sua extração durante a sinterização (SAVI, J. R.. 2011).

### 2.1.5 Compactação de pós-metálicos

A compactação é a primeira etapa no processo de consolidação da peça, na metalurgia do pó, onde o pó metálico é submetido a esforços de compactação. Nesta etapa é possível fornecer adequadamente a peça densidade a verde e forma bem definida. Além da resistência a verde, a porosidade final da peça pode ser afetada pelo processo de compactação (CHIAVERINI, 2001; TADDEI, E. B 2007; FERNANDES, B. B. 2010).

FOJT, J. et al. 2013, realizaram estudos sobre o efeito da porosidade da liga Ti-39Nb submetida a meios corrosivos equivalentes ao fluido corporal. As peças com percentual inferior a 15% obtiveram resultados similares a peças com máxima compactação, com pouca ocorrência de óxidos. Peças com porosidade maior que 15% tiveram o efeito de corrosão aumentado. Além de afetar a resistência à corrosão o aumento da porosidade acarreta em redução da resistência mecânica e do módulo de elasticidade. (LI, B.Q. et al. 2013).

Para a compactação são empregados vários tipos de ferramentas (Matriz), compactação isostática e compactação em matriz rígida (compactação a frio ou a quente), compactação por laminação, extrusão de pós-metálicos e forjamento de pós. A compactação, na maioria dos casos, ocorre em matriz rígida com a aplicação de alta pressão. Para o titânio puro pode chegar a 400 MPa, no entanto alguns processos para a obtenção de filtros ou para osteointegração se utilizam baixa pressão, aproximadamente 80 MPa. A escolha da pressão de compactação depende das características do pó e das características finais da peça (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; FERNANDES, B. B. 2010; CASAGRANDE, J. 2011; FENILI, C. P. 2013).

A compactação em um processo de compressão em matriz rígida pode ser realizada utilizando ferramentas de ação simples, ação dupla, matriz flutuante e múltiplos punções com matriz estacionária. (FERREIRA, J. M. G. C. 2002; TADDEI, E. B. 2007; FERNANDES, B. B. 2010; CASAGRANDE, J. 2011; FENILI, C. P. 2013).

#### 2.1.6 Ferramenta de compactação para metalurgia do pó

Como citado anteriormente vários são os sistemas de compactação utilizados na metalurgia do pó, neste capítulo será descrito algumas das ferramentas. Na sequência de compactação apresentados nas figuras 12, 13 e 14 as etapas: 1 correspondem a alimentação da matriz; 2 compactação conforme cada ferramenta; 3 extração da peça executada pelo punção inferior.

A ferramenta de ação simples, figura 12, somente o punção superior se move, compactando o pó, o punção inferior e a matriz permanecem imóveis, somente resistindo ao esforço gerado pelo punção superior, em alguns casos o punção inferior é responsável pela extração da peça (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

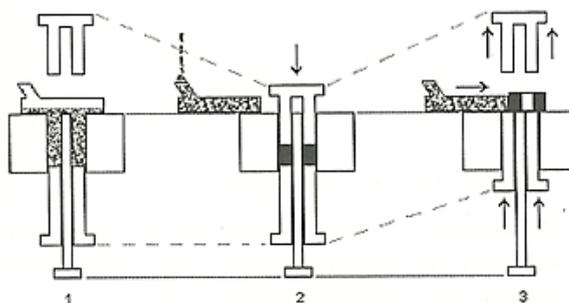


Figura 12 - Sequência de compactação a frio ferramenta simples (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Para a compactação em ferramenta de dupla ação, figura 13, o diferencial está no segundo passo, onde os dois punções se movimentam, um contra o outro, onde a matriz é fixada e os dois punções se movem (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

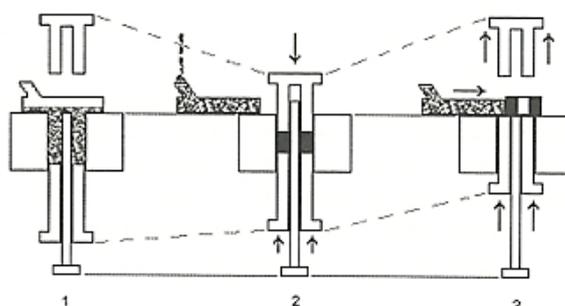


Figura 13 Sequência de compactação a frio ferramenta de dupla ação (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

A ferramenta flutuante, figura 14, a atuação dos punções é semelhante ao da ferramenta de ação dupla, o diferencial está na matriz que é fixada por molas, tornando a mesma flutuante, a movimentação do punção inferior somente é realizada quando a força de atrito entre as paredes do matriz é maior que a força exercida pela mola (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

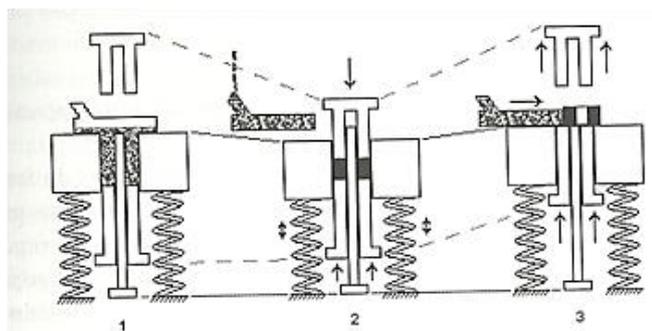


Figura 14 Sequência de compactação a frio ferramenta flutuante (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

A escolha do mecanismo de compactação depende do tamanho da peça, do pó metálico e densidade da peça á verde. A ferramenta de ação simples gera um gradiente de densidade maior na região superior, figura 15 (a), que na região inferior, limitando o tamanho da peça a ser fabricada.

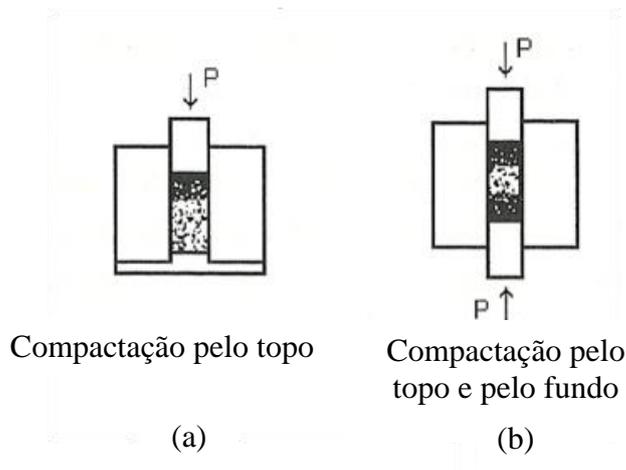


Figura 15 - Distribuição da densidade no interior de peças cilíndricas compactadas (a) simples e (b) dupla ação com matriz fixa (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Para se obter maior homogeneidade do compactado, a matriz com dupla ação, figura 15 (b) e com ferramenta flutuante podem ser utilizadas. A compactação de dupla ação que utiliza uma matriz flutuante possibilita uma melhor homogeneidade na densidade. O atrito gerado durante o início da compactação com a movimentação do punção superior causa o aumento da pressão entre o pó metálico e a parede interna da matriz ocasionando a movimentação do punção e matriz. Tal movimentação conjunta causa o aumento da pressão no punção inferior, distribuindo os esforços entre os punções (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

### 2.1.7 Compressão isostática

O sistema de compactação isostática pode ser realizado independente ou em conjunto com a matriz rígida. O pó é inserido em um molde flexível (Borracha, cloreto de polivinil, etc.), que é selado para evitar a contaminação do pó. O conjunto molde e pó são inseridos em um reservatório contendo óleo ou água e posteriormente submetido à pressão, conforme mostrado figura 15.

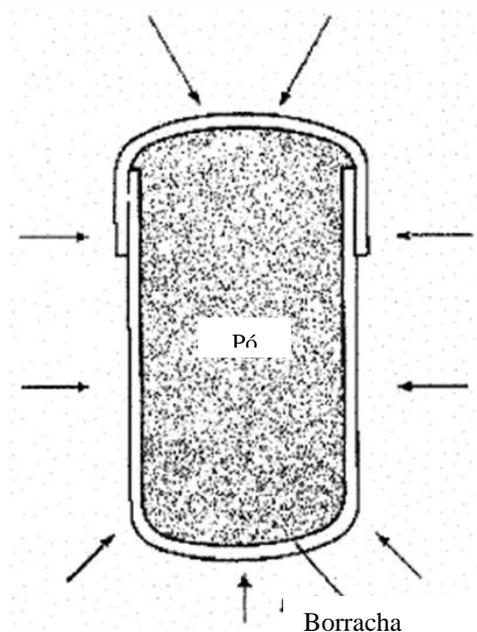


Figura 16 - Molde flexível, utilizado na compactação isostática a frio (BELLINATI, 1999).

Pelo princípio de Pascal a pressão é transferida hidrostáticamente para o interior da câmara, distribuindo os esforços pela superfície da peça. Esta técnica pode ser realizada em conjunto com a compactação em matriz rígida, onde a forma da peça é fornecida pelo processo com matriz rígida e posteriormente submetidos a compressão isostática (BELLINATI, C. E. 1999; FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

O processo isostático apresenta boa distribuição de densidade no entorno da peça compactada, possibilitando a obtenção de peças compridas e finas, devido à distribuição dos esforços e melhor resistência da peça à verde, em relação aos outros processos de compactação a frio (BELLINATI, C. E. 1999). MÁLEK, J et al, 2013 utilizaram a prensagem isostática (com pressão de 400MPa), conformação mecânica e tratamento térmico para obtenção de arames utilizados em implantes dentários. Para isso utilizaram a liga Ti-35.5Nb-5.7Ta, obtendo boa compactação sem presença de porosidade.

## 2.2 Sinterização na Metalurgia do Pó

A sinterização na metalurgia do pó é o tratamento térmico onde ocorre a consolidação entre as partículas, através do processo de difusão e transporte de massa. A mesma pode ser realizada abaixo do ponto de fusão dos pós presentes na peça

(temperaturas entre 60 a 90% inferiores ao ponto de fusão) ou com a fusão de um dos pós (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Para a sinterização é importante o controle dos parâmetros de temperatura, tempo e atmosfera nos fornos de sinterização, sendo que os fornos elétricos industriais para sinterização (os mais utilizados) são divididos em zonas, onde se destacam as: zona de queima do ligante e pré-aquecimento, zona de sinterização e zona de tratamento térmico (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

A zona de queima do ligante é importante para a remoção do ligante, utilizado na compactação e mistura podendo atingir temperaturas de até 600°C. Na zona de pré-aquecimento e sinterização ocorre à difusão. O tempo necessário para sinterização e remoção do ligante deve ser realizado de forma gradual para se evitar o surgimento de canais, formados durante a saída dos gases (FERREIRA, J. M. G. C. 2002).

Outro fator de extrema importância é a atmosfera de sinterização, devido à reatividade gerada pela grande área específica das partículas. O controle da atmosfera se faz necessária durante todo o processo, sendo utilizadas atmosferas do tipo redutoras ou inertes. Podem ser utilizadas três formas de controle da atmosfera de sinterização no forno: de atmosfera controlada, a vácuo e por plasma. Fornos de atmosfera controlada e a vácuo, utilizam resistências elétricas para atingir temperaturas de 1000°C a 1600°C e longos tempos de sinterização, de 5 a 20 horas (MÁLEK, J. et al, 2013; WEN, M. et al, 2014).

Forno de sinterização por plasma atinge elevadas temperaturas em curto espaço de tempo, permitindo maior controle da taxa de aquecimento e resfriamento. WEN, M. et al, (2014) realizaram estudos com a liga Ti-26Nb-5Ag em diferentes fornos de sinterização, a vácuo e por plasma, onde os resultados indicaram que a sinterização a plasma é mais eficiente que a sinterização por forno elétrico a vácuo. No estudo foram utilizados taxas de aquecimento de 6.000 °C/h, patamar de 1000°C por 1h e taxa de resfriamento de 2.000°C/h para o forno de plasma.

### 2.2.1 Mecanismo de sinterização das partículas

A sinterização das partículas pode ocorrer de duas formas: em estado sólido ou com presença de fase líquida. Nesta última, é utilizado um elemento que apresente baixo ponto de fusão favorecendo a sinterização e reduzindo o percentual de porosidade.

A sinterização em estado sólido consiste em três etapas, onde inicialmente ocorre um fluxo difusivo entre as partículas que por sua vez é influenciado pelos defeitos cristalinos. Esta difusão é responsável pela formação de um pescoço entre as partículas, conforme figura 17. Após esta interação ocorre uma densificação deste pescoço, através da difusão dos contornos de grão, redistribuição da superfície e difusão da rede cristalina (BELLINATI, C. E. 1999; CASAGRANDE, J. 2011).

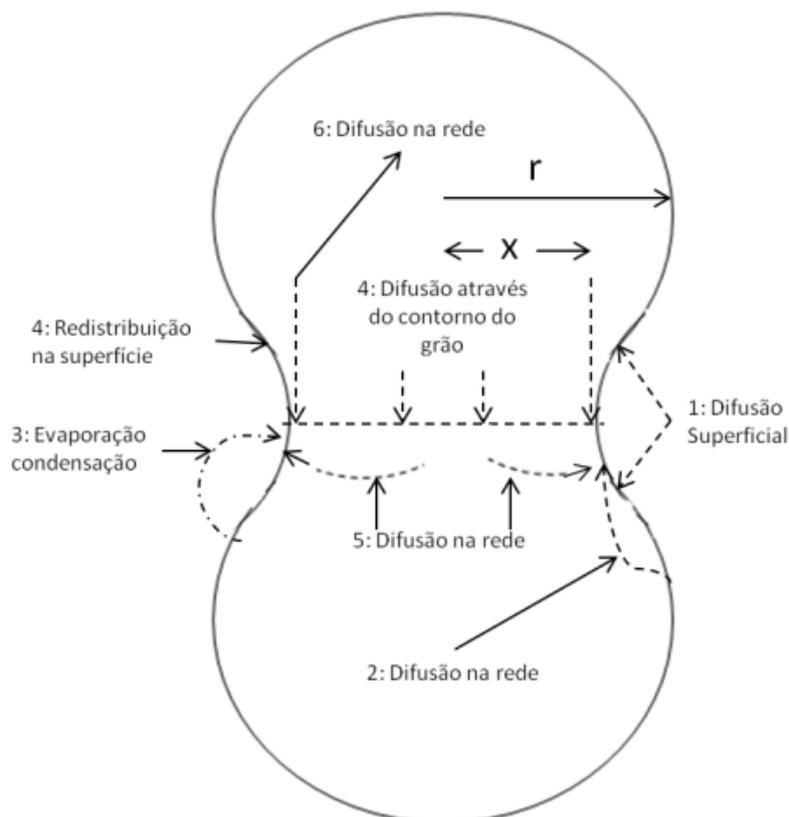


Figura 17 - Esquema representativo da etapa inicial de sinterização em estado sólido (BELLINATI,1999).

