

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

*Caracterização de Revestimentos de TiO_2 Depositados por
Aspersão Térmica a Plasma Sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr*

Autor: José Carlos Sousa dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

*Caracterização de Revestimentos de TiO₂ Depositados por
Aspersão Térmica a Plasma Sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr*

Autor: **José Carlos Sousa dos Santos**

Orientadora: Profa. Dra. **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentado à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008

S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Sa59c Santos, José Carlos Sousa dos
Caracterização e revestimentos de TiO₂ depositados
por aspensão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr
/ José Carlos Sousa dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.],
2008.

Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Ligas de titânio. 2. Dióxido de titânio. 3.
Revestimento de metal. 4. Aspensão térmica. 5.
Biocompatibilidade. 6. Metais – Tratamento térmico. I.
Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Covering characterization of TiO₂ deposited by plasma thermal
aspersion on the alloy Ti-13Nb-13Zr

Palavras-chave em Inglês: Alloy Ti-13Nb-13Zr, Titanium dioxide, coatings, Plasma
thermal aspersion, Biomedical alloys, Thermal treatment,
Titanium alloys

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Sandra Giacomini Schneider, Christiane de Arruda Rodrigues

Data da defesa: 25/02/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

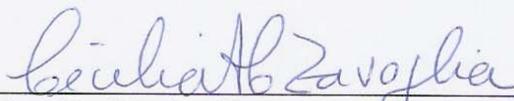
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

*Caracterização de Revestimentos de TiO₂ Depositados por
Aspersão Térmica a Plasma Sobre a Liga Ti-13Nb-13Zr*

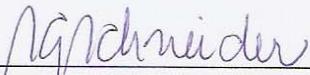
Autor: **José Carlos Sousa dos Santos**

Orientadora: Profa. Dra. **Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia**

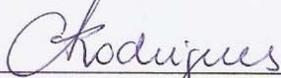
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente
UNICAMP / FEM / DEMA



Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider
USP / EEL / DEMAR



Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues
UNIFESP/Diadema e Profa. Visitante UNICAMP / FEM / DEMA

Campinas-(SP), 25 de fevereiro de 2008.

Dedicatória

Dedico este trabalho à toda minha família, em especial aos meus pais, Manoel José Martins dos Santos e Maria Lenir Sousa dos Santos, e a minha avó Cecília Marques (*in memoriam*).

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, pois sem este, nada do que foi desenvolvido não seria possível inclusive pela minha saúde durante todo esse trajeto e sempre.

Em especial, a Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, pela sua orientação, amizade, convívio e toda a confiança em mim depositada durante esses dois anos e sempre.

A todas as minhas irmãs e irmão, cunhada, cunhados, sobrinhos e sobrinhas, pois mesmo em suas ausências do meu convívio estes me proporcionaram força e garra através de suas palavras para o merecimento deste título.

Ao físico Carlos Salles Lambert do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP e ao Dr. Carmo Roberto Pelliciarri de Lima do Labiomec da UNICAMP pela valiosa contribuição neste trabalho.

A Profa. Dra. Sandra Giacomini Schneider da Escola de Engenharia de Lorena da USP por ter cedido de maneira gentil a liga utilizada neste trabalho.

A Profa. Dra. Christiane de Arruda Rodrigues da Universidade Federal de São Paulo meus sinceros agradecimentos pela sua contribuição na melhoria deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva do CEFET-MG pela sua valiosa contribuição nas informações prestadas sobre os testes de ensaios de riscamento deste trabalho.

Aos médicos Sérgio França Martins e Maria Lúcia França Martins pela força que impuseram na conquista deste mérito e pela preocupação constante com a minha saúde para que continuasse sempre forte nesta batalha.

As funcionárias Rita Helena Buso Jacon e Claudenete Vieira Leal do DEMA / FEM / UNICAMP pela ajuda e orientações transmitidas durante as execuções dos experimentos realizados.

À Universidade Estadual de Campinas e ao Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica (PPG – FEM), incluindo professores, funcionários e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver.

A SEMED na pessoa do Prof. Raimundo Moacir Mendes Feitosa pela minha liberação para realização deste curso de mestrado.

Aos professores João Batista Cardoso Botelho (CEFET-MA) e Maria do Socorro Coelho Botelho (EAF-SLZ) pelo apoio e incentivo.

Aos colegas de laboratório Mariana Motisuke, Alexandre Jorge, Lonetá Lima e Leonardo Rodrigues pelo companheirismo durante estes anos de convivência e pela ajuda prestada.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado que permitiu a realização deste trabalho.

A todos os que contribuíram diretamente ou indiretamente, de uma maneira singela para a realização deste trabalho.

*"A vida só pode ser compreendida olhando-se para trás,
mas só pode ser vivida olhando-se para frente..."*

Soren Kierkegaard

*"O respeito mútuo, um respeito sem fingimento sem rotinas,
um respeito bem intencionado, que todos os dias se ilumina de
argumentos novos e todos os dias se sentem pequeno diante de
sua aspiração, poderá servir de base, dentro da obra educa-
cional, a um resultado de movimentos eficientes, no problema
urgentíssimo da salvação do mundo pela garantia da paz."*

Cecília Meireles

Resumo

SANTOS, José Carlos Sousa dos. Caracterização de revestimentos de TiO_2 depositados por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 96 p. Dissertação (Mestrado).

A liga Ti-13Nb-13Zr tem sido proposta em estudos de pesquisa como uma nova alternativa dentre as ligas biomédicas por apresentar em sua formulação alguns dos elementos metálicos de maior compatibilidade como: titânio, nióbio e zircônio; considerados como metais válvulas, onde apresentam excelente resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas e baixa densidade. O substrato da liga Ti-13Nb-13Zr foi revestido com titânia (TiO_2) por aspersão térmica a plasma visando viabilizar a sua utilização como implantes biomédicos. Foram utilizadas técnicas de caracterização desses substratos revestidos para avaliar os efeitos da titânia sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas da liga Ti-13Nb-13Zr. Foram obtidos revestimentos de boa qualidade com baixa porosidade, baixo nível de partículas não fundidas e com boa adesão. O ensaio de riscamento com e sem tratamento térmico não apresentou alterações significativas nos valores da carga crítica. Os resultados experimentais obtidos do substrato da liga Ti-13Nb-13Zr revestido com titânia após o ensaio de riscamento apresentou uma boa adesão do depósito ao substrato o que viabilizará em futuro o seu uso em implantes ortopédicos.

Palavras-chave: liga Ti-13Nb-13Zr, dióxido de titânio, revestimentos, aspersão térmica a plasma.

Abstract

SANTOS, José Carlos Sousa dos. **Covering characterization of TiO₂ deposited by plasma thermal aspersion on the alloy Ti-13Nb-13Zr.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 96 p. Dissertação (Mestrado).

The Ti-13Nb-13Zr alloy has been proposed by researchers as new alternative amongst the biomedical alloys for presenting on its composition some of the metallic elements of better compatibility; as titanium, niobium and zirconium; considered as metals valves, by presenting excellent corrosion resistance, excellent mechanical properties and low density. The Ti-13Nb-13Zr alloy substratum was coated with titanium dioxide (TiO₂) by plasma thermal aspersion aiming its biomedical application. Titanium influence on the mechanical and physico-chemical properties was determined and coatings were found to be of good quality exhibiting low content of an melted particles and good adhesion. The scratch test with and without thermal treatment did not have significant alterations on the values of the critical load. The results obtained on these experiments showed that TiO₂ coating on Ti-13Nb-13Zr alloys has good potencial for orthopedics implantations since it exhibits good adhesion and good mechanical properties.

Keywords: alloy Ti-13Nb-13Zr, titanium dioxide, coatings, plasma thermal aspersion

Índice

| | |
|---|-----------|
| Lista de Figuras | xiii |
| Lista de Tabelas | xvi |
| Nomenclatura | xvii |
| Capítulo 1 – Introdução | 1 |
| 1.1 Considerações gerais | 1 |
| 1.2 Justificativas do trabalho | 6 |
| 1.3 Objetivos do trabalho | 8 |
| Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica | 9 |
| 2.1 Titânio e Ligas de Titânio | 9 |
| 2.1.1 Titânio | 9 |
| 2.1.2 Ligas de titânio | 10 |
| 2.2 Ligas Biomédicas | 13 |
| 2.3 Titânio, Nióbio e Zircônio | 14 |
| 2.3.1 Considerações gerais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr | 14 |
| 2.4 Revestimentos por Aspersão Térmica | 15 |
| 2.4.1 Características e Propriedades dos Revestimentos | 17 |
| 2.4.1.1 Espessura | 17 |
| 2.4.1.2 Tensões Residuais | 17 |
| 2.4.1.3 Porosidade | 18 |
| 2.4.1.4 Penetração (Dureza) | 19 |
| 2.4.1.5 Microestrutura | 20 |
| 2.5 Preparação da Superfície | 21 |
| 2.5.1 Limpeza da superfície | 22 |