A etapa intermediária é observada quando não é mais possível identificar as partículas, ocorrendo o crescimento dos grãos. Este pode se estender de um poro a outro, com maior densificação do sinterizado (90%) (BELLINATI, C. E. 1999; CASAGRANDE, J. 2011).

Na última etapa, ocorre o isolamento e o arredondamento dos poros, onde estes podem ser eliminados em processos de sinterização a vácuo. Na sinterização em atmosfera protetora pode ocorrer o aprisionamento dos gases, caso o mesmo não seja difundido na matriz (BELLINATI, C.E. 1999; CASAGRANDE, J. 2011).

LIANG, Y. *et al.* (2014), realizaram estudos sobre a porosidade na liga TiAl-Nb obtida pelo processo de metalurgia do pó variando a temperatura de sinterização, entre

120 e 1400°C. O estudo concluiu que a formação de poros pode ser realizada de duas formas: (I) a água absorvida; (II) Efeito Kirkendall que ocorre entre Ti sólido e Al sólido sendo o H<sub>2</sub> gasoso liberado. A porosidade pode apresentar boa absorção de energia e manter a rigidez, entretanto são prejudiciais por facilitarem oxidação em alta temperatura e em ambientes corrosivos, como o corpo humano (LIANG, Y. *et al.* 2014).

### 2.3 Ligas de Titânio

O titânio metálico é obtido através do processo Kroll, desenvolvido por William Justin Kroll em 1940, onde o minério de titânio (Rutilo e Ilmenita) é reduzido em um meio rico em Carbono (coque) e posteriormente combinado com Cloro utilizando destilação fracionada. Este processo obtém uma esponja metálica que é processada mecanicamente e assim se obtém o pó metálico (BELLINATI, C. E. 1999).

O titânio apresenta baixa densidade  $\rho = 4,5 \text{ g/cm}^3$ , alto ponto de fusão (1668°C) excelente resistência à corrosão, boa resistência à fadiga e alta relação entre a resistência mecânica e peso. Por este motivo este metal é utilizado onde se necessita de alta resistência mecânica e baixo peso. Devido as suas propriedades o Ti e suas ligas são empregados na indústria química, aeroespacial, esportes de alto rendimento e na biomedicina, sendo seu inconveniente a dificuldade e o custo de produção. O Ti é obtido por fusão, conformação mecânica ou metalurgia do pó (LAMPMAN, S. 1990; SANTOS, D.R. *et al.*, 2008; BOTTINO, M. C. 2005).

Segundo a norma ASTM B348-11, as ligas de Ti podem ser divididas em 38 classes, que diferenciam as ligas pelo percentual de ligantes. Além das 38 classes LAMPMAN, S. , 1990, identificou as ligas pelas fases  $\alpha$  e  $\beta$  e sua interação. As ligas com predominância da fase  $\alpha$  normalmente não sofrem processos de tratamento térmico para aumento da propriedade de resistência. Já a interação entre as fases forma a liga  $\alpha$ - $\beta$  que tem suas propriedades fortalecidas quando submetidas a processos de tratamento térmico.

A tabela 02 apresenta alguns elementos estabilizadores de fase do Ti (ASTM, 2012; LAMPMAN, S. , 1990; SUN, F. Y. *et al.*, 2011).

Tabela 2 - Elementos estabilizadores de fase, nas ligas de Titânio, (LAMPMAN, S. 1990)

Elemento de liga	Variação % de peso	Efeito na estrutura
Alumínio	2–7	$\alpha$ estabilizador
Estanho	2–6	$\alpha$ estabilizador
Vanádio	2–20	$\beta$ estabilizador
Molibdênio	2–20	$\beta$ estabilizador
Cromo	2–12	$\beta$ estabilizador
Cobre	2–6	$\beta$ estabilizador
Zircônio	2–8	Fortalecedor da fase $\alpha$ e $\beta$
Silício	0.05 a 1	Aumento da resistência à fluência

A liga Ti-6Al-4V, inicialmente desenvolvida como material aeronáutico, vem sendo utilizada em implantes ortopédicos, entretanto o vanádio (V), contido nesta liga, pode apresentar citotoxicidade (WEN, M. et al, 2014). Estudos recentes visam a substituição do V por elementos como o tântalo (Ta), molibdênio (Mo), zircônio (Zr), estanho (Sn) e nióbio (Nb), que no caso da liga Ti-6Al-7Nb apresenta propriedades mecânicas similares a Ti-6Al-4V (XU, L. et al, 2009).

### 2.3.1 Liga Titânio com Nióbio

A fase  $\beta$  que caracteriza a interação entre o Ti e o Nb é dividida em dois grupos os  $\beta$ -isomorfos e os  $\beta$ -eutetóides. No grupo isomorfo estão presentes elementos completamente miscíveis na fase  $\beta$ , tais como molibdênio, vanádio, tântalo e nióbio. O nióbio apresenta densidade de  $\rho = 8,57 \text{ g/cm}^3$ , ponto de fusão de  $2.468^\circ\text{C}$  e assim como o Ti apresenta biocompatibilidade, tornando possível a sua utilização como elemento de liga para obtenção da fase  $\beta$ -Ti (LAMPMAN, S. , 1990; CASAGRANDE, J. 2011).

Na figura 18 está representado o diagrama de fase do Ti-Nb onde é possível observar a mudança da fase  $\alpha$ -Ti (HC - estrutura hexagonal compacta) para a fase  $\beta$ -Ti (CCC- estrutura cúbica corpo centrado) em temperaturas superiores a  $882^\circ\text{C}$ , para o Ti puro. Ao se aumentar a concentração de Nb, a temperatura de mudança da fase é reduzida, a 25% de Nb  $650^\circ\text{C}$  e com 50% de Nb para  $550^\circ\text{C}$ , aproximadamente (DAMON, K. et al, 2013). Ao se aumentar a temperatura, no caso da sinterização de partículas, aumenta-se a velocidade de difusão e o tempo de patamar, possibilitando a completa transformação da fase CCC, quando partículas de Nb e ou Ti se difundem.

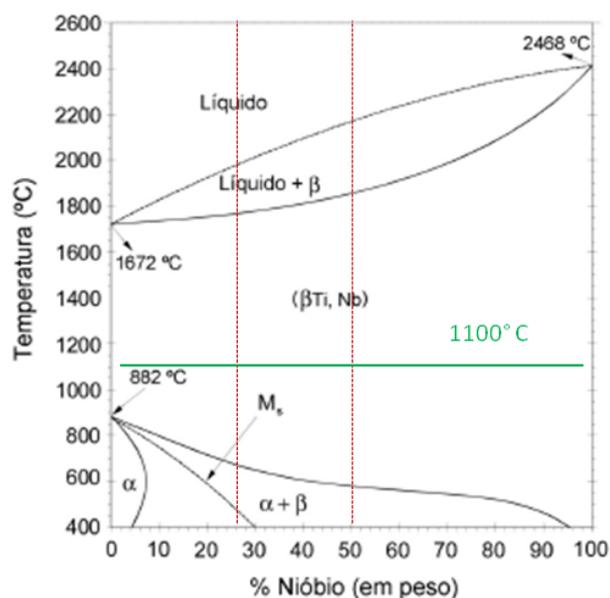


Figura 18 - Diagrama de fase da liga Ti-Nb, com indicação dos percentuais de 25% e 50% de Nb utilizados na formulação das misturas, e temperatura sinterização de 1100 °C (CASAGRANDE, J. 2011).

## 2.4 Aplicações da liga de Ti-Nb na área biomédica

Devido as suas propriedades como baixo módulo de elasticidades, boa resistência mecânica, resistência à corrosão e conformabilidade, ligas com propriedades similares a do osso humano, as ligas de Ti vêm sendo utilizados em próteses, implantes dentários e sistemas de fixação, figura 19, como principal substituto das ligas contendo V e Al, e ligas de aço inoxidável. Outra vantagem, é que as ligas de memória de forma produzidas através da liga Ti-Nb são livres de níquel (Ni), principal constituintes das ligas de memória de forma (TOBE, H. et al. 2012; NIINOMI, M. et al. 2012; VASILESCU, C. et al. 2012; CHEN, Q. THOUAS, G. A. 2014; TERAYAMA, A. et al. 2012; LEE, Y. et al. 2014; DePuy Synthes Companies, 2015; KACHENKO, S. et al. 2014; BUSCAGLIA, 1995).

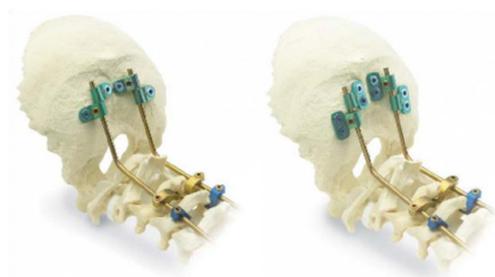


Figura 19 - Sistema de fixação para coluna vertebral, fabricada em Ti puro e Ti-6Al-7Nb (DePuy Synthes Companies, 2015).

Visando a remoção do Alumínio (Al) XU, L. et al, 2009, realizaram testes com Ti-Nb com concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% (em peso) de Nb, obtido através do processo de fundição em forno a vácuo. A liga apresentou melhora na resistência a compressão com 20% de Nb e aumento da dureza com a elevação da concentração do Nb, apresentado na Tabela 03. A resistência ao desgaste do material, o módulo de elasticidade e a taxa de compressão foram reduzidas com a adição do Nb.

Tabela 3 - Desempenho das ligas de Ti-Nb submetidas a compressão e a desgaste adesivo (XU, L. et al. 2009)

%Nb	HV	$\sigma_{\max}$ (MPa)	E (GPa)	$\epsilon$ (%)	Profundidade de desgaste ( $\mu\text{m}$ )
5	319	1442	26,7	24,9	5,373
10	333	1423	26	18,3	7,394
15	335	1401	24,5	12,3	10,735
20	341	1522	23,3	14,7	7,312

Em um segundo estudo XU, L. et al, 2013, estudaram as propriedades da liga Ti-15Mo-xNb, para a obtenção de fases  $\beta$ , adicionando os mesmos percentuais de Nb do estudo anterior, sendo os resultados vistos na tabela 04. Através dos resultados, foi observado que o aumento da dureza está diretamente relacionado à resistência ao desgaste, quanto maior a dureza maior a resistência ao desgaste.

Tabela 4 - Propriedades da Liga Ti-15Mo-xNb submetidas a compressão e a desgaste adesivo (XU, L. et al 2013)

Liga	Fase	HV	$\sigma_{\text{esc}}$ (MPa)
Ti-15Mo-5Nb	$\beta$	246	473
Ti-15Mo-10Nb	$\beta$	257	756
Ti-15Mo-15Nb	$\beta$	235	702
Ti-15Mo-25Nb	$\beta$	208	710

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o método experimental realizado neste trabalho, a figura 20 descreve o método utilizado no desenvolvimento do trabalho.

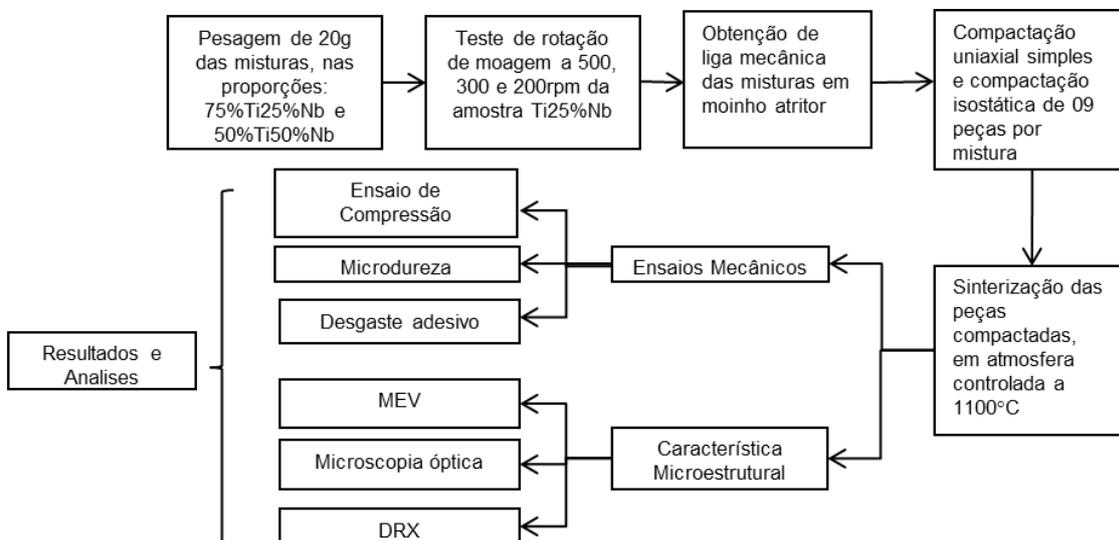


Figura 20 - Diagrama esquemático da metodologia utilizada

#### 3.1 Caracterização da Matéria Prima e Composição da Mistura

Fora utilizados no desenvolvimento deste trabalho, os pós de Ti, pureza de 99,9%-peso, fornecedor Sigma Aldrich, forma esférica com tamanho médio de 50 $\mu$ m, figura 21(a), e Nb, pureza de 99%-peso, fornecedor CBMM, formato angular e tamanho 400  $\mu$ m, figura 21(b), foram misturados em diferentes proporções, Ti25%Nb e Ti50%Nb, atingindo o peso de 20g cada mistura, sendo adicionado 1% de ácido esteárico como agente para controle do processo.