| | |
|---|----|
| 2.5.2 <i>Texturização da superfície</i> | 22 |
| 2.5.3 <i>Pré-aquecimento</i> | 22 |
| 2.6 <i>Aspersão Térmica</i> | 23 |
| 2.6.1 <i>Processos de Aspersão Térmica a Energia Elétrica</i> | 26 |
| 2.6.1.1 <u>Processos a Plasma</u> | 26 |
| 2.6.1.2 <u>Arco Elétrico</u> | 29 |
| 2.6.2 <i>Processos de Aspersão Térmica a Combustão</i> | 31 |
| 2.6.2.1 <u>Processo de Aspersão Térmica a Chama</u> | 31 |
| 2.6.2.2 <u>Processo de Aspersão a Chama a Alta Velocidade</u> | 35 |
| 2.6.3 <i>Dados Comparativos de Características e Propriedades da Aspersão Térmica</i> | 38 |
| 2.6.4 <i>Aplicações da Aspersão Térmica</i> | 38 |
| 2.3.4.1 <u>Recuperação de peças</u> | 39 |
| 2.3.4.2 <u>Proteção contra desgaste</u> | 39 |
| 2.3.4.3 <u>Proteção contra corrosão</u> | 40 |
| 2.3.4.4 <u>Barreiras térmicas</u> | 40 |
| 2.3.4.5 <u>Aplicações em biomateriais</u> | 40 |
| 2.7 <i>Ensaio de Adesão</i> | 41 |
| 2.8 <i>Biadesão</i> | 42 |
| | |
| Capítulo 3 – <i>Materiais e Métodos</i> | 45 |
| 3.1 <i>Preparação da Liga</i> | 45 |
| 3.2 <i>Revestimentos por Plasma Spray</i> | 46 |
| 3.3 <i>Tratamento Térmico</i> | 47 |
| 3.4 <i>Análise Microestrutural</i> | 48 |
| 3.4.1 <i>Microscopia Óptica</i> | 48 |
| 3.4.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> | 51 |
| 3.5 <i>Propriedades Físico-Químicas</i> | 52 |
| 3.5.1 <i>Difração de Raios X</i> | 52 |
| 3.5.2 <i>Fluorescência de Raios X</i> | 54 |
| 3.6 <i>Propriedade Mecânica</i> | 54 |
| 3.6.1 <i>Ensaio de Riscamento</i> | 54 |

| | |
|--|----|
| Capítulo 4 – Resultados e Discussões | 59 |
| 4.1 Caracterização Microestrutural da Liga Ti-13Nb-13Zr | 59 |
| <i>4.1.1 Micrografia</i> | 59 |
| <i>4.1.2 Difração de Raios X</i> | 61 |
| <i>4.1.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X</i> | 61 |
| 4.2 Caracterização Microestrutural do Pó do Revestimento na Liga sem Tratamento Térmico | 62 |
| <i>4.2.1 Micrografia</i> | 62 |
| <i>4.2.2 Difração de Raios X</i> | 66 |
| 4.2.2.1 <u>Difração de Raios X do Pó de TiO₂</u> | 66 |
| 4.2.2.2 <u>Difração de Raios X do Pó de TiO₂ Revestido na Liga sem TT</u> | 67 |
| <i>4.2.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X</i> | 68 |
| 4.3 Caracterização Microestrutural do Pó do Revestimento na Liga com Tratamento Térmico | 69 |
| <i>4.3.1 Micrografia</i> | 69 |
| <i>4.3.2 Difração de Raios X</i> | 71 |
| 4.3.2.1 <u>Difração de Raios X do Pó de TiO₂ Revestido na Liga com TT</u> | 71 |
| 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 72 |
| <i>4.4.1 Liga Ti-13Nb-13Zr com a deposição de TiO₂ sem tratamento térmico</i> | 73 |
| <i>4.4.2 Liga Ti-13Nb-13Zr com a deposição de TiO₂ com tratamento térmico</i> | 79 |
| 4.5 Ensaio de Riscamento | 82 |
| | |
| Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos | 87 |
| 5.1 Conclusões | 87 |
| 5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos | 88 |
| | |
| Referências | 90 |
| | |
| Anexo 1 | 95 |
| Tabela Periódica | 96 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 – Estrutura cristalina hexagonal compacta, (a) uma célula unitária com esferas reduzidas (<i>a</i> e <i>c</i> representam os comprimentos das arestas curta e comprida, respectivamente) e (b) um agregado de muitos átomos | 3 |
| Figura 1.2 – Estrutura cúbica de corpo centrado do TiO ₂ | 5 |
| Figura 2.1 – Diagrama de fase do titânio e oxigênio | 12 |
| Figura 2.2 – Dinâmica de formação de uma lamela na colisão | 20 |
| Figura 2.3 – Modelo de solidificação das lamelas proposto por Safai | 21 |
| Figura 2.4 – Classificação dos processos de aspersão térmica segundo a geração de energia ... | 24 |
| Figura 2.5 – Estrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica | 25 |
| Figura 2.6 – Sistema para aspersão térmica a plasma (esquemático) | 27 |
| Figura 2.7 – Ilustração esquemática de uma tocha de aspersão por APS | 28 |
| Figura 2.8 – Esquema de aspersão a plasma de arco transferido (PTA) | 29 |
| Figura 2.9 – Componentes para aspersão térmica por arco elétrico | 30 |
| Figura 2.10 – Seção transversal da pistola de aspersão de pó por chama | 32 |
| Figura 2.11 – Seção transversal da pistola de aspersão de arame por chama | 32 |
| Figura 2.12 – Corte transversal de uma tocha para aspersão térmica de pó a chama (esquemático) | 34 |
| Figura 2.13 – Seção transversal da pistola de aspersão de arame | 35 |
| Figura 2.14 – Esquema de instalação do processo HVOF | 36 |
| Figura 2.15 – Representação da pistola do sistema HVOF | 36 |
| Figura 2.16 – Representação do processo de osteointegração | 43 |
| Figura 3.1 – Pistola de aspersão térmica a plasma | 46 |
| Figura 3.2 – Forno tubular a vácuo | 48 |
| Figura 3.3 – Cortadeira ISOMET 2000® Precision Saw | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.4 – Embutidora metalográfica PRE 30Mi e 40Mi | 49 |
| Figura 3.5 – Lixadeira politriz motorizada Aropol 2V – AROTEC | 50 |
| Figura 3.6 – Microscópio Olympus GX 51 | 51 |
| Figura 3.7 – Equipamento de Difração de Raios X – DMAX 2200: 1 – Indicador de status; 2 – Goniômetro; 3 – Painel superior; 4 – Painel inferior do equipamento | 53 |
| Figura 3.8 – Computador HP (Workstation) utilizado para aquisição de dados de DRX. | 53 |
| Figura 3.9 – Espectrômetro de fluorescência de raios X | 54 |
| Figura 3.10 – Esquema do ensaio de riscamento | 55 |
| Figura 3.11 – Aparelho REVETEST® (CSM) | 56 |
| Figura 3.12 – Modos de falha na cobertura no ensaio de adesão | 57 |
| Figura 4.1 – Esquema do formato da liga Ti-13Nb-13Zr (a) vistas, (b) dimensões | 59 |
| Figura 4.2 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr (a) região de topo com aumento de 50X, (b) região de topo com aumento de 200X, (c) região transversal com aumento de 50X, (d) região transversal com aumento de 200X | 60 |
| Figura 4.3 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr | 61 |
| Figura 4.4 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com depósito de TiO ₂ (a) amostra com aumento de 50X, (b) amostra com aumento de 100X, (c) amostra com aumento de 200X, (d) amostra com aumento de 500X | 63 |
| Figura 4.5 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com depósito de TiO ₂ com ataque químico (a) amostra com aumento de 100X, (b) amostra com aumento de 200X, (c) amostra com aumento de 200X, (d) amostra com aumento de 500X | 65 |
| Figura 4.6 – Espectro de difração de raios X do pó de TiO ₂ , utilizado na deposição sobre a liga | 66 |
| Figura 4.7 – Espectro de difração de raios X da camada de TiO ₂ depositada na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr sem TT | 68 |
| Figura 4.8 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com o depósito de TiO ₂ com tratamento térmico (a) amostra com aumento de 100X, (b) amostra com aumento de 500X, (c) e (d) amostras com aumento de 1000X | 70 |
| Figura 4.9 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com o depósito de TiO ₂ com tratamento térmico após ataque com reagente de <i>Kroll</i> (a) amostra com aumento de 200X, (b) amostra com aumento de 1000X | 71 |
| Figura 4.10 – Espectro de difração de raios X da camada de TiO ₂ depositada na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr com TT | 72 |
| Figura 4.11 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr sem TT | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.12 – Espectro do depósito de TiO ₂ na liga por EDS | 74 |
| Figura 4.13 – Espectro da interface depósito/substrato por EDS | 75 |
| Figura 4.14 – Imagem de elétrons retroespalhados na interface TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr sem TT .. | 76 |
| Figura 4.15 – Espectro da interface 1 TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS | 77 |
| Figura 4.16 – Espectro da interface da interface 2 TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS | 78 |
| Figura 4.17 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr com TT ... | 79 |
| Figura 4.18 – Espectro do pó de revestimento na liga Ti-13Nb-13Zr por EDS | 80 |
| Figura 4.19 – Imagem de elétrons retroespalhados na interface TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr com TT .. | 81 |
| Figura 4.20 – Espectro por partes da interface TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS da amostra com TT | 81 |
| Figura 4.21 – Depósito do TiO ₂ sobre o substrato de Ti-13Nb-13Zr (a) amostra sem TT, (b) amostra com TT | 83 |
| Figura 4.22 – Falha coesiva do TiO ₂ sobre o substrato de Ti-13Nb-13Zr | 83 |
| Figura 4.23 – Ensaio de riscamento (a) e (b) amostras sem TT, (c) e (d) amostra com TT | 84 |
| Figura 4.24 – Curvas obtidas no teste de riscamento da amostra sem tratamento térmico | 85 |
| Figura 4.25 – Curvas obtidas no teste de riscamento da amostra com tratamento térmico | 86 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Propriedades físicas e químicas do titânio | 10 |
| Tabela 2.2 – Composição química do titânio | 11 |
| Tabela 2.3 – Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação biomédica | 14 |
| Tabela 2.4 – Temperatura das fontes de calor | 31 |
| Tabela 2.5 – Comparação entre processos de revestimento por aspersão térmica..... | 38 |
| Tabela 2.6 – Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implante | 42 |
| Tabela 3.1 – Parâmetros de riscamento | 56 |
| Tabela 4.1 – Composição química da liga por fluorescência de raios X, percentual em massa . | 62 |
| Tabela 4.2 – Composição química de outros materiais encontrados na liga por fluorescência de raios X, percentual em massa | 62 |
| Tabela 4.3 – Composição química do pó do revestimento por fluorescência de raios X, percentual em massa | 68 |
| Tabela 4.4 – Composição química da partícula clara do depósito por EDS | 74 |
| Tabela 4.5 – Composição química da partícula escura na interface por EDS | 75 |
| Tabela 4.6 – Composição química da interface 1 TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS | 77 |
| Tabela 4.7 – Composição química da interface 2 TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS | 78 |
| Tabela 4.8 – Composição química do pó de revestimento na liga Ti-13Nb-13Zr por EDS | 80 |
| Tabela 4.9 – Composição química dos elementos na interface TiO ₂ /Ti-13Nb-13Zr por EDS ... | 82 |