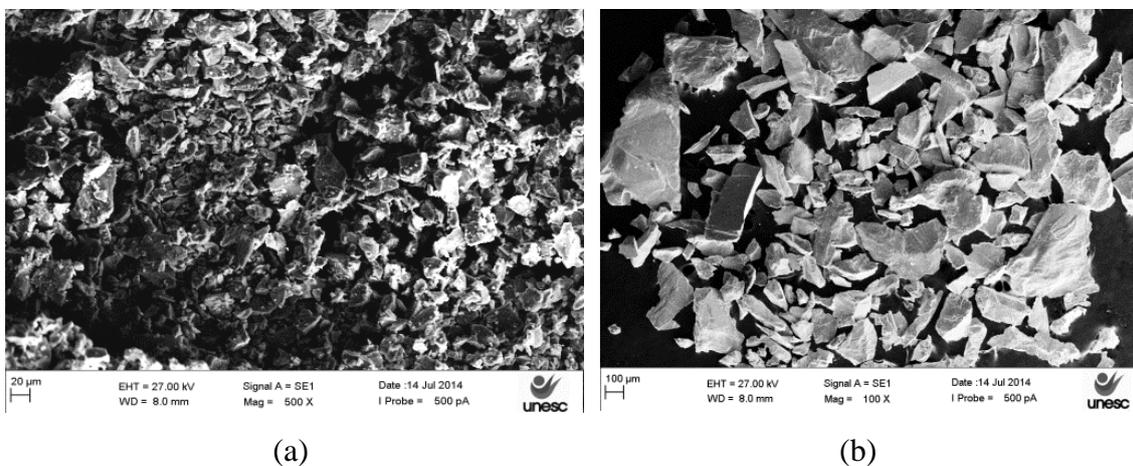


Figura 21 - Morfologia das partículas de Titânio (a) e de Nióbio (b), como recebidas.

### 3.2 Moagem

As misturas de Ti25%Nb e Ti50%Nb juntamente a 1% de Ácido Esteárico foram inseridas, separadamente, em um moinho atritor de alta energia Netzsch, modelo PE075, figura 22, juntamente com esferas de Zircônia (tamanho 1,2 - 1,7 mm) na relação em peso de 1:20, respectivamente. O moinho foi adaptado para operar com atmosfera controlada de Nitrogênio, evitando a oxidação através de um fluxo contínuo. Ao se iniciar a moagem do material, realizou-se o processo de purga, com a ajuda de uma bomba para vácuo Primatec, modelo 131B. Este procedimento foi realizado por 5 minutos antes de cada moagem. Três rotações foram testadas, 200, 300 e 500 rpm, para identificação da melhor condição de processamento a ser utilizada no moinho atritor.



Figura 22 - Moinho de alta energia Netzsch modelo PE075, com atmosfera controlada, utilizado no desenvolvimento do trabalho Lafen/UNESC.

Após a definição da rotação que apresentou melhor rendimento, sem a contaminação das misturas, as amostras foram moídas por 80 horas com intervalos de 20 horas. Apesar do sistema de refrigeração estar em pleno funcionamento, as amostras foram mantidas em repouso por 2 horas, figura 23, onde somente o fluxo de Nitrogênio e a refrigeração foram mantidas, minimizando possíveis reações espontâneas de

oxidação, causadas pelo aquecimento do pó. Estes parâmetros foram baseados nos trabalhos de ZHURAVLEVA, K.. et al 2013 e FENILI, C.P. 2013.

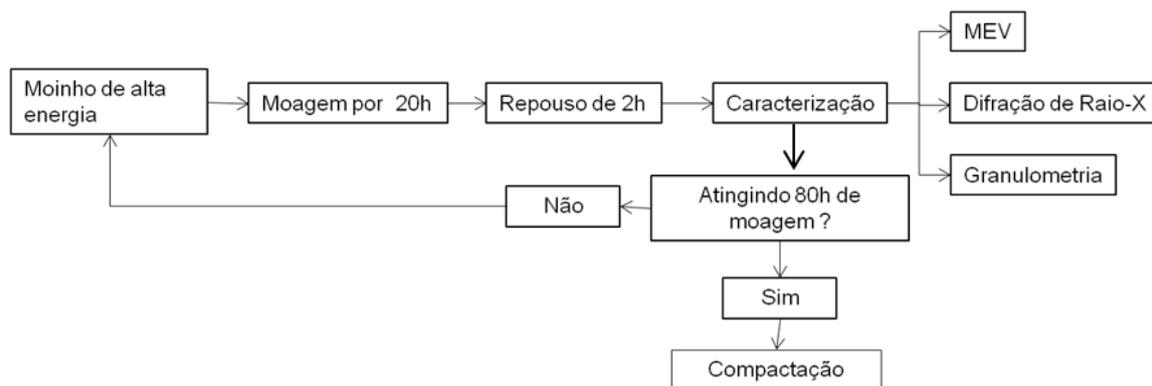


Figura 23 - Fluxograma esquemático do processo de moagem utilizado no processamento das misturas de Ti25%Nb e Ti50%Nb.

Durante cada intervalo de 20h, amostras foram retiradas para identificação de possíveis mudanças de fase, através da difração de Raios- X, (Shimadzu modelo XDR6000) com passo de  $2^\circ/\text{min}$ . Amostras de cada tempo foram observadas por MEV (Microscópio eletrônico de varredura da marca ZEISS) e seu tamanho médio medidos em um granulômetro a laser da marca Cilas modelo1064.

### 3.3 Compactação

Para compactação das misturas de Ti25%Nb e Ti50%Nb, adicionou-se 1% de Estearato de Zinco como agente lubrificante da compactação em cada mistura. Na compactação, foram separadas 3g da mistura Ti-Nb, nas diferentes concentrações, estas foram inseridas no interior da matriz de ação simples, figura 24, que teve seus punções e cavidade previamente lubrificada com estearato de zinco. Nesta primeira etapa de compactação foram aplicadas forças de compactação de 30 KN, que proporcionaram uma tensão de compactação de 269MPa, garantido uma boa resistência a manipulação da peça verde.

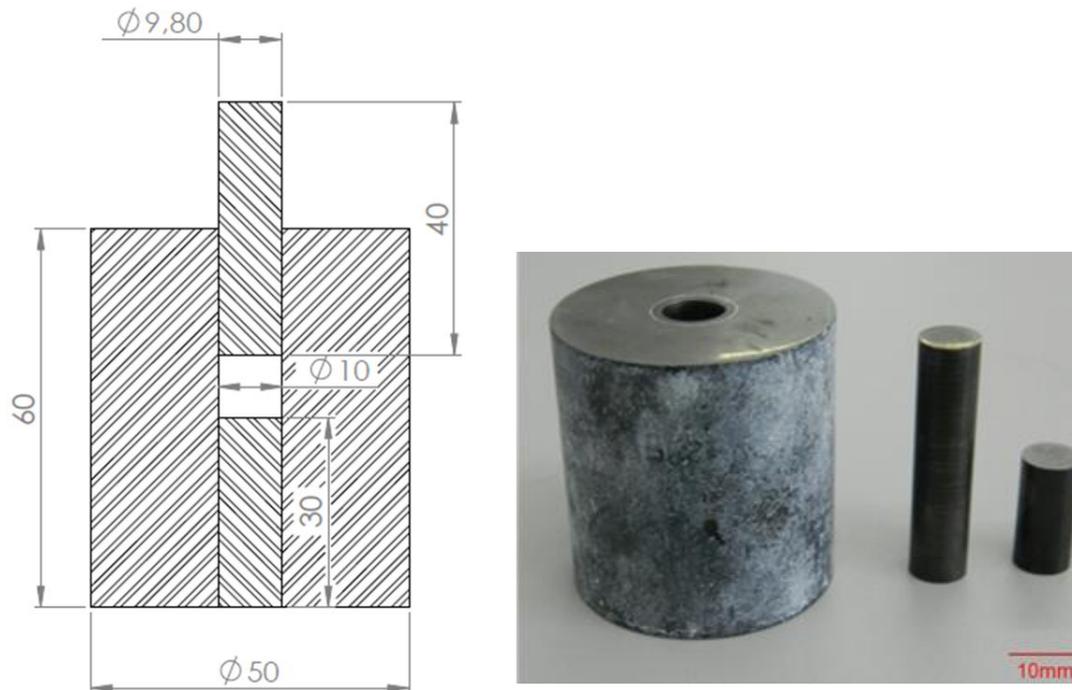


Figura 24 - Matriz utilizada na compactação de matriz rígida e ação simples

A figura 25 mostra a matriz isostática utilizada nos trabalhos.

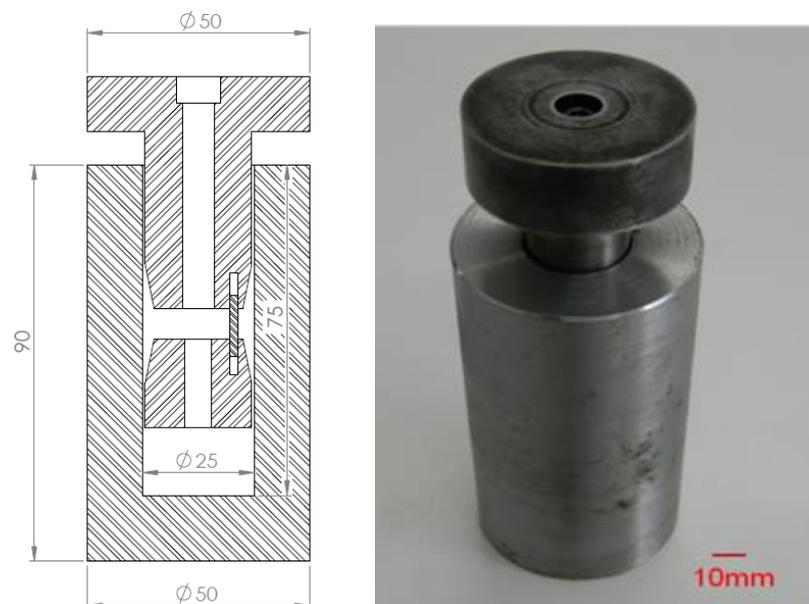


Figura 25 - Matriz isostática utilizada na última etapa de compactação.

Após a compactação simples, as peças tiveram sua superfície envolvida em borracha elastomérica, para garantir a distribuição dos esforços sobre toda a superfície evitando a contaminações, e posteriormente inserida na matriz isostática, figura 25. Nesta foi aplicada uma força de 270 kN, gerando uma pressão de 540MPa. A força

exercida sobre a matriz isostática foi realizada por uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC modelo 300 kN, obtendo se peças com diâmetro de aproximadamente 10,6 mm, altura de  $9,5\pm 0,3$  mm e peso de 3,6g. Através deste procedimento foram obtidas 9 peças para cada formulação.

### 3.4 Sinterização

Para a sinterização das peças, um forno Mufla da marca Jung, modelo 0913, foi adaptado para operar em atmosfera controlada, onde as 18 peças foram inseridas e aquecidas até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  e mantidas por 1h em atmosfera inerte de Argônio, para retirada dos ácidos e lubrificantes utilizados na moagem e compactação. As peças foram então aquecidas até  $1100^{\circ}\text{C}$ , e mantidas por 5h, com base nos estudos realizados WEN, M. et al, 2014. O resfriamento se deu no próprio forno e a proteção gasosa mantida até se atingir temperaturas inferiores a  $80^{\circ}\text{C}$ , figura 26.

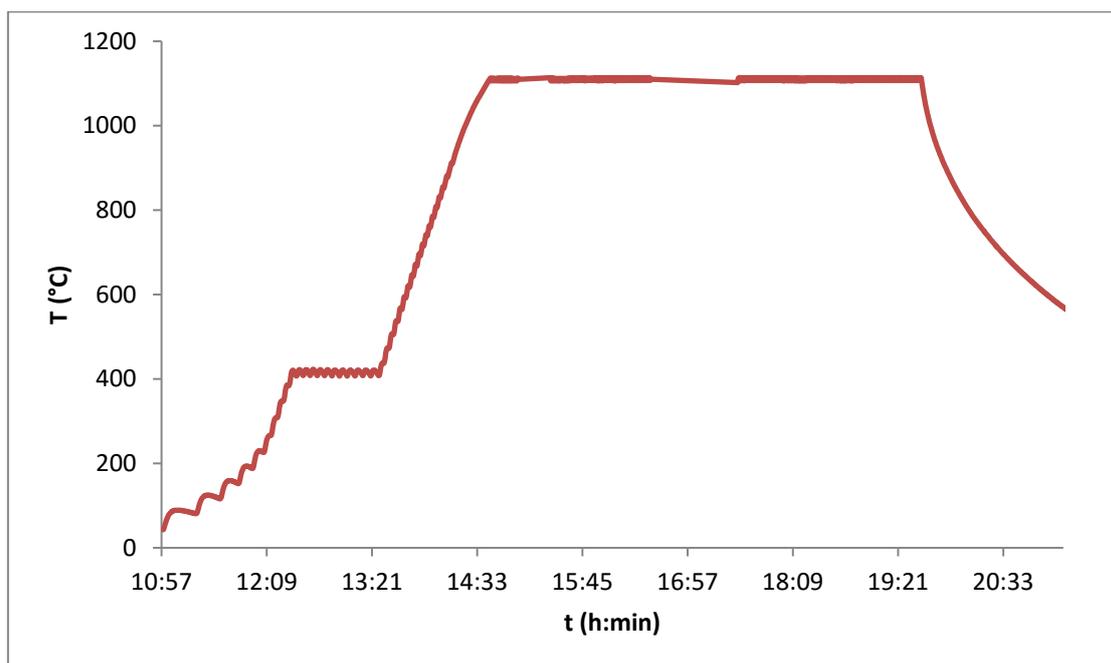


Figura 26 - Curva de sinterização com a temperatura no interior da câmara de sinterização.

As peças foram inspecionadas e medidas para avaliação do percentual de retração obtendo os valores de densidade. Após, as amostras foram lixadas (600 mesh) para eliminar a concavidade formada durante a sinterização, figura 27.

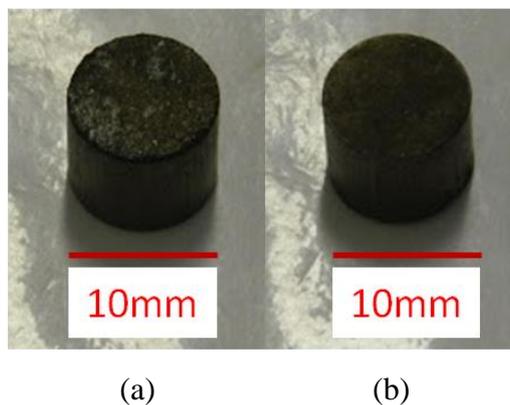


Figura 27 - Imagem das amostras após sinterização, (a) Ti25%Nb e (b) Ti50%Nb.

### 3.5 Caracterização Microestrutural

Dimensionamento as peças foram preparadas para análise metalográfica e difração de raios - X, com auxílio de uma cortadora metalográfica (marca Buchler modelo Isomet 1000). As imagens foram obtidas com auxílio de um microscópio óptico (marca Olympus, modelo BX41RF-Led), para identificação de porosidade e da estrutura formada. O Microscópio Eletrônico de Varredura – MEV (marca ZEISS, modelo EVO MA10) foi utilizado para observar a interface Ti/Nb (DAMON, K. et al, 2013; WEN, M. et al, 2014). A difração de raios - X foi utilizada para identificar as fases presentes nas misturas, assim como a possível mudança de fase gerada durante a moagem e sinterização.

### 3.6 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas de resistência à compressão ( $\sigma$ ), deformação ( $\epsilon$ ) e módulo de elasticidade (E), foi utilizada na máquina universal de ensaios mecânicos (marca EMIC, modelo DL10000) com transdutor embutido, onde foram realizado ensaio em 03 corpos de prova de cada amostra. A dureza foi obtida através de um microdurômetro (marca Futuretech, modelo FM-700) (DAMON, K. et al, 2013; WEN, M. et al, 2014).

Para determinação da resistência ao desgaste foi utilizada uma máquina de desgaste pino sob disco, figura 28, onde as amostras sinterizadas foram ensaiadas contra discos de aço SAE 1045 com dureza média de 45HRC e diâmetro de 50mm, com carga

de 70N e percurso de 500 m, velocidade de 0,2 mm/s em temperatura ambiente. A perda de massas foi obtida através de uma balança analítica (marca Denver Instrument e modelo APX200) (LEE, Y. et al. 2014; KACHENKO, S. et al. 2014).



Figura 28 - Máquina de desgaste tribológico pino sob disco, utilizada no experimento.

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos nos experimentos realizados.

### 4.1 Teste de Rotação de Moagem

Os testes de processamento das misturas Ti25%Nb no moinho attritor nas rotações de 500 e 300 rpm, gerou oxidação, como pode ser observado nos difratogramas da figura 29. Cada metal apresenta uma intensidade de pico em determinados ângulos, para o Ti- $\alpha$ , identificado como "1" os picos correspondentes a este metal estão localizados nos ângulos 38°, 41° 54°, 64° e 75°, sendo os dois picos de maior intensidade os mais relevantes, a 38° e 41°. No difratograma é possível observar o aparecimento de uma fase de óxido de nióbio "4" nos ângulos 37°, 60° e 62°, demonstrando que o processo causou oxidação da mistura. Para a amostra submetida a 200 rpm não há formação de óxidos e sim a formação da fase Ti- $\beta$  de pequena intensidade nos ângulos 38° 42°, após 60h de processamento.

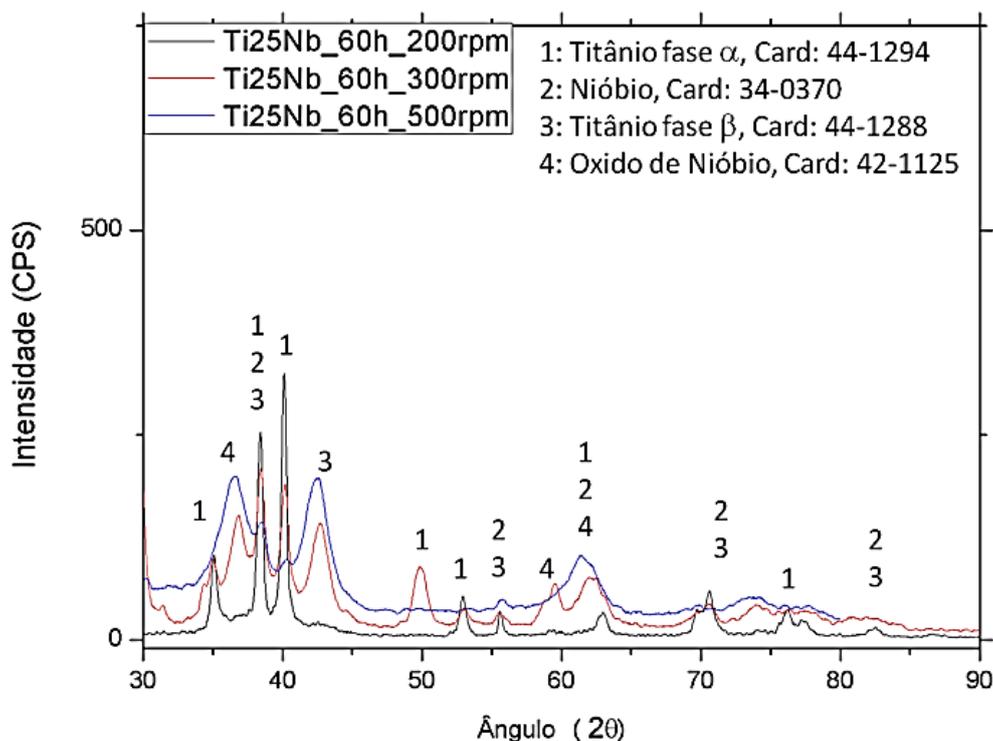


Figura 29 - Difratograma da amostra Ti25%Nb, em diferentes condições de rotação.

## 4.2 Obtenção da liga Mecânica por Moagem de Alta Energia

Com base nos resultados obtidos nas diferentes condições de rotação, foi optado pelo processamento a 200 rpm, que apresentou melhor rendimento na obtenção de fase Ti- $\beta$ . Os difratogramas da amostra Ti25%Nb gerados nos diferentes tempos podem ser observados na figura 30. Entre 20 e 40 horas, pode-se observar pouca alteração do difratograma, somente na queda de intensidade dos picos do Ti- $\alpha$  no ângulo de 40°, de aproximadamente 1000 para 600 CPS (Contagens Por Segundo), sendo que esta condição pode estar relacionada à redução do tamanho dos cristais. Nos difratogramas gerados a 60 e 80 horas, não ocorreram alterações somente a manutenção dos picos com leve aumento de intensidade dos mesmos.

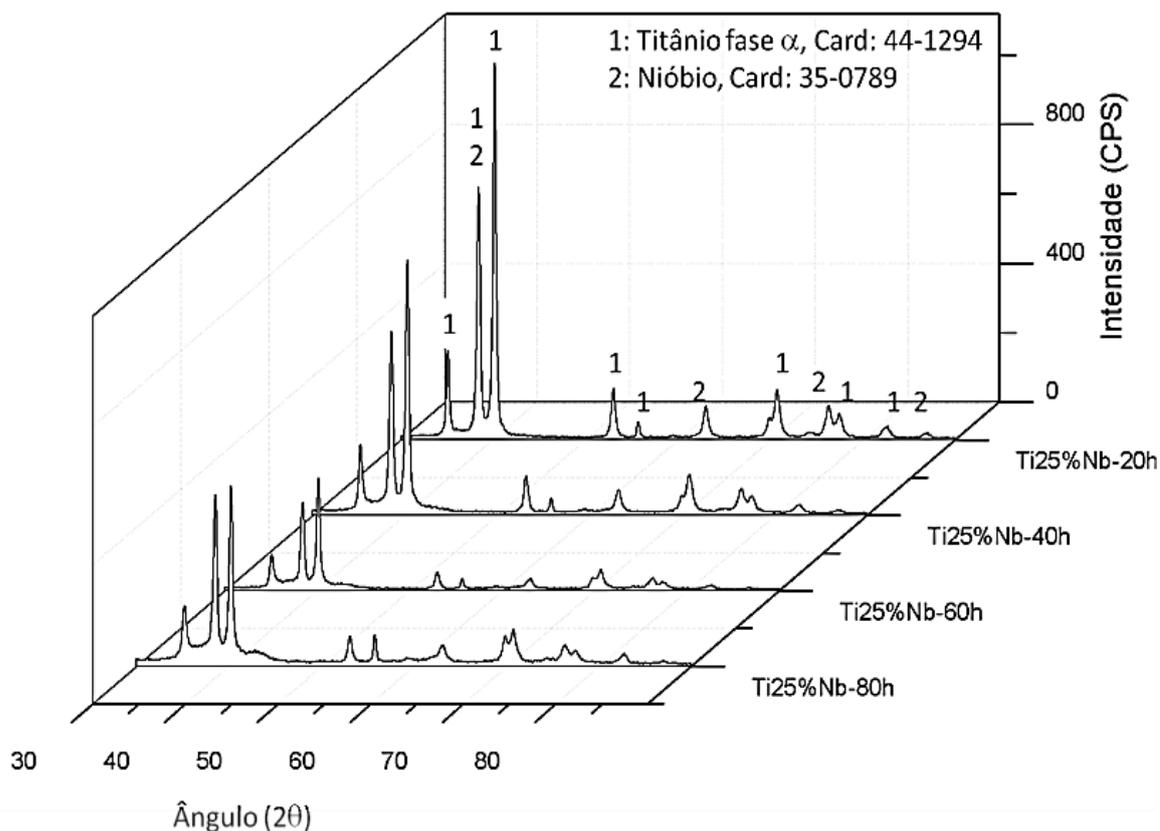


Figura 30 - Difratograma comparativo da amostra Ti-25%Nb, após moagem com intervalos de 20h de processamento.

Na figura 31 é apresentado o difratograma da mistura Ti50%Nb, antes do processamento de moagem, onde é possível identificar a alta intensidade da fase Ti- $\alpha$  na mistura, no ângulo 41°, superior a 2500 CPS. Esta condição é semelhante ao da mistura

Ti20%Nb, sendo que o aumento da concentração dos elementos presentes na mistura não afeta a intensidade dos picos obtidos no DRX.

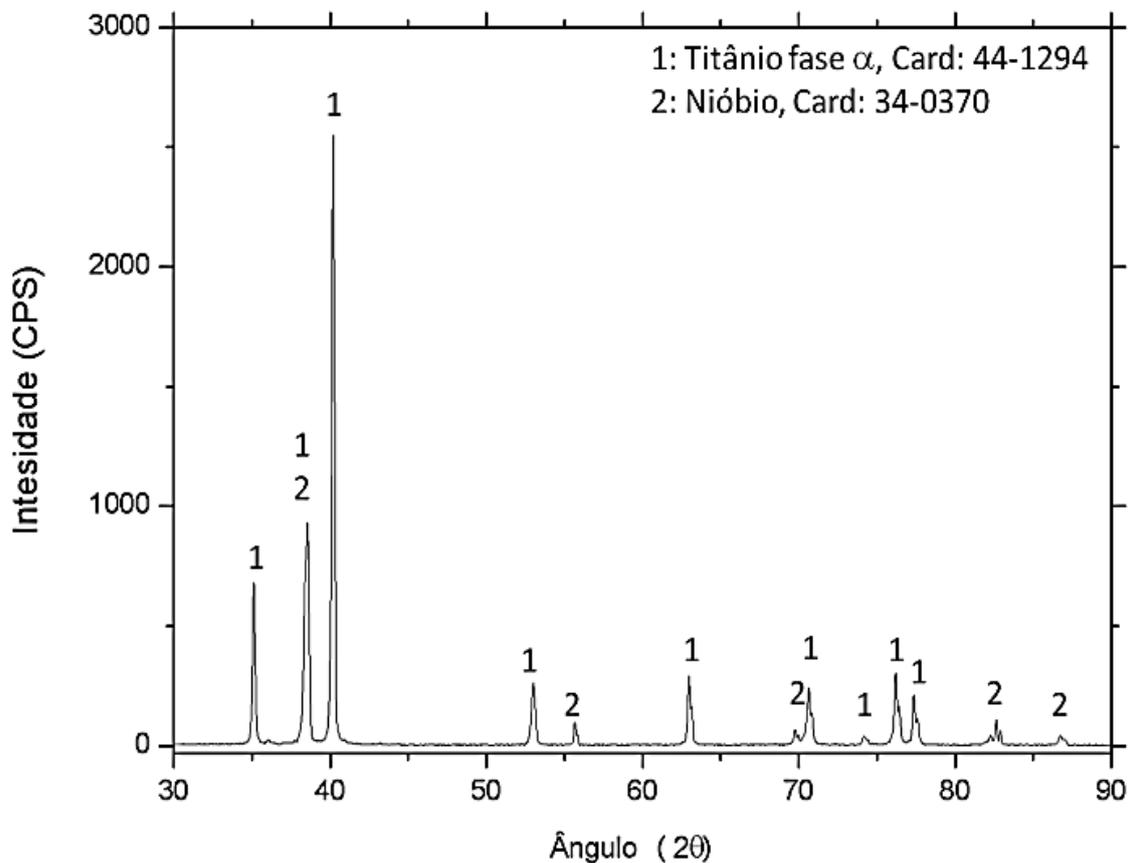


Figura 31 - Difratograma da amostra Ti50%Nb antes do processamento no moinho de alta energia.