Nomenclatura

Letras Gregas

| | |
|-----------|--------|
| α | alfa |
| β | beta |
| δ | delta |
| λ | lâmbda |
| μ | micron |
| π | pi |
| θ | teta |

Abreviações

| | |
|-----------------|---|
| AB ₂ | notação genérica de uma equação química |
| Ac | área da calota esférica |
| AT | Aspersão Térmica |
| CA | corrente alternada |
| CC | corrente contínua |
| ccc | cúbica de corpo centrado |
| cm | centímetro |
| °C | graus Celsius |
| <i>D</i> | densidade |
| <i>d</i> | densidade média ou diâmetro |
| ELI | <i>Extra Low Intersticial</i> |
| <i>eV</i> | elétron volts |
| <i>F</i> | força (carga aplicada) |

| | |
|------------|----------------------------------|
| <i>G</i> | grama |
| GPa | GigaPascal |
| gf | grama-força |
| hcp | cristalina hexagonal compacta |
| <i>kV</i> | kilovolts |
| <i>Kg</i> | kilograma |
| <i>Kgf</i> | kilograma-força |
| <i>kW</i> | kilowatt |
| L | carga |
| <i>m</i> | metro |
| <i>mA</i> | miliampère |
| <i>mm</i> | milímetro |
| MPa | MegaPascal |
| <i>N</i> | Newton |
| <i>nm</i> | nano metro |
| pol | polegada |
| <i>s</i> | segundo |
| <i>sen</i> | seno |
| <i>t</i> | tempo |
| TAC | taxa de aplicação da carga |
| To | resfriamento secundário |
| Torr | Torrecelli (unidade de pressão) |
| TRC | tubo de raios catódicos |
| Ts | resfriamento primário |
| TT | tratamento térmico |
| Ti-cp | titânio comercialmente puro |
| V | volume |
| V_y | velocidade de deslocamento |
| V_z | velocidade de aplicação da carga |

Siglas

| | |
|-----------|---|
| APS | Plasma a Arco Não Transferido |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| AWS | <i>American Welding Society</i> |
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CEFET-MA | Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão |
| CEFET-MG | Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais |
| CETEC | Centro Tecnológico de Minas Gerais |
| CVD | <i>Chemical Vapour Deposition</i> (Deposição Química de Vapor) |
| DEMA | Departamento de Engenharia de Materiais |
| DEMAR | Departamento de Engenharia de Materiais |
| DPH | <i>Diamond Pyramid Hardness</i> (Dureza da Pirâmide do Diamante) |
| DRX | Difração de Raios-X |
| EAF-SLZ | Escola Agrotécnica Federal de São Luiz |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Energia Dispersiva) |
| EEL | Escola de Engenharia de Lorena |
| FEM | Faculdade de Engenharia Mecânica |
| FS | <i>Flame Spray</i> (Arame) |
| GPCM | Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais |
| HR | Dureza Rockwell |
| HRB | Dureza Rockwell na escala B |
| HRC | Dureza Rockwell na escala C |
| HVOF | <i>High Velocity Oxy-fuel</i> (Aspersão por Chama de Alta Velocidade) |
| IFGW | Instituto de Física “Gleb Wataghin” |
| ISO | <i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização) |
| ITA | Instituto Tecnológico de Aeronáutica |
| JCPDS | <i>Joint-Committee on Powder Diffraction-Standards</i> |
| LABIOMECC | Laboratório de Biomateriais e Biomecânica |
| LARC | Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração |
| LEMS | Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies |

| | |
|---------|---|
| LIQC | Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MO | Microscopia Ótica ou Microscópio Ótico |
| PPG | Programa de Pós-Graduação |
| PTA | <i>Plasma Transferred Arc</i> (Plasma de Arco Transferido) |
| PVD | <i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição Física de Vapor) |
| SEMED | Secretaria Municipal de Educação |
| UNICAMP | Universidade Estadual de Campinas |
| UNIFESP | Universidade Federal de São Paulo |
| USP | Universidade de São Paulo |

Símbolos

| | |
|--------------------------------|---|
| Å | Ångstrons (unidade de comprimento = 10^{-10} m) |
| ≈ | Aproximadamente (Valor Aproximado) |
| ϵ^0 | Coefficiente de Permissividade |
| C ₂ H ₂ | Alceno (acetileno) |
| C ₃ H ₆ | Propileno |
| C ₃ H ₈ | Propano |
| H ₂ O | Água |
| H ₂ SO ₄ | Ácido Sulfúrico |
| O ²⁻ | Oxigênio com duas cargas negativas |
| % | Percentual |
| R _B | Rockwell B |
| R _C | Rockwell C |
| R _H | Rockwell H |
| Ti ²⁺ | Titânio com duas cargas positivas |
| Ti ³⁺ | Titânio com três cargas positivas |
| Ti ⁴⁺ | Titânio com quatro cargas positivas |

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações gerais

Desde os tempos mais remotos o homem já tinha a idéia de usar materiais preparados ou fabricados para reimplantar partes do corpo humano. Atualmente, existe a necessidade de encontrar materiais confiáveis para o uso de biomateriais, principalmente em relação às propriedades mecânicas. A partir desse propósito, procuram-se metais e ligas com excelente biocompatibilidade, passividade química extrema e propriedades para um bom comportamento em longo prazo – Rius, 1999. O desenvolvimento de implantes metálicos porosos vem sendo intensamente pesquisado no campo de biomateriais, já que uma estrutura porosa permite o crescimento de tecido ósseo no interior de poros proporcionando melhor estabilidade mecânica. Os materiais biocompatíveis ou biomateriais desempenham papel essencial na vida de muitos seres humanos.

Por volta de 1900 ainda não se conheciam materiais metálicos com adequadas propriedades de resistência mecânica e inércia química disponíveis para confecção de implantes ortopédicos. Metais nobres, como o ouro, eram muito dúcteis. As ligas ferrosas disponíveis, além do cobre, zinco e alumínio, não apresentavam estabilidade química adequada, produzindo substâncias tóxicas por dissolução (oxidação) dos metais em contato com fluidos do corpo humano. O emprego dos primeiros aços inoxidáveis em implantes ortopédicos data de 1926 e a estes se seguiram às ligas à base de níquel e metais, como titânio e tântalo, ou suas ligas – Garcia et alli, 1999.

A procura de materiais metálicos mais apropriados a implantes ortopédicos deve-se às diferentes falhas que os mesmos ainda apresentam e que são de natureza fisiológica (biocompatibilidade), mecânica (resistência) e química (corrosão).

Na prática ortopédica, freqüentemente, encontra-se dificuldade de reparação de defeitos ósseos, quando o rápido crescimento de tecido conjuntivo no interior desses defeitos impede a formação de tecido ósseo, causando alterações anatômicas e perturbações funcionais e exigindo procedimentos operatórios reconstrutivos, que têm na enxertia óssea seu principal método de tratamento.

O desenvolvimento da implantologia tem dado incentivo à pesquisa de biomateriais para esse fim, bem como das reações que ocorrem na interface tecido/implante.

A osteointegração é definida como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre osso ordenado e vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais. A partir da introdução desse conceito, as pesquisas passaram a se concentrar em materiais e projetos, visando acelerar a osteointegração, ou seja, diminuir o tempo necessário para a aposição óssea.

Inicialmente utilizavam-se em implantes ortopédicos materiais inertes como os aços inoxidáveis e a alumina. Mais tarde surgiram outros materiais, como tântalo, titânio e suas ligas.

Os biomateriais designam uma classe bastante ampla de substâncias, naturais ou sintéticas, com propriedades mecânicas, físicas e químicas, que quando em contato com os tecidos e fluidos de seres vivos, de forma permanente ou não, não provocam danos aos mesmos. Um dos campos mais promissores associado aos biomateriais refere-se à aplicação dos mesmos em próteses ortopédicas. Essas próteses são principalmente constituídas de materiais metálicos e, são usadas no desenvolvimento de dispositivos que podem reparar, ou mesmo substituir, ossos com problemas. As próteses ortopédicas podem ser de natureza permanente ou temporária.

Os implantes ortopédicos permanentes são empregados em casos em que partes do corpo danificadas necessitam ser reparadas, o que é feito com dispositivos implantados de maneira permanente. Dentre os exemplos de implantes permanentes que envolvem articulações têm-se: de joelho, de ombro, de cotovelo, etc. Por outro lado, as próteses temporárias são implantadas com o

objetivo de estabilizar fraturas ósseas e são mantidas no corpo até que o processo natural de recuperação do osso seja finalizado. Dentre as próteses temporárias pode-se listar: placas, que são aplicadas em regiões onde existe fragmentação óssea e submetidas a esforços mecânicos; parafusos, que são utilizados para fixar placas a ossos; fios, que são empregados na fixação de pequenos fragmentos ósseos; e pinos, que tem a finalidade de restaurar fraturas de ossos de grandes dimensões.

O titânio utilizado para a confecção de implantes cirúrgicos é um material inorgânico constituído por um único elemento, ou seja, composto basicamente de um tipo de átomo que se organiza em arranjos muito densos chamados de cristalinos, conforme ilustrado na Figura 1.1 e formam, assim, um material policristalino e penetrável, por difusão de átomos isolados, não permitindo a passagem de qualquer molécula por menor que seja.