Assim como a mistura Ti25%Nb a mistura Ti50%Nb foi processada a 200 rpm e os difratogramas obtidos nos intervalos de 20h, nas mesmas condições da amostra anterior. Como o observado na figura 32, a mistura apresentou leve alteração de intensidade entre 20 e 40 horas, nos ângulos, 56° e 69°, característicos da fase Ti- $\beta$ . A fase Ti- $\beta$  se mantém entre 40 e 60 horas e se intensifica a 80 horas, principalmente no ângulo de 38°. No difratograma é possível observar a mudança de parte do Ti- $\alpha$  para Ti- $\beta$  principalmente no ângulo de 41°, em comparação com a figura 31, onde a intensidade do pico é reduzida de 2500 CPS para aproximadamente 700 CPS. Não é possível identificar a redução de intensidade de pico do Nb, pois os picos coincidem com o do Ti- $\beta$ .

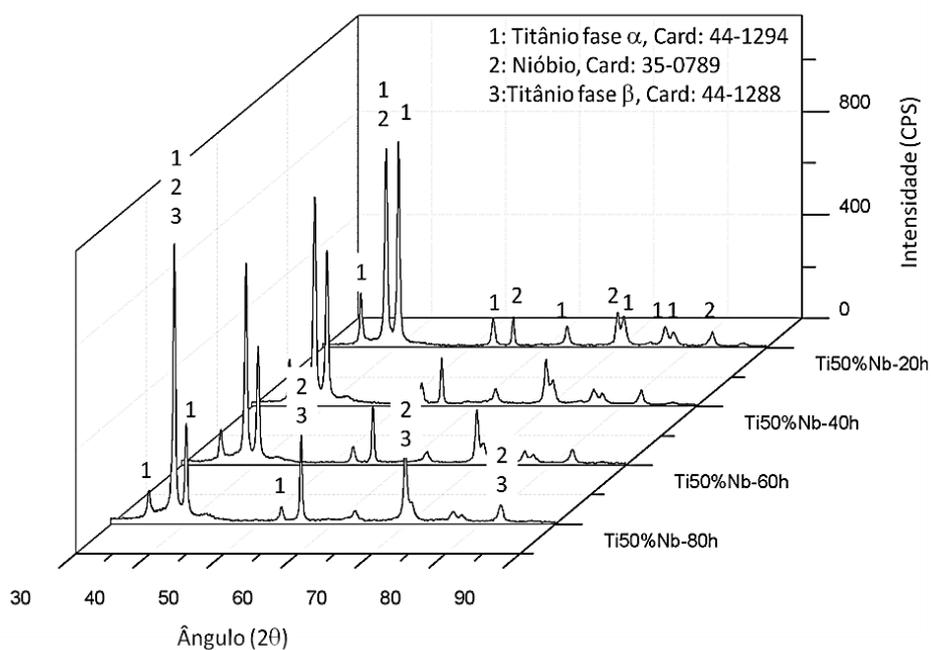


Figura 32 - Difratoograma comparativo da mistura Ti-50%Nb após moagem com intervalos de 20h de processamento.

Na figura 33 são postos os difratogramas da amostra Ti50%Nb, com ênfase na região de maior intensidade de picos. Entre 35° e 42°, é possível observar que entre 20 e 60 horas praticamente não houve alteração na intensidade. Os picos a 38°, pertencentes ao Nb, Ti- $\alpha$  e Ti- $\beta$ , e a fase Ti- $\alpha$ , nos ângulos de 35° e 41°, apresentaram queda de intensidade durante todo o processamento.

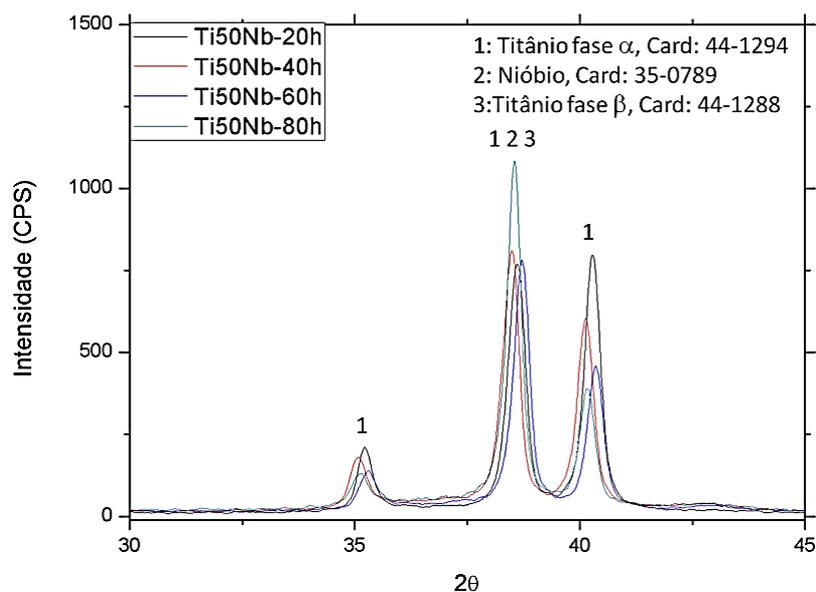


Figura 33 - Comparação entre os picos de intensidade em diferentes tempos de processamento para a mistura Ti50%Nb.

### 4.3 Características das Partículas Obtidas pela Moagem.

O tamanho médio das partículas geradas na moagem, da mistura Ti25%Nb e da mistura Ti50%Nb estão dispostos na tabela 5.

Tabela 5 - Granulometria a laser das partículas presentes nas misturas em diferentes tempos de moagem.

t (h)	40	60	80
Tamanho médio da mistura Ti25%Nb ( $\mu\text{m}$ )	276,98	1,57	0,96
Tamanho médio da mistura Ti50%Nb ( $\mu\text{m}$ )	31,14	268,39	132,75

Na mistura Ti25%Nb é possível observar que houve grande redução do tamanho das partículas, sendo que após 80h a mistura apresentou tamanho médio de 0,96  $\mu\text{m}$ , demonstrando grande redução do tamanho das partículas entre 40 e 80h.

A amostra Ti50%Nb obteve uma resposta contrária, com aumento do tamanho médio das partículas. Em 40 horas pode-se observar redução do tamanho das partículas de Nb, entre 40 e 60 horas ocorreu a aglomeração e solda fria, este responsável pela difusão entre Nb e o Ti, possibilitando a formação da fase Ti- $\beta$ . Entre 60 e 80 horas, esta condição se intensifica fator este observado no difratograma da figura 32.

A morfologia das partículas foi obtido com o auxílio do MEV após 40, 60 e 80h de moagem. Observa-se nas áreas circuladas das figuras 34 e 35, que as partículas apresentam formato nodular e granular decorrentes do processo de moagem a que foram submetidas.

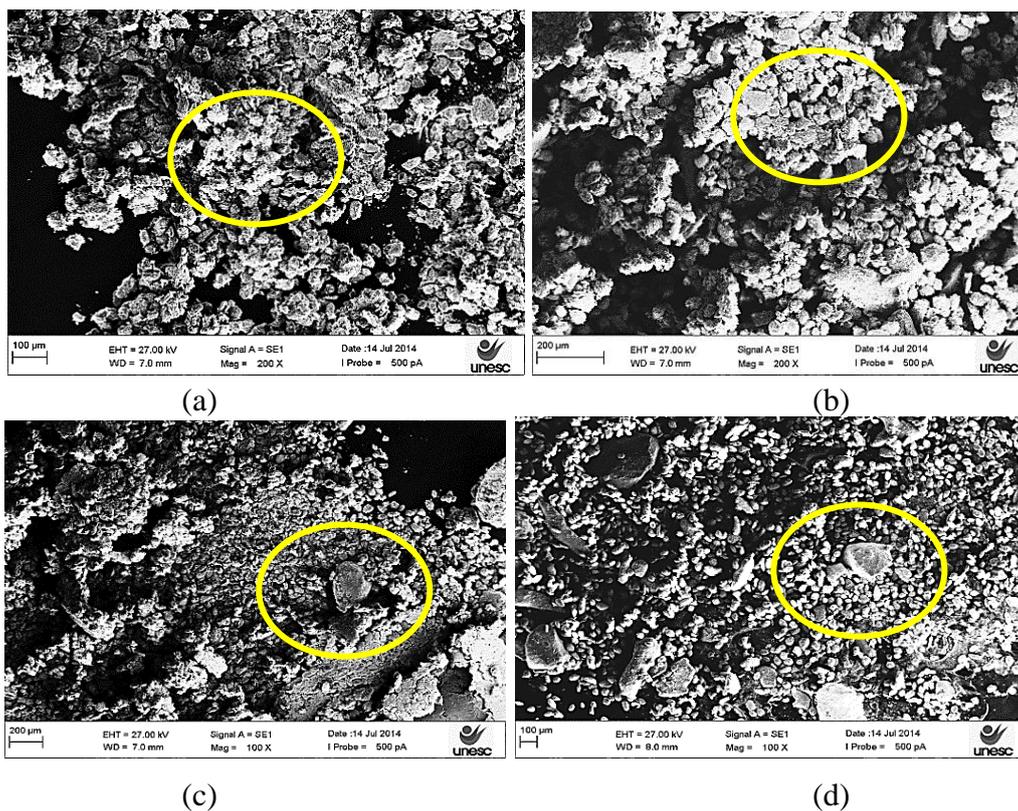


Figura 34 - MEV das misturas: (a) Ti-25%Nb 40h; (b) Ti-50%Nb 40 h, (c) .Ti-25%Nb 60h; (d) Ti-50%Nb 60 h

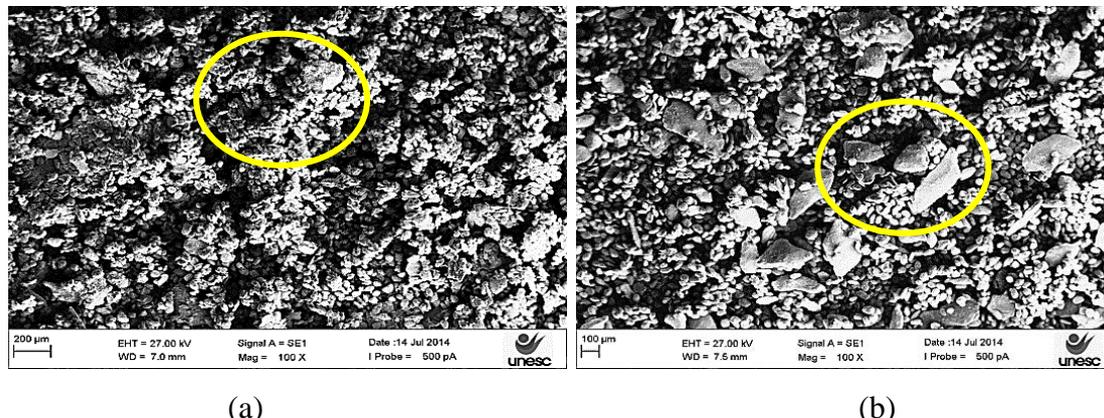
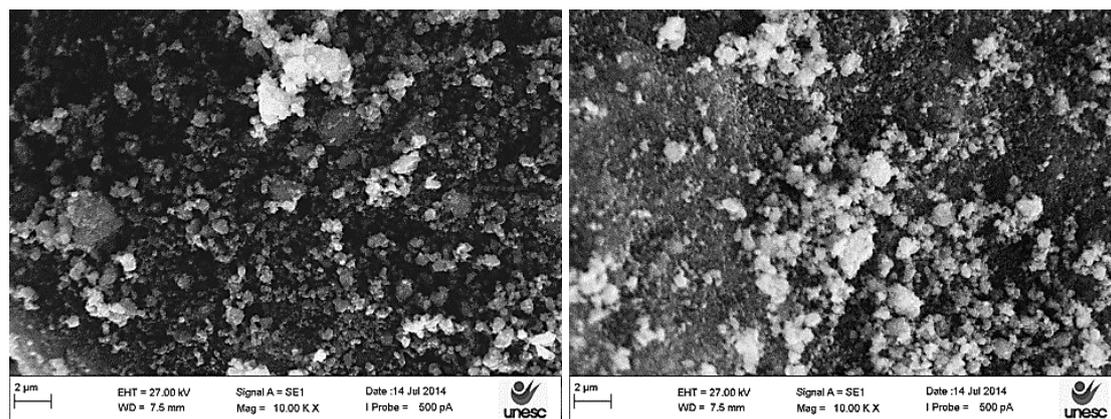


Figura 35 - MEV das misturas com 80 horas de moagem (a) Ti-25%Nb; (b) Ti-50%Nb.

A partir das análises do MEV verificou-se a aglomeração de partículas, figura 36, sendo possível observar a aglomeração de pequenas partículas, que na mistura Ti-50%Nb possuem maior interação que a mistura Ti-25%Nb.



(a)

(b)

Figura 36 - Amostras com partículas aglomeradas das misturas com 80 horas de moagem (a) Ti-25%Nb; (b) Ti-50%Nb.

Após a caracterização por DRX das amostras as mesmas foram compactadas conforme procedimento e as dimensões dos corpos de prova verde estão dispostas na tabela 06.

Amostra	Ti25%Nb	Ti50%Nb
Ø (mm)	10,7	10,7
h (mm)	10,1 ± 0,2	8,9 ± 0,2
m (g)	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1

#### 4.4 Caracterização Microestrutural

Após caracterização das misturas processadas as mesmas foram, compactadas e sinterizadas, conforme procedimento experimental. As dimensões das amostras sinterizadas estão apresentadas na tabela 7, sendo possível observar que as o ganho de massa e a redução da variação do volume.

Amostra	Ti25%Nb	Ti50%Nb
Ø (mm)	10,62±0,05	10,6
h (mm)	9,92±0,3	8,8 ± 0,3
m (g)	3,7±0,1	3,6 ± 0,1
ΔV/V (%)	2,5	1,3

Um corpo de prova de cada amostra foi cortado no sentido transversal e preparado para análise metalográfica. As imagens metalográficas apresentam as camadas de óxido superficial assim como a deformação causada pelo sentido de compactação e o atrito entre as paredes da matriz e pó metálico, figuras 37 (a) e 38 (a). O centro das amostras apresentou uma estrutura homogênea, com distribuição das partículas de Nb e Ti e presença de porosidade, conforme pode ser observado nas figuras 37 (b) e 38 (b).

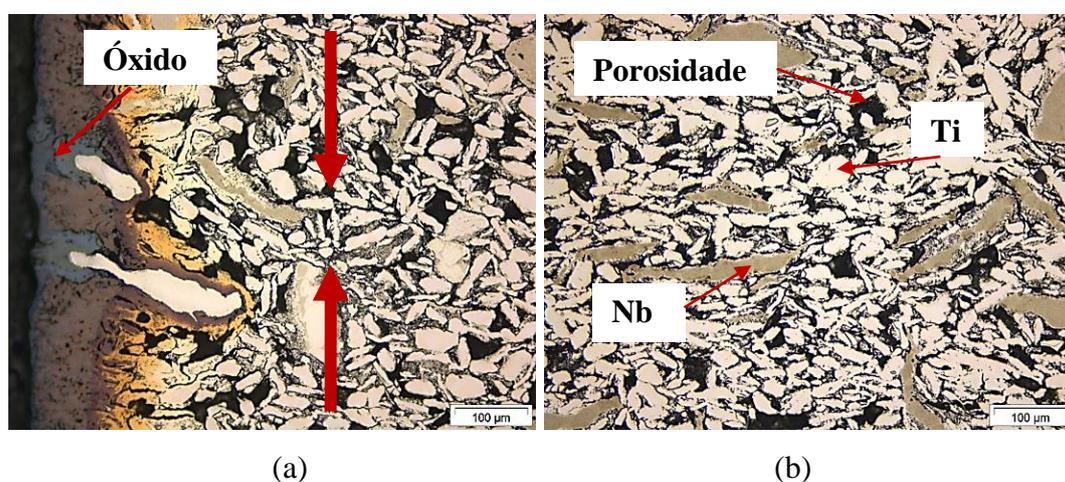


Figura 37 - Microscopia ótica, sem ataque químico, da amostra sinterizada Ti25%Nb, em (a) borda da amostra com presença de óxido e o sentido de aplicação da força de compactação e (b) região central da amostra, região branca identificada como Ti, regiões cinza de Nb e áreas pretas são identificadas como porosidade.

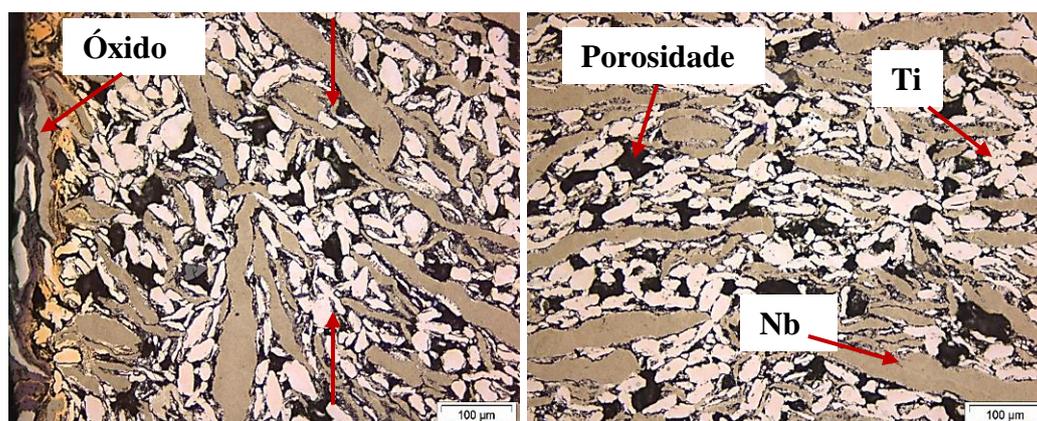


Figura 38 - Microscopia ótica, sem ataque químico, da amostra sinterizada Ti50%Nb, em (a) borda da amostra com presença de óxido e o sentido de aplicação da força de compactação e (b) região central da amostra, região branca identificada como Ti, regiões cinza de Nb e áreas pretas apresentam porosidade.

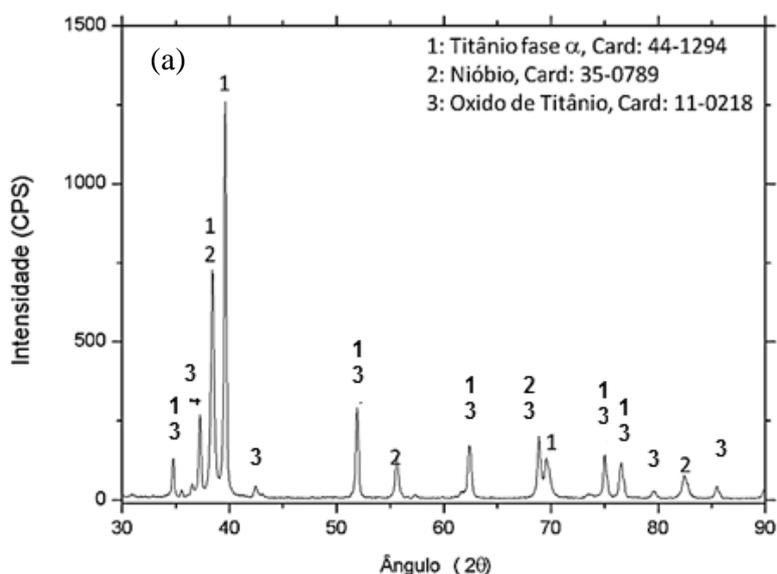
O aumento no percentual de Nb causou redução da camada oxidada e da porosidade, conforme pode ser observado na tabela 8, sendo que a linha paralela de compactação da amostra Ti50%Nb é mais visível no centro do corpo de prova, com maior alongamento das partículas de Nb.

Tabela 8: Camada oxidada e porosidade das amostras sinterizadas

	Espessura da camada de óxido ( $\mu\text{m}$ )	Porosidade (%)
Ti25%Nb	350 - 600	34 - 35
Ti50%Nb	150 - 200	30 - 32

Os difratogramas obtidos nas amostras após a sinterização, figura 39, identificam a camada superficial oxidada como sendo oxido de Titânio, contaminação gerada durante a sinterização, por estar presente na superfície das amostras, este justifica o aumento de tamanho e ganho de massa dos corpos de prova.

Na amostra Ti25%Nb (a) é possível observar que ocorreu aumento da intensidade de pico do Ti- $\alpha$ , ângulo de  $40^\circ$ , demonstrando que a sinterização causou interação entre as partículas de Ti- $\alpha$ , aumento do tamanho dos picos. A amostra Ti50%Nb (b) não apresentou alterações nos picos de Ti- $\beta$  ângulo de  $38^\circ$ , mantendo as características obtidas no processo de moagem mecânica.



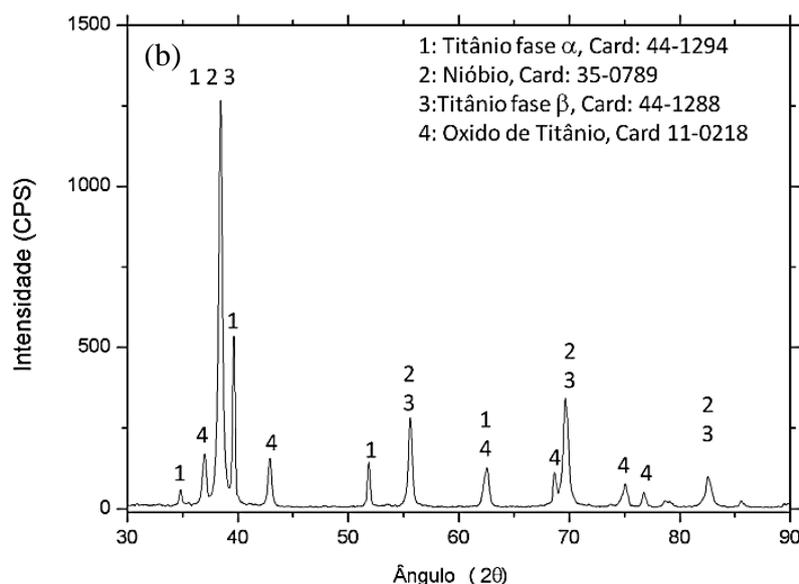


Figura 39 - Difratoograma das amostras (a) Ti25%Nb após a sinterização, (b) Ti50%Nb após a sinterização.

#### 4.5 Características Mecânicas das Amostras Sinterizadas

Como observado nas imagens metalográficas, figuras 37 e 38, as amostras apresentam boa interação superficial, entretanto a presença de porosidade afeta as propriedades mecânicas das amostras.

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas diretamente sobre as partículas de Ti e Nb, tabela 9. Como o esperado, as partículas de Nb apresentam a menor dureza que as partículas de Ti, por este motivo nas imagens metalográficas as partículas de Nb se mostram mais alongadas pelo efeito da deformação gerada na compactação. Apesar da grande dispersão das durezas obtidas no Ti é possível observar uma tendência à redução desta com o acréscimo do percentual de Nb.

Tabela 9 - Microdureza dureza Vickers das amostras sinterizadas		
	Ti25%Nb	Ti50%Nb
Nb	54,3±6 HV	51,5±3 HV
Ti	502,9±218,9 HV	303,1±120,2 HV

As propriedades de resistência mecânicas obtidas nas peças sinterizadas, tabela 10, apresentam menor resistência que ligas de Ti-Nb obtidas por fusão, conforme dados apresentados na tabela 3, em um comparativo com trabalho desenvolvido por XU, L. et al. (2013) sendo possível observar que em ambas as situações a adição de Nb causa o aumento da resistência a compressão e redução do módulo de elasticidade.

Tabela 10 - Resultados médios de Tensão Máxima, Módulo de Elasticidade e Deformação na força máxima para as amostras submetidas ao ensaio de compressão.

	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação relativa na Tensão Máxima (%)
Ti25%Nb	150,7±43,3	2,99±0,83	7,5 ± 0,3
Ti50%Nb	198,7±37,1	2,06±0,47	13 ± 2,2

Os gráficos de Tensão X Deformação das amostras ensaiadas estão apresentados nas figuras 40 e 41. As porosidades presentes nas amostras tornaram os resultados de resistência mecânica mais dispersos, entretanto observa-se que o acréscimo do percentual de Nb afeta as propriedades de resistência à compressão, deformação máxima e módulo de elasticidade dos corpos de prova.

A amostra Ti25%Nb apresentou menor deformação e resistência à compressão e maior módulo de elasticidade em comparação com a amostra Ti50%Nb. Os valores da resistência e de deformação foram afetados pelo maior percentual de porosidade e pela maior camada de óxido gerado na superfície da amostra, somados com o percentual de Nb causaram uma maior dispersão dos resultados.

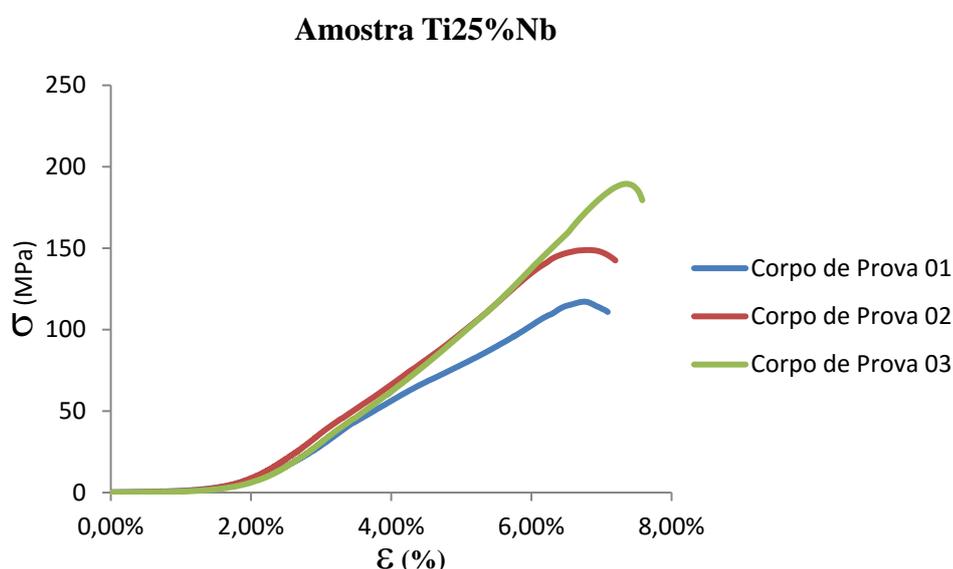


Figura 40 - Curva Tensão X Deformação da amostra Ti25%Nb submetida ao ensaio de compressão.

Assim como a amostra Ti25%Nb a amostra Ti50%Nb foi afetada pela presença da camada de óxido e pela porosidade, entretanto o aumento do percentual de Nb atenuando estes efeitos.