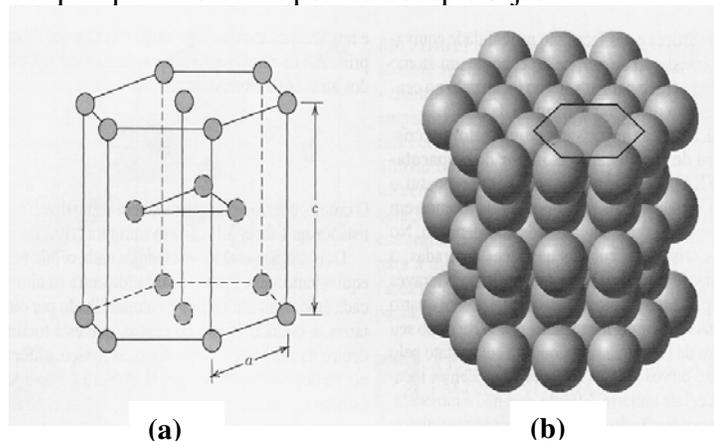


Figura 1.1 – Estrutura cristalina hexagonal compacta, (a) uma célula unitária com esferas reduzidas (a e c representam os comprimentos das arestas curta e comprida, respectivamente), (b) um agregado de muitos átomos – Callister Jr, 2002.

Do ponto de vista metalúrgico é muito comum separar as ligas de titânio em três categorias, de acordo com as fases presentes: fase alfa (α), fase alfa + beta ($\alpha + \beta$) e fase beta (β). Estas categorias descrevem a origem da microestrutura em termos de estrutura cristalina básica, favorecida pela composição da liga metálica. Alguns pesquisadores têm definido em cinco, e não três, as classes das ligas de titânio, dependendo da sua microestrutura. Estas classes são: alfa, super alfa, beta, super beta e alfa + beta. Estas classes indicam os tipos gerais de microestrutura depois de alguns processamentos termomecânicos. Uma liga alfa não forma fase beta enquanto que uma liga super alfa forma somente fase beta limitada pelo aquecimento, e deste modo pode apresentar microestrutura similar a uma liga alfa, a baixas temperaturas. Uma liga alfa + beta

consiste de alfa e beta transformada ou retida. Uma liga (metaestável) super beta ou liga beta tende a reter a fase beta num resfriamento inicial para a temperatura ambiente, mas podem ocorrer precipitações de fases secundárias durante o tratamento térmico – Oliveira, 2004.

O titânio é um metal tão forte quanto o aço e aproximadamente 50% mais leve. Pode queimar-se ao ar e é o único metal que provoca esta reação na presença de nitrogênio. O titânio puro sofre uma mudança cristalográfica quando aquecido a 882 °C. Esse tipo de transformação ocorre em muitos materiais e produz propriedades significativamente diferentes das de seu estado original. O elemento titânio dissolve alguns outros materiais para formar ligas de titânio, entre os quais: a prata, o alumínio, o arsênio, o cobre, o ferro, o gálio, o urânio, o vanádio e o zinco. A adição de quantidades em traços dos elementos carbono, oxigênio, nitrogênio e ferro podem melhorar significativamente as propriedades mecânicas do titânio puro. A maioria dos produtos de titânio comercialmente puro contém traços de alguns desses elementos.

O titânio é um elemento metálico muito conhecido por sua excelente resistência à corrosão (quase tão resistente quanto a platina) e por sua grande resistência mecânica. Possui baixa condutividade térmica e alta condutividade elétrica. É um metal leve, forte e de fácil fabricação com baixa densidade (40% da densidade do aço). Quando puro é bem dúctil e fácil de trabalhar. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário. Ele é tão forte quanto o aço, porém cerca de 45% mais leve. É 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Esse metal forma uma camada passiva de óxido quando exposto ao ar, mas quando está em um ambiente livre de oxigênio ele é dúctil. Ele queima quando aquecido e é capaz de queimar imerso em nitrogênio gasoso. É resistente à diluição nos ácidos sulfúrico e clorídrico, assim como à maioria dos ácidos orgânicos.

A seleção de metais para implantes baseia-se na análise de alguns fatores, tais como: suas propriedades biomecânicas; experiências anteriores de processamento, tratamento térmico, usinagem e acabamento; e ainda, ser adequado ao processo comum de esterilização. A utilização de ligas de titânio tem aumentado devido ao seu baixo módulo de elasticidade, superior biocompatibilidade e resistência à corrosão quando comparadas aos materiais mais convencionais como o aço inoxidável e ligas de cobalto.

Para promover uma melhor osteointegração as ligas metálicas são revestidas com material cerâmico, dentre eles a hidroxiapatita (HA) e o dióxido de titânio ou titânia (TiO_2).

O dióxido de titânio, TiO_2 , apresenta como características importantes: proteção contra a corrosão, impedindo que os íons do metal cheguem até os tecidos, por ser mais biocompatível do que outros tecidos devido à camada de titânio. A sua cor é resultado da espessura e está relacionada à sua interferência óptica.

O dióxido de titânio, TiO_2 , é polimórfico, ou seja, pode ter várias formas cristalinas. Ocorre na natureza, principalmente, como rutilo (estrutura cristalina tetragonal) e raramente, como anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) – Ohlweiler, 1971.

A rede iônica comum em compostos de fórmula geral AB_2 é a do dióxido de titânio cristalino, TiO_2 , que ocorre na natureza como o mineral rutilo. A estrutura cristalina do TiO_2 , conforme a Figura 1.2, é uma rede tridimensional, na qual cada íon Ti^{4+} está cercado por seis íons O^{2-} , e cada íon O^{2-} está cercado por três íons Ti^{4+} . O íon Ti^{4+} está localizado no centro de um octaedro e cercado por seis íons O^{2-} localizados nos vértices – Alencar, 2001.

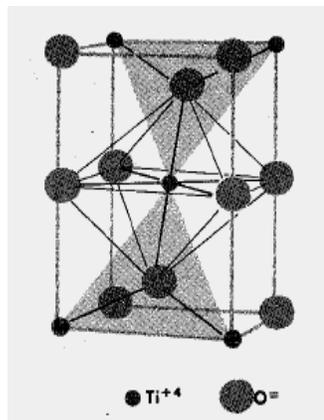


Figura 1.2 – Estrutura cúbica de corpo centrado do TiO_2 – Alencar, 2001.

Observa-se então que cada íon O^{2-} está localizado no centro de um triângulo equilátero, com um íon Ti^{4+} em cada um dos vértices do triângulo. Desta forma, como a estrutura de TiO_2 consiste em seis íons O^{2-} , octaedricamente dispostos em torno de cada íon central Ti^{4+} , e três íons Ti^{4+} , trigonalmente dispostos em torno de cada íon central O^{2-} , o dióxido de titânio tem um número de coordenação 6 – Quagliano, 1985; que é o número de grupos de átomos ou íons que

coordena o átomo central com a condição de que o comprimento de ligação não seja maior que 4Å.

O tântalo é um metal de alto valor devido às suas propriedades intrínsecas que englobam: excelente ductilidade, resistência à corrosão, alto ponto de fusão e ebulição e boa condutividade térmica e elétrica. O tântalo já foi muito usado como fio em filamentos de lâmpadas tendo sido substituído pelo tungstênio, que apresenta menor custo.

Atualmente a sua maior aplicação, correspondendo a cerca de 60% do uso total, é como pó metálico na produção de capacitores, os quais regulam o fluxo de eletricidade nos circuitos integrados da indústria eletrônica. Estes são utilizados principalmente em telefones celulares, computadores pessoais, bens de consumo digital (vídeos, câmeras etc), eletrônica de automóveis e equipamentos médicos. O tântalo possui boa biocompatibilidade, também é usado em superligas para fabricação de produtos laminados e fios, resistentes a corrosão e a altas temperaturas, assim como em lâminas de turbinas para indústria aeronáutica.

1.2 Justificativas do trabalho

A perfeita reconstituição de seções ósseas comprometidas após acidentes ou doenças se constitui num dos principais desafios da ciência moderna. Com base nesse desafio, a bioengenharia vem evoluindo nas pesquisas em implantes ortopédicos, visando o desenvolvimento de ligas de titânio com baixo módulo de elasticidade, o mais próximo do tecido ósseo.

O principal objetivo do uso de implantes é a restauração de funções dos tecidos naturais e órgãos do corpo humano. Diante disso, há uma constante investigação de novos materiais que apresentem um conjunto de propriedades que permitam o desempenho e aplicações não atingidas pelos materiais ditos convencionais ou tradicionais, para serem empregados como materiais restauradores. Um dos materiais precursores empregados na confecção de próteses para implantes é o titânio.

Dentre as ligas de titânio desenvolvidas, temos a utilização da liga de Ti-13Nb-13Zr. A mesma apresenta excelente biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade e maior tenacidade

que a liga Ti-6Al-4V. A escolha dessa liga é devido a sua superior composição química. Ela contém três componentes (Ti, Nb e Zr) considerados inertes ao corpo humano. A liga Ti-13Nb-13Zr é um novo material que se destaca por apresentar em sua formulação três dos quatro (somando-se ao tântalo) elementos metálicos que atendem a todos os critérios de excelente biocompatibilidade, além de apresentar alta resistência à corrosão, baixo módulo de elasticidade, mais próximo ao osso, e nenhum potencial tóxico – Kuroda et alli, 1998; Song et alli, 1999 e Cai et alli, 2003.

A biocompatibilidade depende em grande parte da resistência à corrosão do metal imerso nos fluidos do corpo e da toxicidade dos produtos de corrosão no tecido circundante. Uma característica fundamental dos sólidos, e em particular dos metais, é a grande influência da sua estrutura na determinação de várias de suas propriedades. Por sua vez, a estrutura, é determinada pelos processos sofridos pelo material durante a sua fabricação, isto é, pela sua história metalúrgica. Portanto, a adição de elementos de liga faz com que a fase beta, de alta temperatura, seja retida parcial ou totalmente, a temperatura ambiente, assim o equilíbrio de fases a temperaturas elevadas também pode ser controlado. Se uma liga é aquecida a uma temperatura elevada, podemos obter diferentes tipos de microestruturas a temperatura ambiente, conforme o tipo de resfriamento usado.

A liga à temperatura ambiente pode ter estruturas só alfa, só beta ou mistura de alfa e beta, além, naturalmente das fases oriundas de elementos de baixa solubilidade como carbonetos e hidretos, por exemplo. As propriedades mecânicas desejadas nas ligas de titânio vão depender da relação quantitativa e qualitativa dessas fases. Essa relação por sua vez dependerá da temperatura de tratamento térmico, da temperatura de laminação ou forjamento e da composição química da liga.