O Nb permitiu maior deformação da amostra durante a compressão dos corpos de prova e por sua vez a propagação de trinca entre os poros foi minimizada pelo alongamento das partículas de Nb geradas durante a fase de compactação. A transferência dos esforços entre as partículas no sentido perpendicular os esforços de compressão foram absorvidos pelas partículas de Nb que atuaram como fibras aumentando a resistência.

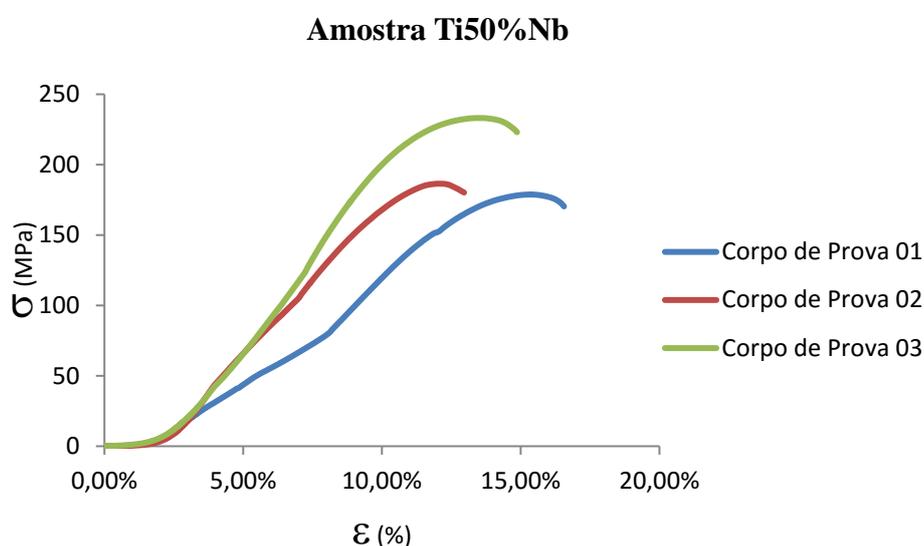


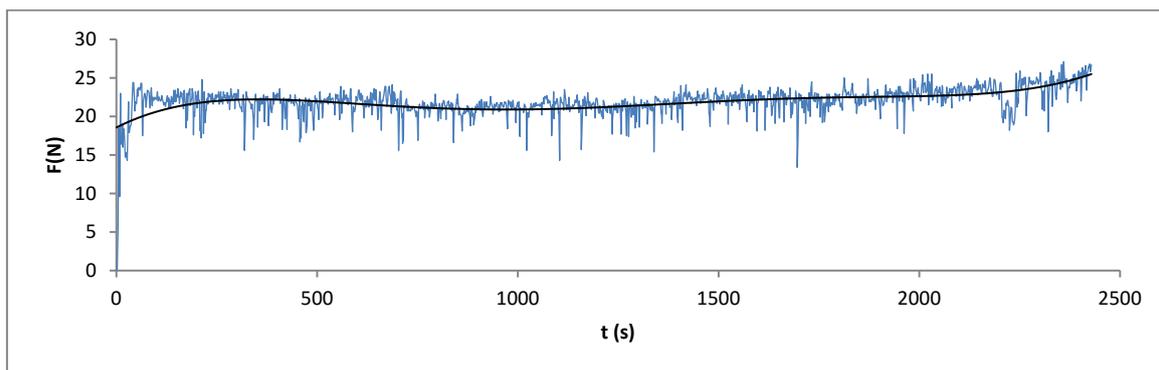
Figura 41 - Curva Tensão deformação da amostra Ti50%Nb submetida ao ensaio de compressão.

O ensaio de desgaste adesivo de pino sob disco forneceu os esforços mecânicos gerados durante o desgaste, figura 42, na área de contato entre as amostras e os discos de aço.

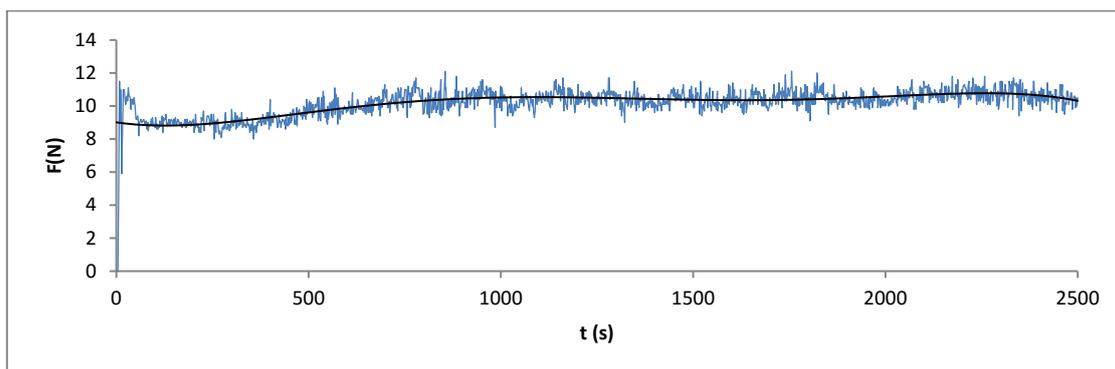
A curva de Força X Tempo para a Amostra Ti25%Nb, figura 42(a), demonstra certa linearidade no esforço, entre 22N, coeficiente de atrito igual à  $\mu_{din} = 0,31$  e vibrações de pequenas amplitudes que causam baixos picos de esforços que logo se dissipam com quedas abaixo dos 15N e voltam a se intensificar estas com tendência a aumento dos esforços mecânicos entre 2000 e 2500 segundos.

Para a amostra de Ti50%Nb, figura 42 (b), a curva Força X Tempo apresenta um aumento significativo no início do desgaste, causado pelo atrito inicial próximos de 12N

, coeficiente de atrito  $\mu_{\text{est}}=0,16\text{N}$ , seguido de uma queda de esforços, próximos de 9N, coeficiente de atrito  $\mu_{\text{din}}=0,13\text{N}$ . Estes esforços são intensificados novamente, próximos dos 500 segundos, até atingirem 10N onde praticamente não há grande variação dos esforços. Assim como a amostra Ti25%Nb a amostra Ti50%Nb também apresenta picos seguidos de quedas nos esforços.



(a)



(b)

Figura 42 - Gráfico de ForçaXTempo de desgaste das amostras (a) Ti25%Nb e (b) Ti50%Nb.

Nas imagens obtidas por MEV, figura 43, observa - se as linhas de deformação gerada pelo desgaste e o desprendimento de partículas. A amostra Ti25%Nb, figura 43 (a), apresenta um desgaste mais limpo quase sem presença de partículas presas ao corpo de prova, gerada pela grande deformação na superfície possivelmente dos grãos de Nb, por serem mais dúcteis.

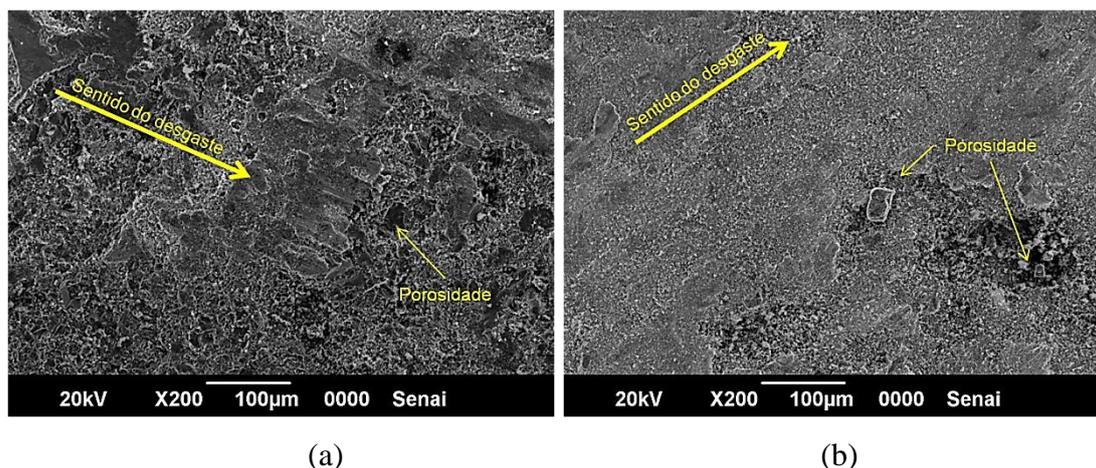


Figura 43 – Imagens do MEV das amostras Ti25%Nb (a) e da amostra Ti50%Nb (b) após o processo de desgaste.

A amostra Ti50%Nb, figura 43 (b), apresentou maior quantidade de partículas, que predominantemente são de Ti, por serem mais frágil. Na amostra Ti50%Nb a presença de partículas é mais evidente devido adesão das mesmas nas partículas de Nb que por sua vez estão em maior quantidade do que na amostra Ti25%Nb.

## 5 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

È possível observar nos difratogramas que a velocidade de moagem está ligada aos resultados de mudanças de fase, as velocidades de 300 e 500 rpm tornando a moagem mais eficiência com redução do tamanho das partículas. Partículas com tamanho reduzido tendem a ser mais reativas, gerando óxido. Este ficou evidenciado nos diagramas de fase da amostra Ti25%Nb submetida a 300 e 500 rpm, onde ocorreram a formação do óxido de Nb e eventual combustão da mistura ao ser removida do interior do equipamento.

A velocidade de moagem e o tempo de moagem tem ação importante na formação de ligas mecânicas, onde a escolha da velocidade de 200 rpm com intervalos de moagem de 20h possibilitou a mudança da fase Ti- $\alpha$  para Ti- $\beta$  em temperatura ambiente, observado no difratograma das amostras com a redução de intensidade do pico no ângulo de  $41^\circ$  (Ti- $\alpha$ ) e aumento do pico no ângulo de  $38^\circ$  (Ti- $\beta$ ). A mudança de fase foi causada pela difusão entre as partículas de Ti e Nb, favorecida pela diferença na dureza das partículas, reduzindo a tempera de transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$  no Ti. A difusão, observada pela mudança de fase, foi acelerada após 60h de moagem na amostra Ti50%Nb, seguida pela redução da fase Ti- $\alpha$  e surgimento da fase Ti- $\beta$ . A amostra Ti25%Nb teve somente a redução de intensidade de pico do Ti- $\alpha$ , não sendo observada, por DRX a mudança de fase às 80h. A maior concentração de partículas de Nb favoreceu a mudança da fase Ti- $\alpha$ , por este motivo a amostra com teor de 25% de Nb não apresentou mudança de fase após 80h de moagem.

As duas etapas de compactação, de ação simples e isostática, possibilitaram a compactação do pó a pressões de 540 MPa, sem o surgimento de delaminações nas peças. Este efeito foi observado ao se aplicar uma pressão superior a 300 MPa na prensagem de ação simples. Apesar da boa resistência a verde a diferença de compactação entre as extremidades da peça, gerada na primeira etapa de compactação não foi eliminado na compactação isostática, este ficou evidenciado nas imagens metalográficas. As partículas de Nb, após a moagem, apresentaram um formato alongado, que durante a compactação sofreram orientação. Na borda das peças as partículas se orientaram no sentido da força aplicada, efeito este causado pelo atrito entre as partículas e a parede da matriz. O centro das peças apresentaram orientações nas partículas de Nb no sentido transversal ao esforço de compactação. O efeito de

orientação das partículas não foi observado no Ti, este efeito não foi observado, pois as partículas de Ti, por serem mais duras e frágeis, não apresentaram um formato alongado não sendo evidente a sua orientação. A orientação das partículas de Nb teve um efeito de barreira no avanço da oxidação, a amostra com percentual de 50%Nb teve uma menor camada de óxido que a amostra com 25%Nb.

Na etapa de sinterização ocorreu à formação de óxidos de Ti, identificado no difratograma da figura 39, este efeito foi causado pela contaminação presente no gás de proteção. É possível observar nas imagens metalográficas que o óxido está presente na superfície da amostra e não no centro da mesma, além da contaminação a sinterização não eliminou a porosidade, (de 30 a 35%). A porosidade não pode ser considerada como crítica, pois é importante nos efeitos de osteointegração. A sinterização causou redução nas dimensões dos corpos de prova da amostra Ti50%Nb, este efeito é esperado e causa a redução dos poros, entretanto esperava-se a redução da massa, este não foi observado, possivelmente pelo ganho gerado pela formação do óxido. A amostra Ti25%Nb, nas dimensões, teve efeito contrário a amostra Ti50%Nb isto fica evidente pela expansão gerada pelo óxido, muito maior nesta amostra.

Os efeitos causados na compactação e na sinterização são mais evidentes quando analisados os resultados dos ensaios mecânicos. O tamanho das partículas assim como a temperatura não favoreceu a difusão, que pode ser observado no formato dos poros, temperatura e tempos ideais formariam poros arredondados. O formato angular dos poros favorece a propagação de trincas reduzindo a  $\sigma_{max}$  e aumentando a dispersão dos resultados, neste ponto o trabalho se distingue dos demais, XU, L. et al 2009; XU, L. et al 2013, TERAYAMA, A. et al 2013; TOBE, H. et al 2012, que obtiveram bons resultados de compactação, até 98% de densificação, e de resistência mecânica, mesmo em baixas temperaturas, TOBE, H. et al 2012,  $\sigma_{max} = 200\text{MPa}$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ . O módulo de elasticidade apresentou a mesma tendência que os trabalhos desenvolvidos por XU, L. et al 2009; XU, L. et al 2013, onde o acréscimo do percentual de Nb reduziu o módulo de elasticidade e aumentou o alongamento antes da fratura. Estes resultados podem ser atribuídos às partículas alongadas de Nb, que suportaram parte da deformação, já que as partículas de Ti são mais frágeis.

No ensaio de desgaste a amostras Ti25%Nb apresentou um maior coeficiente de atrito dinâmico que a amostra Ti50%Nb, que por sua vez apresentou um coeficiente de atrito estático maior que o dinâmico. Através das imagens obtidas por MEV é possível

observar, mais claramente, as linhas de desgaste da amostra Ti25%Nb que na amostra Ti50%Nb que por sua vez apresentou maior número de partículas encrostadas em sua superfície. O encrostamento foi maior na amostra Ti50%Nb devido ao maior número de partículas de Nb, que por serem menos duras permitiram o encrostamento das partículas de Ti, este efeito reduziu o atrito gerado pela amostra e o disco de desgaste, reduzindo o coeficiente de atrito dinâmico.

Os picos de esforços encontrados na figura 42 podem estar relacionados ao desprendimento de partículas de Ti, que ao se fragmentarem reduzem os esforços, mas logo são encrostados nas partículas de Nb que se deformam e causam novo aumento do esforço. A tendência de aumento dos esforços na amostra Ti25%Nb entre 2000 e 2500 segundos pode estar relacionado à deformação das partículas de Nb que se unem aumentando a área superficial das partículas, causando um aumento no esforço. O aumento dos esforços na amostra Ti50%Nb não foi observado devido ao recobrimento das partículas de Nb pelas partículas de Ti, apesar de estarem em menor quantidade, demonstrando que o aumento de Nb fragilizou as partículas de Ti e reduziram a interação entre as partículas de Ti durante a sinterização.

## 6 CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou que é possível à obtenção de uma liga mecânica de Ti e Nb em um moinho atritor, entretanto são necessárias condições favoráveis, como a rotação de 200 rpm, tempos de 80 horas em atmosfera inerte empregando lubrificantes como o ácido esteárico. Além das condições de moagem o percentual de Nb é fator decisivo para a formação da fase  $\beta$  no Ti, sendo que a amostra com teor de 25% de Nb não apresentou fase  $\beta$ , nas condições empregadas. Velocidades de moagem maiores se mostraram ineficientes, pois aceleraram o processo de oxidação das amostras.

A utilização de uma ferramenta de ação simples na compactação causou diferentes gradientes de compactação, mesmo com a posterior compactação isostática. A compactação a uma pressão de 540 MPa proporcionou boa resistência verde e porosidade, gerando deformação das partículas de Nb que na amostra Ti50%Nb elevaram a resistência mecânica.

O processo de sinterização apresentou falhas, pois possibilitou a oxidação das amostras, entretanto houve a eliminação dos agentes de lubrificação utilizados na moagem e na compactação, as partículas apresentaram certa difusão, entretanto não foi possível observar o aumento da fase  $\beta$ , gerada na moagem da liga Ti50%Nb. Apesar da oxidação é possível observar que o aumento do percentual de Nb reduziu o avanço da camada oxidada no Ti.

Nos ensaios de compressão das amostras sinterizadas, estas apresentaram baixa resistência mecânica, em comparativo com os artigos que utilizaram o processo de fusão, entretanto algumas propriedades foram alteradas com o aumento do percentual de Nb, como a resistência a compressão, a deformação. O coeficiente de atrito foi minimizado pelo desprendimento de partículas.

A utilização destas amostras como peças para implantes mostraram-se imprópria, devido à baixa resistência, baixo módulo de elasticidade e contaminação por óxidos, para sua utilização será necessário maior refino dos grãos e redução da porosidade através de um processo de compactação e sinterização mais eficiente.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão para trabalhos futuros temos:

- Realizar moagem do pó metálico de forma separada.
- Maior pressão de compactação;
- Maior temperatura de sinterização;
- Fabricação de peças e implantes em ratos.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] American Society for Testing and Materials. **ASTM B348**: Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets. Pensilvânia, 2011.
- [2] BELLINATI, C.E, **Obtenção e caracterização do Ti e suas ligas Ti-6Al-7Nb por metalurgia do pó**. Tese de doutorado. ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica). São José dos Campos. 147p. 1999.
- [3] BOLZONI L. *et al.* **Mechanical Behaviour of Pressed and Sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb Alloy Obtained from Master Alloy Addition Powder**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Elsevier. Volume 20, 149-161 p. 2012.
- [4] BOTTINO, M. C. M. **Estudo da Osteointegração da Liga Ti-13Nb-13zr Obtida por Metalurgia do Pó com Diferentes Graus de Porosidade. 2005**. Dissertação. IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). São Paulo: 2005.
- [5] BOUOUDINA, M. *et al.* **Effect of milling conditions on structural evolution and phase stability of [Ti(H<sub>2</sub>) +Al + Nb] powder mixtures**. Materials Science and Engineering. Elsevier. Volume 474, 173 – 180 p. 2008.
- [6] BUSCAGLIA, C. B. *et al.* **Nitridation of Niobium-46 wt.% Titanium Alloy in Nitrogen at 1300 °C**, Journal of Alloys and Compounds. Elsevier: Volume 226. 232-241 p. 1995.
- [7] CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. Editora Livre. Rio de Janeiro: Volume 7, pg 705. 2008.
- [8] CASAGRANDE, J. **Estudo das Propriedades Mecânicas da Liga Ti-Nb Sinterizada para Aplicação na Área Biomédica**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: 2011.

- [9] CHEN, Q. THOUAS, G. A. **Metallic implant biomaterials**. Materials Science and Engineering R. Elsevier. Volume 87, pg 1-57. 2014.
- [10] Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia: **História do Nióbio**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/capitulos/niobium/niobium.htm>. Acesso em: 20 de Dezembro de 2012.
- [11] DePuy Synthes Companies: **Instrução de uso**. Disponível em: <http://www.synthes.com/sites/intl/BR/portuguese/Documents/10229340224.pdf>. Acesso: no dia 23 de Janeiro de 2015.
- [12] CORTEZ, L. D. *et al.* **Tratamentos Térmicos da Liga Ti-6Al-4V para Realização de Ensaio de Fluência**. 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA – XIII ENCITA / 2007. ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica). São José dos Campos: SP. 2007.
- [13] DAMON, K. *et al.* **Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti–Nb based  $\beta$  Ti alloys**. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. Elsevier. Volume 28, pg 34-37. 2013
- [14] DUVAIZEM, J. H. **Estudo das Propriedades Mecânicas e Microestruturais de Ligas à Base de Titânio-Nióbio-Zircônio Processados com Hidrogênio e Metalurgia do pó para Utilização em Implantes Dentários**. Dissertação. IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). São Paulo. pg 93. 2009.
- [15] FARIA, A. C. L. *et al.* **Wear Resistance of Experimental Titanium Alloys for Dental Applications**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Elsevier. Volume 4, pg 1-7. 2011.
- [16] FENILI, C. P. **Consolidação de Aluminetos de Ferro e Níquel Obtidos por Moagem de Alta Energia**. Dissertação UDESC (Universidade do Estado de Santa Catarina), Joinville. pg 100. 2013.

- [17] FERNANDES, B. B. **Avaliação de Propriedades Físico-Químicas de Ligas Ti-Si-B Produzidas por Metalurgia do pó**. Tese. ITA (Instituto Tecnológico Aeronáutico). São Jose dos Campos: 2010.
- [18] FERREIRA, J. M. G. C. **Tecnologia da pulverometalurgia**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pg 344, 2002
- [19] FOJT, J. et al. **Corrosion behaviour of porous Ti-39Nb alloy for biomedical applications**. Corrosion Science. Volume 71, pg 78-83. 2013.
- [20] GIFFONI, Y. A. **Preparação de Ligas de Ti-Nb Por Moagem de Alta Energia**. Dissertação. Universidade do Vale do Paraíba. São Jose dos Campos. pg 78, 2005.
- [21] KACHENKO, S. et al. **Wear and friction properties of experimental Ti-Si-Zr alloys for biomedical applications**. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. Elsevier. Volume 39, pg 61-72. 2014.
- [22] KANG, S. L. **SINTERING Densification, Grain Growth & Microstruture**. 1° ed. Elsevier Butterworth-Heinemann. Linacre House, Jordan Hill, Oxford. 265 p. 2005.
- [23] KENT, D. *et al.* **Effects of phase stability and processing on the mechanical properties of Ti-Nb based  $\beta$  Ti alloys**. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. Elsevier. Volume 28, pg 15-25. 2013.
- [24] KNEWITZ, F. L. *et al.* **Estudo comparativo de amostras de NiTi produzidas por metalurgia do pó Estudos tecnológicos**. disponível em: <http://www.ufrgs.br/ldtm/publicacoes/comparacaoniti.pdf>. Acesso em: 30 de Abril de 2013.
- [25] Jornal do Comércio. **Metalurgia do pó mostra força**. disponível em: <http://jcrs.uol.com.br/site/especial.php?codn=36120>. Acesso em: 18 de Janeiro de 2016.

- [26] LAMPMAN, S. **Wrought Titanium and Titanium Alloys, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.** *ASM Handbook*, ASM International, Volume 2, pg 592–633. 1990.
- [27] LEE, Y. et al. **Predominant factor determining wear properties of  $\beta$ -type and ( $\alpha$ + $\beta$ )-type titanium alloys in metal -to-metal contact for biomedical applications.** *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. Elsevier. Volume 41, pg 208-220. 2014.
- [28] LI, B.Q. et al. **Effect of pore structure on the compressive property of porous Ti produced by powder metallurgy technique.** *Materials and Design*. Elsevier. Volume 50, pg 613-619. 2013.
- [29] LIANG, Y. *et al.* **Reaction behavior and pore formation mechanism of TiAl-Nb porous alloys prepared by elemental powder metallurgy.** *Intermetallics* Elsevier. Volume 44, pg 1-7. 2014.
- [30] MANTANI, Y.; KUDOU, K. **Effect of plastic deformation on material properties and martensite structures in Ti-Nb alloys.** *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier. Volume 577, pg 448 - 542. 2012.
- [31] MÁLEK, J. *et al.* **Heat treatment and mechanical properties of powder metallurgy processed Ti-35.5Nb-5.7Ta beta-titanium alloy.** *Materials characterization*. Elsevier. Volume 84, pg 225-231. 2013.
- [32] NIINOMI, M. et al. **Development of new metallic alloys for biomedical applications.** *Acta Biomaterialia*. Elsevier. Volume 8. Pg 3888-3903. 2012.
- [33] PEASE, L. III.; WILLIAN, G. W. **Fundamentals of Powder Metallurgy.** *Metal Powder Industry Federation*. New Jersey. Volume 1, pg 451. 2002.
- [34] SANTOS, D.R. *et al.* **Isochronal Sintering of the Blended Elemental Ti-35Nb Alloy.** *Materials Science and Engineering A*. Elsevier: Volume 472, pg 193–197. 2008.
- [35] SAVI, J. R.. **Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro WC-6Co.** *Dissertação*. UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Porto Alegre: pg 103. 2011.

- [36] SCHAEFFER, L. **Conformação Mecânica**. Imprensa Livre, Porto Alegre, Volume 3, pg167. 2009.
- [37] Sigma-ldrich: **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=BR&language=pt&productNumber=W303518&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fw303518%3Flang%3Dpt>. Acesso: no dia 22 de Outubro de 2015.
- [38] SUN, F. Y. *et al.* **A Thermo-mechanical Treatment to Improve the Superelastic Performances of Biomedical Ti–26Nb and Ti–20Nb–6Zr (at.%) Alloys**. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. Elsevier: Volume 4, pg 1864-1872. 2011.
- [39] TADDEI, E. B. **Obtenção da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta por Metalurgia do Pó para utilização em próteses ortopédicas**. Tese de doutorado. ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica). São José dos Campos: pg197. 2007.
- [40] TERAYAMA A, *et al.* **Fabrication of Ti–Nb alloys by powder metallurgy process and their shape memory characteristics**. Journal of Alloys and Compounds. Elsevier Volume 577, pg 408 - 412. 2012.
- [41] TOBE , H. *et al.* **Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti–Nb alloys**. Journal of Alloys and Compounds. Elsevier. Volume 577. Pg 435-438. 2012.
- [42] TORRALBA, J, M. *et al.* **Development of high performance powder metallurgy steels by high-energy milling**. Advanced Powder Technology. Elsevier. Volume 24, pg 813-817. 2013.
- [43] VASILESCU, C. *et al.* **Surface analysis and corrosion resistance of a new titanium base alloy in simulated body fluids**. Corrosion Science. Elsevir. Volume 65, pg 431-440. 2012.

- [44] WANG, X. *et al.* **Effects of Sn content on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite biocomposites synthesized by powder metallurgy**, *Materials and Design*. Elsevier. Volume 49, pg 511-519. 2013.
- [45] WEN, M. *et al.* **Fabrication of Ti–Nb–Ag alloy via powder metallurgy for biomedical applications**. *Materials and Design*. Elsevier. Volume 56, pg 629-634. 2013.
- [46] XU, L. *et al.* **Microstructure and dry Wear Properties of Ti-Nb alloys for Dental Prostheses**. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*. Elsevier. Volume 19, pg 639 – 644. 2009.
- [47] XU, L. *et al.* **Microstructure, mechanical properties and dry wear resistance of  $\beta$ -type Ti–15Mo–xNb alloys for biomedical applications**. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Elsevier. Volume 23, pg 692–698. 2013.
- [48] YUYONG, C. *et al.* **Tribological behavior study on Ti–Nb–Sn/hydroxyapatite composites in simulated body fluid solution**. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. Elsevier. Volume 10, pg 97-107. 2012.
- [49] ZHURAVLEVA, K. *et al.* **Phase transformations in ball-milled Ti–40Nb and Ti–45Nb powders upon quenching from the  $\beta$ -phase region**. *Powder Technology*. Elsevier. Volume 253, pg166-171. 2014.
- [50] ZHURAVLEVA, K. *et al.* **Mechanical Alloyng of  $\alpha$ -Type Ti-Nb for Biomedical Application**. *Advanced Engineering Materials*. Elsevier. Volume 15, pg 262-268. 2013.