Os revestimentos cerâmicos promovem a osteointegração e, normalmente, a hidroxiapatita (HA) é utilizada como a biocerâmica para o revestimento. Porém os resultados apontam vários casos de desprendimento da camada cerâmica do implante metálico, comprometendo o comportamento biológico, ou seja, o contato direto do tecido ósseo com a região do implante.

A idéia deste trabalho é estudar a viabilidade da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com TiO₂ (dióxido de titânio), em vez de HA (hidroxiapatita), e verificar se a adesão metal/cerâmica é melhorada. A forma mais usual de deposição dos revestimentos de TiO₂ sobre a liga de titânio é por meio do processo de aspersão térmica a plasma (Plasma Spray), técnica através da qual as partículas na forma de pó, a serem depositadas, são levadas até uma pistola passando por uma chama a temperatura suficiente para fundi-las e projeta-las de encontro a um substrato metálico.

1.3 Objetivos do trabalho

O objetivo geral do presente trabalho é fazer o revestimento da liga biomédica Ti-13Nb-13Zr com o dióxido de titânio – TiO₂ por aspersão térmica a plasma de arco não transferido, tendo como meta final a caracterização dos produtos obtidos. Para atingir o presente objetivo os seguintes procedimentos experimentais serão realizados:

1. Caracterização metalográfica da liga Ti-13Nb-13Zr.
2. Revestimentos da liga Ti-13Nb-13Zr com o TiO₂ por aspersão térmica a plasma de arco não transferido.
3. Tratamento térmico da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com TiO₂ a 800 °C a vácuo com a finalidade de promover a difusão da cerâmica para o interior do metal.
4. Realização de ensaios de adesão com e sem tratamento térmico.
5. Caracterização dos revestimentos de TiO₂ depositado sobre substrato da liga Ti-13Nb-13Zr com e sem tratamento térmico, por meio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Titânio e Ligas de Titânio

2.1.1 Titânio

O titânio é um metal com aparência do aço quando em estado sólido. Quando puro, o titânio possui considerável ductibilidade mesmo a frio; do contrário, é quebradiço a frio. Em forma de pó, o titânio apresenta coloração cinza e preta – Ohlweiler, 1973.

O titânio é um metal de baixa densidade ($4,51 \text{ g.cm}^{-3}$), pertencente, portanto a família de ligas leves. A excelente relação resistência/peso associada com a resistência à corrosão torna o titânio de grande utilização para diversas aplicações críticas. A resistência à corrosão ao titânio deve-se a formação de um filme estável de TiO_2 .

O titânio é um elemento alotrópico, isto é, existe em mais de uma forma cristalina. A temperatura ambiente, o titânio metálico possui uma estrutura hexagonal compacta (hcp), chamada de fase alfa, conforme visto anteriormente na Figura 1.1. Esta passa por uma transformação cristalina por volta de $882 \text{ }^\circ\text{C}$, tornando-se uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), chamada de fase beta, que se torna estável até o ponto de fusão do metal em torno de $1660 \text{ }^\circ\text{C}$ – Lualdi et alli, 1990 e Porter et alli, 1981.

A microestrutura do titânio não ligado recozido é alfa acicular, a presença desta microestrutura indica que o material foi aquecido a temperatura acima de beta. Já a microestrutura alfa equiaxial só pode ser produzida por recristalização do material.

Na Tabela 2.1, pode-se observar algumas características numéricas do titânio, ou seja, algumas propriedades físicas e químicas desse elemento.

Tabela 2.1 – Propriedades físicas e químicas do titânio – Ohlweiler, 1973

| Propriedades | Ti |
|---|---------------------------------|
| Número atômico | 22 |
| Configuração eletrônica externa | 3d ² 4s ² |
| Peso atômico | 47,90 |
| Densidade do sólido a 20 °C, g/m ³ | 4,43 |
| Volume atômico, cm ³ | 10,81 |
| Ponto de fusão, °C | 1660 |
| Ponto de ebulição, °C | 3260 |
| Potencial de ionização, eV, Ti ⁴⁺ | 6,83 |
| Ti ³⁺ | 13,58 |
| Ti ²⁺ | 27,49 |
| Eletronegatividade | 1,54 |
| Potenciais padrões, ε ⁰ , volts | |
| Para M + 2H ₂ O ⇌ MO ₂ + 4H ⁺ + 4e | 0,86 |
| M ⇌ M ⁴⁺ + 4e | 1,63 |
| M ⇌ M ²⁺ + 2e | |
| Raio atômico, Å, Ti ⁴⁺ | 0,68 |
| Ti ³⁺ | 0,76 |
| Ti ²⁺ | 0,80 |
| Raio metálico (coordenação 12), Å | 1,47 |

2.1.2 Ligas de titânio

O titânio e suas ligas têm sido usados para o tratamento de fraturas na ortopedia e na odontologia na confecção de coroas, próteses e implantes dentários. A biocompatibilidade do titânio é devida a sua estabilidade química no organismo ocasionada por um recobrimento óxido, o qual torna-se resistente à corrosão. Pode-se considerar este material como adequado para implantes, uma vez que:

1. É um metal reativo, isto significa que, no ar, água ou qualquer outro eletrólito forma-se uma camada de óxido espontaneamente na superfície do metal.
2. É “inerte” nos tecidos, a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel. O titânio não se comporta simplesmente de forma passiva nos tecidos e no osso, o osso cresce na superfície rugosa e liga-se ao metal, numa reação que

normalmente é atribuída apenas aos chamados materiais bioativos. É dessa inércia biológica da superfície oxidada que resulta a propriedade da biocompatibilidade.

3. Possui boas propriedades mecânicas e sua resistência mecânica é muito próxima a do aço inoxidável, usado em implantes cirúrgicos que suportam carga.

O titânio comercialmente puro (Ti-cp) apresenta teores entre 98 a 99,5% de pureza e está disponível em quatro categorias ou graus de pureza, que podem ser observados pelos dados da Tabela 2.2, variando de acordo com os teores de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, carbono e ferro – Bento, 2000 e Alencar, 2001.

Tabela 2.2 – Composição química do titânio (ASTM F 67/ASTM F1108), adaptado de Bento, 2000 e Alencar, 2001.

| Composição Máxima (%) p/p | | | | | | | | |
|----------------------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
| Elementos Químicos | GRAU 1 | | GRAU 2 | | GRAU 3 | | GRAU 4 | |
| | CHAPA | BARRA OU TARUGO |
| Nitrogênio | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| Hidrogênio | 0,015 | 0,0125 | 0,015 | 0,0125 | 0,015 | 0,0125 | 0,015 | 0,0125 |
| Oxigênio | 0,18 | 0,18 | 0,25 | 0,25 | 0,35 | 0,35 | 0,40 | 0,40 |
| Carbono | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Ferro | 0,20 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,30 | 0,50 | 0,50 |
| Titânio | Balço | | | | | | | |

Um diagrama de fase parcial do titânio e oxigênio é mostrado na Figura 2.1 seguinte. O oxigênio permanece em solução sólida intersticial, até o limite de solubilidade, aproximadamente 33% em peso, e deste modo o metal apresenta uma única fase.

O hidrogênio, nitrogênio e carbono têm uma grande solubilidade na estrutura hexagonal compacta, fase alfa e na estrutura cúbica de corpo centrado, fase beta. Esses elementos formam uma solução sólida intersticial com o titânio e ajudam a estabilizar a fase alfa.

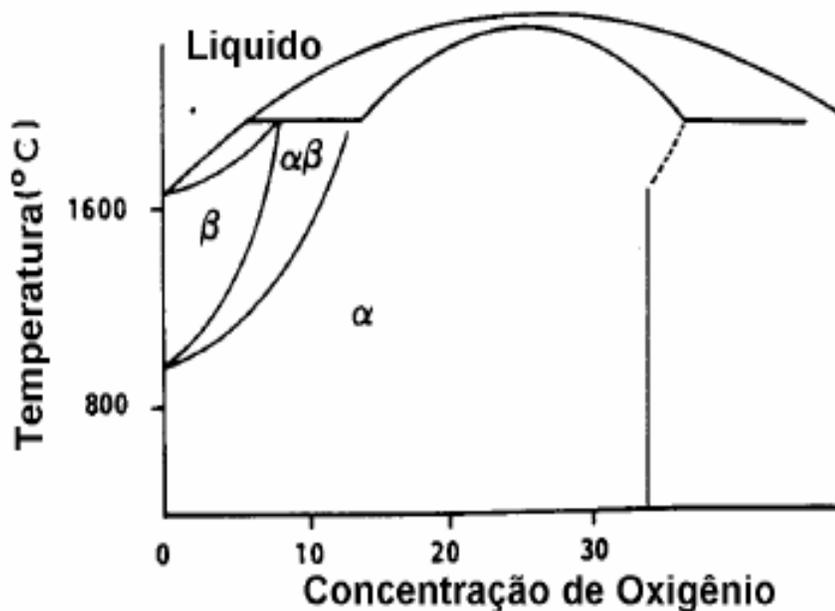


Figura 2.1 – Diagrama de fase do titânio e oxigênio, adaptado de Bento, 2000 e Alencar, 2001.

Elementos de transição tais como molibdênio, nióbio, vanádio atuam como estabilizadores da fase beta. O alumínio e o ferro, por outro lado, são estabilizadores da fase alfa.

Quando o alumínio e o vanádio são adicionados em pequenas quantidades ao titânio, melhoram-se as propriedades mecânicas, o que lhe garante utilidade em aplicações, desde aeroespaciais até implantes cirúrgicos.

A escolha de uma liga depende muito de suas indicações. Porém, as ligas à base de titânio são as mais indicadas para essas finalidades. Das características das ligas de titânio, as principais são biocompatibilidade e resistência à corrosão, que favorecem a utilização em diversas áreas. A liga Ti-13Nb-13Zr tem sido pesquisada [Lima, 2004; Niinomi, 1998; Schneider et alli, 2005] por apresentar todos seus componentes biocompatíveis e possuir propriedades físicas, mecânicas e biológicas favoráveis aos processos de reabilitações com implantes. Além de ser considerada totalmente biocompatível, a liga apresenta baixo módulo de elasticidade, elevados valores de resistência mecânica e à corrosão.

2.2 Ligas Biomédicas

Na medicina, os biomateriais vêm proporcionando a melhoria na qualidade de vida de muitas pessoas que necessitam reparar ou substituir órgãos ou tecidos.

Biomaterial é toda substância que em contato com o fluido fisiológico não causa ao organismo reações indesejáveis. Um biomaterial deve ser biocompatível e biofuncional. A viabilidade de implantação de um determinado material é avaliada através das propriedades mecânicas, resistência à fadiga, corrosão e desgaste, além de estudos *in vitro* e *in vivo*. O aço inoxidável ASTM F-138 é largamente utilizado como biomaterial, principalmente pelo seu baixo custo. As ligas de titânio, embora mais caras, apresentam vantagens como baixa densidade, propriedades mecânicas mais próximas do osso e melhores resistência à corrosão.

Os biomateriais metálicos, como aço inox AISI 316L e ligas de Co-Cr, são bastante utilizados para confecção de próteses ortopédicas e implantes em geral. Porém, as ligas à base de titânio são as mais indicadas para essas finalidades. Das características das ligas de titânio, as principais são biocompatibilidade e resistência à corrosão, que favorecem a utilização em diversas áreas, assim como em odontologia. Para o processo de reabilitação oral, titânio comercialmente puro (Ti-cp), e ligas, como Ti-6Al-7Nb e Ti-6Al-4V, estão sendo utilizadas – Schneider, 2001.

A liga Ti-6Al-4V foi concebida para ser aplicada na indústria aeronáutica; exibe ótima trabalhabilidade a quente, ótimas propriedades mecânicas em baixa temperatura e grande disponibilidade e por isso é largamente utilizada na confecção de próteses ortopédicas. Entretanto, dispositivos para implantes constituídos por essa liga formam em suas superfícies óxido de vanádio. Como este óxido é termodinamicamente instável, há discussões sobre sua toxicidade quando presente no organismo, que pode, segundo algumas pesquisas, irritar o sistema respiratório e até mesmo, comprometer o funcionamento dos pulmões. O alumínio também é citado por provocar mal de Alzheimer e perturbações neurológicas, além de causar inflamações locais.

Na Tabela 2.3 estão representadas as ligas de titânio utilizadas para a aplicação como material de implante cirúrgico e suas propriedades mecânicas segundo Niinomi, 1998.

Tabela 2.3 – Ligas de titânio desenvolvidas para aplicação biomédica – Niinomi, 1998.

| Denominação | Tipo | Limite de Resistência (MPa) | Limite de Escoamento (MPa) | Alongamento (%) | Módulo de Elasticidade (GPa) |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------|
| Tipo puro grau 1 | α | 240 | 170 | 24 | 102,7 |
| Tipo puro grau 2 | α | 345 | 275 | 20 | 102,7 |
| Tipo puro grau 3 | α | 450 | 380 | 18 | 103,4 |
| Tipo puro grau 4 | α | 550 | 485 | 15 | 104,1 |
| Ti-6Al-4V ELI | $\alpha + \beta$ | 860-965 | 795-875 | 15 | 101-110 |
| Ti-6Al-4V | $\alpha + \beta$ | 895-930 | 825-869 | 6 | 110-114 |
| Ti-6Al-7Nb * | $\alpha + \beta$ | 900-1050 | 880-950 | 8,1-15 | 114 |
| Ti-5Al-2,5Fe * | $\alpha + \beta$ rica em β | 102 | 895 | 15 | 112 |
| Ti-5Al-3Mo-4Zr * | $\alpha + \beta$ | 925-1080 | 820-930 | 15-17 | 110 |
| Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2 Pd * | $\alpha + \beta$ | 860-1109 | 790 | 21 | 89-103 |
| Ti-15Sn-4Nb-4Ta-0,2 Pd * | $\alpha + \beta$ | 715-919 | 1020 | 28-18 | 94-99 |
| Ti-13Nb-13Zr * | Próximo β | 973-1037 | 693-806 | 16 | 79-84 |
| Ti-12Mo-6Zr-2Fe * | β | 1060-1100 | 836-908 | 18-22 | 74-85 |
| Ti-15Mo * | β | 874 | 1000-1060 | 21 | 78 |
| Ti-16Nb-10Hf * | β | 851 | 544-736 | 10 | 81 |
| Ti-15Mo-5Zr-3Al | β | 852-1100 | 838-1060 | 25-22 | 80 |
| Ti-15Mo-2,8Nb-0,2Si * | β | 979-999 | 945-987 | 16-18 | 83 |
| Ti-35,3Nb-5,1Ta-7,1Zr * | β | 596,5 | 547,1 | 19 | 55 |
| Ti-29Nb-4,6Zr * | β | 911 | 864 | 13,2 | 80 |

* ligas desenvolvidas para aplicação biomédica

2.3 Titânio, Nióbio e Zircônio

2.3.1 Considerações gerais sobre a liga Ti-13Nb-13Zr

Os elementos tais como Ti, Nb e Zr pertencem a um grupo denominado de metais válvulas. Os metais deste grupo são usualmente recobertos por uma fina camada de óxido formada espontaneamente, isto é, a circuito aberto, sobre sua superfície, que se constitui uma barreira entre o metal e o meio. Valores típicos da espessura inicial dos óxidos desses metais formados ao ar a temperatura ambiente estão entre 2–5 nm, mas a espessura do filme do óxido pode ser aumentada por oxidação anódica – Lohrengel, 1994.

Ainda, segundo Salot e outros [Salot et alli, 1996]; o zircônio, o titânio e o nióbio são elementos químicos que apresentam quanto ao comportamento de oxidação dos metais as seguintes características:

1. A necessidade de um alto campo elétrico (da ordem de 10^6 V cm^{-1}) para formar um filme de óxido.
2. O filme formado possui uma estequiometria quase constante.

Os filmes de óxidos anódicos crescidos sobre metais válvula podem ser semicondutores ou isolantes e são resistentes ao ataque pela maioria dos ácidos minerais, orgânicos e soluções alcalinas – Malik, 1991; e têm sido objeto de intensas investigações a respeito da cinética de crescimento, da estabilidade e de suas propriedades físicas – Badawy et alli, 1989 e Kelly et alli, 1982.

De um modo geral, os metais, por ação química ou eletroquímica do meio, aliada ou não a esforços mecânicos, sofrem o processo de corrosão. Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, entre elas, nas indústrias químicas, petroquímicas, da construção civil, nos meios de transportes marítimo, ferroviário, rodoviário e aéreo, nas obras de arte, em monumentos e esculturas, na odontologia como restaurações metálicas e de próteses e, finalmente, na medicina em implantes ortopédicos.

2.4 Revestimentos por Aspersão Térmica

Aspersão térmica consiste de um grupo de processos dos quais se deposita, sobre uma superfície previamente preparada (substrato), camada de materiais metálica ou não metálica – Paredes, 1999. No entanto, nesses revestimentos a resistência mecânica de um depósito por aspersão térmica consiste na ligação entre o depósito e o substrato (adesão) e a atração interpartículas (coesão). Essa adesão do revestimento ao substrato está relacionada a interações superficiais da partícula.

A união entre o substrato e o revestimento pode ser mecânica, metalúrgica, química ou uma combinação destas. Um tratamento térmico após o revestimento pode ser necessário para melhorar a adesão, por difusão ou reação química entre o revestimento e o substrato.

O processo de aderência do substrato da camada depositada através do plasma spray é muito complexo e ainda não está completamente estudado. Metejka e outros estudando a

integração do revestimento, interface e substrato concluíram que um dos fatores limitantes da aderência do revestimento é a espessura do revestimento. As experiências supõem os seguintes efeitos na criação da aderência – Metejka et alli, 1998:

1. Ancoragem mecânica de partículas fundidas ao substrato.
2. Contribuição da interação física com forças de Van der Walls.
3. Interação química principalmente nas partículas microsoldadas, ou seja, formam interação química forte do tipo metálica ou covalente.

A força de adesão da camada de deposição metálica pode ser avaliada pela seguinte equação:

$$F = -K \delta^2 \qquad \text{Equação 2.1}$$

Onde: F = força na interface necessária para arrancar a camada

K = fator de proporcionalidade

δ = espessura da camada

Segundo Zaat, a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), a composição da partícula e tipo do processo de aspersão térmica utilizada – Zaat, 2000.

O tempo de resfriamento das partículas é de aproximadamente 10^{-7} a 10^{-6} s e o tempo da formação de uma lamela a outra é de aproximadamente 0,1 s. Quanto maior a irregularidade da superfície mais difícil fica para que as partículas liquêfeitas e dúcteis destas lamelas se acomodem, originando vazios entre uma lamela e outra, retendo ar ou gás causando porosidade e falhas de aderência. Ainda segundo Zaat, como resultado do efeito térmico, tensões residuais são geradas, originando a formação de trincas e/ou falhas de aderência – Zaat, 2000.

O principal mecanismo para o crescimento da camada de óxido é a difusão do átomo metálico para a superfície do óxido, e a difusão do oxigênio iônico da superfície do óxido para a interface metal/óxido.

2.4.1 Características e Propriedades dos Revestimentos

2.4.1.1 Espessura

A definição exata da espessura de um revestimento em uma determinada aplicação depende da otimização de alguns parâmetros tais como: desempenho e custo. Porém em virtude do custo e do ciclo de vida, a espessura mínima deve ser tal que possibilite o desempenho adequado enquanto que a espessura máxima não deve ser tão alta, impossibilitando a viabilidade de sua aplicação em função do alto custo.

Nota-se que a aplicação de vários tipos de revestimentos a uma superfície metálica é um modo convencional de melhorar sua resistência ao desgaste, resistência à corrosão ou aspecto visual. Estes revestimentos aplicados em metais possibilitam excelentes resultados. Por outro lado, estes tratamentos de superfície quando aplicados ao titânio apresentam resultados muito variados. Em todo caso, vários revestimentos deste tipo, metálicos e não metálicos, apresentaram excelentes resultados em termos de melhoria da resistência à corrosão e ao desgaste do titânio.

A espessura mínima do revestimento é controlada pela granulometria do pó ou espessura do arame, considerando constante a velocidade relativa da pistola – peça e fluxo de material. Por outro lado, a espessura total é obtida pelo número de passes. Considerando a variação da velocidade relativa pistola – peça e fluxo de material, os revestimentos apresentam diferentes valores de porosidade e dureza, afirma Maranhão [Maranhão, 2006].

2.4.1.2 Tensões Residuais

As tensões residuais surgem em recobrimentos processados por aspersão térmica devido à basicamente três mecanismos: (1) resfriamento das partículas depositadas de sua temperatura de fusão, ou daquela em que ela chega ao substrato, até a temperatura do substrato (resfriamento primário); (2) diferença de contração térmica entre o material do recobrimento e do substrato durante o resfriamento do conjugado, recobrimento mais substrato, da temperatura de processo (temperatura média apresentada pelo conjugado no final do processo de deposição) até a

temperatura ambiente (resfriamento secundário); (3) diferença na contração devido à distribuição de temperatura não uniforme ao longo da espessura do conjugado durante o resfriamento secundário. Outros mecanismos tais como o efeito *peening* provocado por partículas não fundidas ou semifundidas, principalmente nos processos onde as partículas experimentam elevadas velocidades como o HVOF (*High Velocity Oxy-fuel*), sobre o substrato ou as camadas anteriormente depositadas também podem ocorrer – Revista Matéria, Godoy et alli, 2007.

As tensões residuais em recobrimentos processados por aspersão térmica são oriundas essencialmente de duas fontes principais. A primeira fonte de tensão é o resfriamento brusco sofrido pelas partículas depositadas (lamelas) de sua temperatura de fusão até a temperatura atingida pelo substrato durante o processo de deposição, T_s (resfriamento primário). Essas tensões são denominadas tensões “intrínsecas” ou de “deposição”. A segunda fonte é a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do material do recobrimento e do substrato. Quando o conjugado esfria da temperatura do substrato, T_s , até a temperatura ambiente, T_o (resfriamento secundário), a diferença de expansão existente entre os dois materiais provocará uma deformação de desajuste e conseqüentemente tensões residuais – Jornadas SAM 2000, Godoy et alli, 2007.

2.4.1.3 Porosidade

É comum o depósito aspergido termicamente apresentarem uma faixa de porosidade da ordem de 20%. Uma maior ou menor quantidade de poros nos revestimentos vai depender do material e das condições de aspersão. Resultados experimentais sugerem que existem dois tipos de porosidade associados aos revestimentos: poros grosseiros, muitas vezes presentes devido ao incompleto preenchimento dos interstícios entre partículas previamente depositadas, e poros finos. Os poros grosseiros são mais freqüentes se, no impacto, as partículas não estão completamente fundidas. A porosidade formada por poros finos é inerente e característica dos revestimentos aspergidos termicamente e têm sido interpretados como completo contato entre lamelas durante o processo de formação do revestimento – Lima et alli, 2002.

Em relação à porosidade podemos classificá-la em dois tipos: a macroporosidade e microporosidade. A macroporosidade é quando a cobertura da superfície das partículas subseqüentes que são aspergidas ocorre de forma incompleta devido à incapacidade do material

em comprimir os gases existentes nos interstícios entre lamela/lamela e/ou lamela/substrato, isto ocorre devido à formação de poros de forma relacionada com a temperatura, densidade, tensão superficial, viscosidade das partículas fundidas, velocidade de impacto e a distribuição granulométrica.

A microporosidade ocorre dentro das partículas aspergidas e o fenômeno é similar ao que ocorre na solidificação de lingotes de fundição. Na fundição os poros normalmente situam na parte interna dos lingotes, porém na fundição de peças finas os poros podem se formar na superfície. Na aspersão ocorre fenômeno similar com as gotas atomizadas, ou seja, os poros são formados na superfície das lamelas. Isto se deve pelo fato de que durante a maior parte do tempo de solidificação a camada de metal do revestimento encontra-se no estado pastoso (líquido-sólido). Então, durante todo esse tempo existe metal líquido na superfície, e no final da solidificação o líquido restante é succionado para o interior da lamela. Com isso pequenas bolhas são formadas e originarão os poros no final da solidificação – Sobolev, 1996.

2.4.1.4 Penetração (Dureza)

Revestimentos aspergidos possuem uma estrutura lamelar característica, com presença de óxidos e poros que vão resultar em diferentes valores de dureza dentro de um mesmo revestimento; portanto, os resultados tanto micro como de macrodureza de um revestimento não podem ser comparados com a dureza do material na forma bruta ou processados de outra forma que não seja por aspersão térmica – Lima et alli, 2002.

Nos ensaios de macrodureza dos materiais as medições são realizadas utilizando cargas variadas em função do revestimento, utilizando normalmente a escala de dureza Rockwell e adotando-se procedimentos descritos na norma ASTM E18. Por outro lado, os ensaios de microdureza são realizados utilizando a escala de dureza Vickers para todos os tipos de revestimentos onde se adota os procedimentos utilizados na norma ASTM E384.

Os ensaios de dureza são realizados com mais freqüência do que qualquer outro ensaio mecânico por diversas razões – Callister Jr, 2002:

1. Eles são simples e baratos – normalmente, nenhum corpo de prova especial precisa ser preparado, e os equipamentos de ensaio são relativamente baratos.
2. O ensaio é não-destrutivo – o corpo de prova não é fraturado, tampouco é excessivamente deformado; uma pequena impressão é a única deformação.
3. Outras propriedades mecânicas podem, com frequência, ser estimadas a partir de dados obtidos para ensaios de dureza, tais como o limite de resistência à tração.

2.4.1.5 Microestrutura

Assim como em outros materiais de engenharia, muitas das propriedades dos revestimentos dependem de sua microestrutura. Razão pela qual dependem dos revestimentos aspergidos que são formados devido à morfologia de cada material e sua solidificação, de acordo como cada lamela do revestimento que se solidifica de maneira independente, onde a estrutura interna pode ser considerada de forma individual.

A Figura 2.2 mostra, de maneira esquemática, a dinâmica de formação de uma lente ou lamela no momento de colisão, onde pode ser visualizada a complexa interação entre transferência de calor e o fluxo do material no instante de colisão e solidificação da partícula. Uma lamela típica tem da ordem de 1–5 μm de espessura e de 50–100 μm de diâmetro – Lima et alli, 2002.

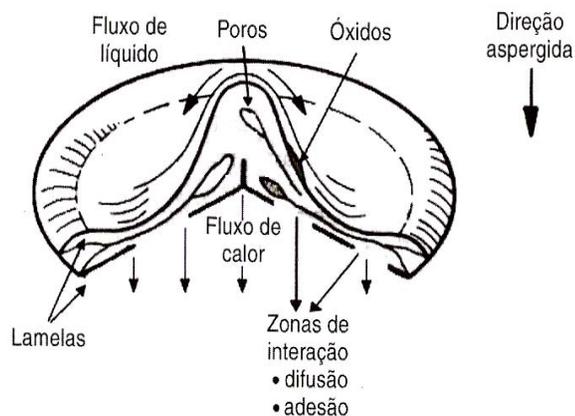


Figura 2.2 – Dinâmica de formação de uma lamela na colisão – Lima et alli, 2002.

A Figura 2.3 mostra de maneira esquemática um modelo de solidificação das partículas proposto por Safai. Neste modelo as lamelas apresentam uma estrutura cristalina formada essencialmente por grãos colunares. Este modelo é bastante simplificado, pois na realidade a estrutura cristalina da lamela varia em função de uma série de fatores, tais como: material das lamelas e do substrato, ponto de fusão, grau de superaquecimento, viscosidade e interação da partícula com o substrato; como consequência, pode-se ter variações na forma de solidificação – Lima et alli, 2002.

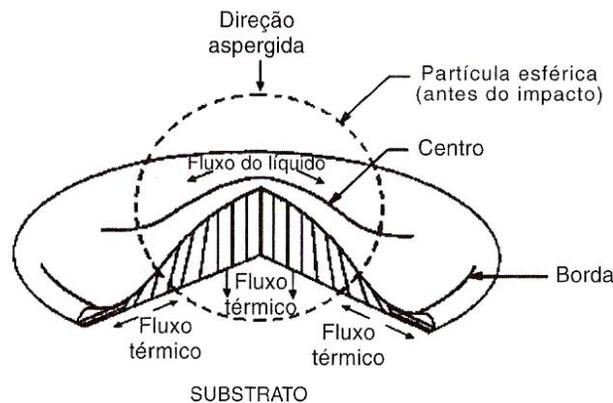


Figura 2.3 – Modelo de solidificação das lamelas proposto por Safai – Lima et alli, 2002.

2.5 Preparação da Superfície

A preparação do substrato para receber a deposição poderá ser feita com a usinagem da peça a ser recoberta, deixando-a com as dimensões necessárias para receber a cobertura depositada por aspersão térmica. Sendo necessário a verificação de espessura máxima possível de se obter com o material a ser depositado. A usinagem objetiva a obtenção de pequenas ranhuras ao longo das superfícies, obtendo-se assim um aumento na rugosidade e a diminuição na tensão residual presente após a deposição.

A preparação da superfície a ser aspergida compreende a sua limpeza, texturização, pré-aquecimento e aplicação de uma camada, anterior ao revestimento principal, de material auto ligante. O trabalho de limpeza consiste basicamente na retirada de impurezas sólidas, líquidas e pastosas do substrato, como carepa de laminação e óxidos resultantes de tratamentos térmicos.

2.5.1 Limpeza da superfície

É uma etapa importante antes do início de qualquer processo, pois é através dela que se consegue eliminar produtos que impedem o contato pleno entre revestimento e substrato, essencial para uma melhor aderência. Dessa forma, a superfície deve estar limpa e isenta de umidade, ferrugem, crostas de óxido, graxa, óleo e tinta.

Os processos utilizados para limpeza de superfícies podem ser realizados através de processos químicos como detergência, desengraxamento ou decapagem ácida, de processos mecânicos, tais como: usinagem, jateamento abrasivo, raspagem e polimentos, ou através de processos térmicos como queima em forno ou por chama direta e atmosfera redutora.

2.5.2 Texturização da superfície

Após a limpeza, as superfícies precisam sofrer um processo de texturização superficial antes da aplicação do revestimento, esta etapa de texturização é de fundamental importância, pois é tida com um dos requisitos importantes para uma boa aderência do revestimento.

Na texturização de superfícies o jateamento abrasivo é o principal método empregado para preparação de superfícies para depósitos finos, porém para camadas mais grossas de revestimento, sujeitas a maiores tensões e que necessitam de uma maior resistência, a preparação da superfície do substrato utilizando técnicas de usinagem é empregada para que haja um aumento na área da superfície, produzindo assim um melhor ancoramento das partículas aspergidas pelo substrato.

2.5.3 Pré-aquecimento

O pré-aquecimento do substrato tem por objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e umidade retidos na superfície do metal. O pré-aquecimento pode ser executado por uma chama redutora da própria pistola de aspersão térmica, por um equipamento independente ou, ainda, por indução quando o tamanho da peça permitir. Ainda, segundo a

literatura – Lima et alli, 2002; as temperaturas recomendadas para melhorar a limpeza do substrato estão na faixa de 80 a 120 °C e dependem da natureza do substrato e do revestimento e das suas propriedades físicas.

Contudo, pode-se dizer que o pré-aquecimento favorece, também, a redução das tensões internas que influenciam a aderência e coesão da camada. Ou seja, quando as partículas se chocam com o substrato, ocorre um resfriamento muito rápido e contração do material depositado. O substrato, ao contrário, dilata-se ao absorver a energia cinética contida nas partículas e a energia transferida pela chama ou plasma da pistola de aspersão. Deste processo resultam tensões contrárias na interface substrato/camada que podem ser reduzidas e melhor distribuídas através do pré-aquecimento.

2.6 Aspersão Térmica

A aspersão térmica consiste de um grupo de processos nos quais partículas finamente divididas de materiais para revestimentos, metálicos ou não metálicos, são depositadas sobre um substrato devidamente preparado, na condição fundida ou semifundida, para formar uma camada superficial. O calor necessário para a operação é gerado na tocha de aspersão e pode vir da queima de um gás combustível ou da geração de um arco elétrico. As partículas aquecidas são aceleradas por um gás comprimido, confinadas num feixe, e dirigidas ao substrato. Ao se chocarem, as partículas se achatam e formam finas lentes, que se conformam e aderem às irregularidades superficiais e entre si. Com a continuidade do processo, as partículas se resfriam, formando um revestimento com estrutura lamelar.

Os processos de aspersão térmica são especializados e tem larga utilização tanto na fabricação quanto na manutenção. A natureza dos processos é sinérgica, isto é, o número de componentes e variáveis envolvidos é grande, e quando adequadamente escolhidos em conjunto e devidamente aplicados produzem um efeito muito maior do que quando considerados individualmente. Ainda, cada componente ou variável deve ser bem entendido, para permitir sua escolha e operação adequada, em cada processo particular.

As variações básicas nos processos de aspersão térmica se referem ao material a ser aplicado, ao método de aquecimento e ao método de aceleração das partículas em direção ao substrato. As partículas ao saírem da pistola irão atingir a superfície do substrato em um estado altamente energético, arrefecendo e aderindo a esta superfície formando o revestimento – Lutz, 1993.

Os materiais podem ser fornecidos na forma de vareta, arame, cordão (tubo de plástico contínuo) e pó. Metais, óxidos, compostos intermetálicos, cermets, plásticos orgânicos e alguns vidros podem ser depositados por uma ou mais variações de processos.

Basicamente, o processo de aspersão térmica pode ser classificado pelo tipo de fonte de calor utilizada na pistola de aspersão, podendo a fonte de calor ser gerada através de energia elétrica, ou através da combustão. No processo de energia elétrica pode ser gerada através de plasma ou por arco elétrico, enquanto que a combustão pode ser gerada por chama ou por chama de alta velocidade – HVOF (*High Velocity Oxy-fuel*). Os processos e os equipamentos usados comercialmente podem ser classificados em função da forma de geração de energia, ou seja: energia elétrica ou combustão, conforme ilustrado na Figura 2.4.

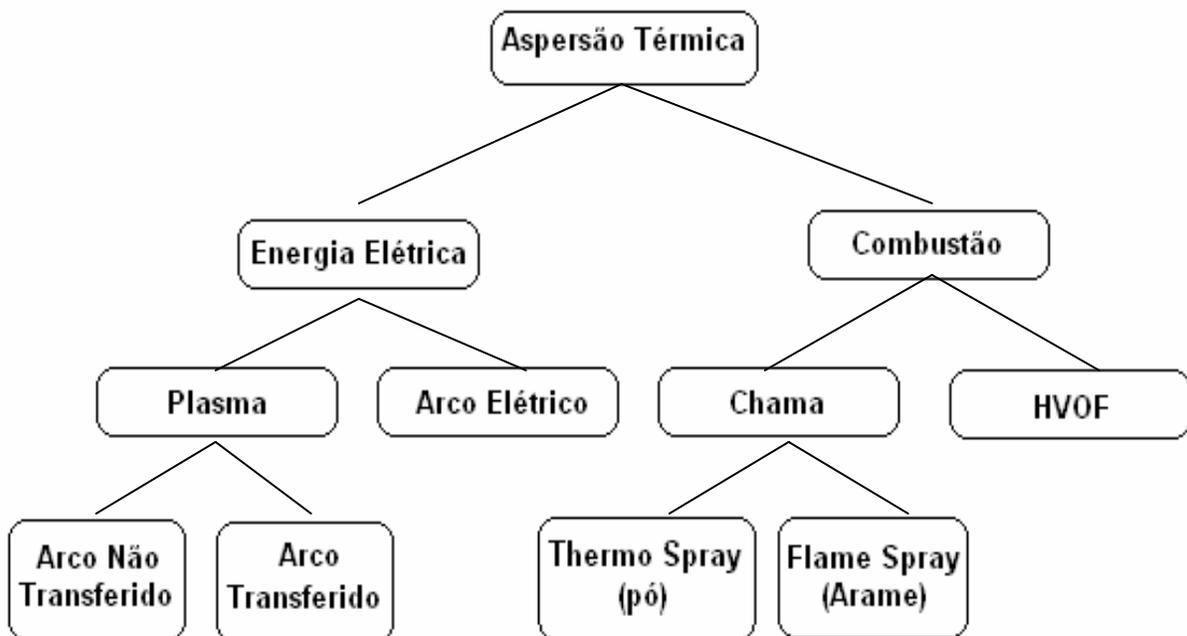


Figura 2.4 – Classificação dos processos de aspersão térmica segundo a geração de energia – Paredes, 1999.

Os estudos a ser realizados neste trabalho, serão desenvolvidos com o processo de aspersão térmica a plasma de arco não transferido. Este processo de aspersão térmica será comentado adiante, no decorrer deste trabalho.

O processo de detonação, normalmente, está classificado em separado, mas poderia ser colocado junto aos processos à chama de gás, pois também emprega a combustão de uma mistura de gases, porém de uma forma explosiva – Paredes, 1999.

O sucesso no uso de revestimentos aspergidos termicamente depende basicamente de sua aplicação cuidadosa, segundo procedimentos bem estabelecidos. Qualquer desvio destes procedimentos leva, em geral, a resultados não confiáveis. Os revestimentos termicamente aspergidos apresentam três aspectos básicos: o substrato, a adesão do revestimento e a estrutura deste.

Entretanto, a ligação ou adesão entre revestimento e substrato pode ser mecânica, química e/ou metalúrgica e é influenciada por diversos fatores, tais como: material do revestimento, condição do substrato, rugosidade, limpeza e temperatura da superfície a ser revestida, antes e durante o processo e velocidade de impacto das partículas. A Figura 2.5 apresenta as características típicas dos revestimentos obtidos por aspersão térmica. Entre estas características destacam-se: a estrutura lamelar, a presença de inclusões de óxidos, os vazios e a porosidade. Esta mesma figura também mostra a importância do perfil do substrato, pois a qualidade do revestimento depende da adesão da camada depositada ao substrato e, também, da coesão das partículas entre os revestimentos – Krepski, 1993.

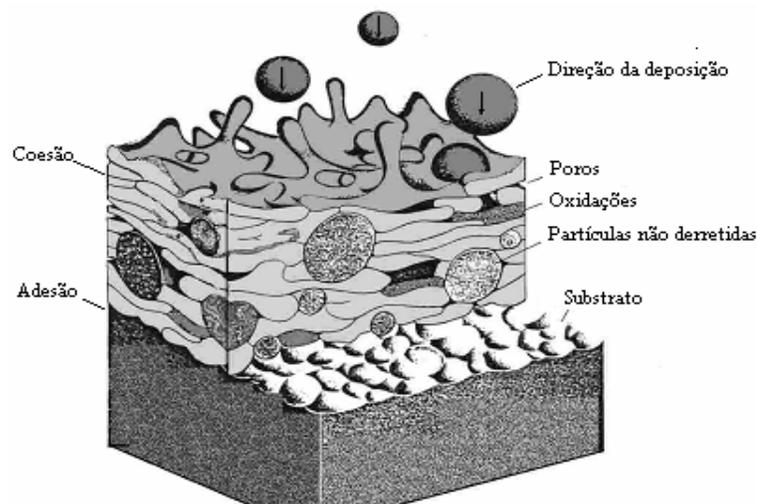


Figura 2.5 – Estrutura típica de um revestimento obtido por aspersão térmica – Ferreira, 2003.

Os revestimentos metálicos tendem a ser porosos e frágeis, com uma dureza diferente do material original. A estrutura de revestimentos na condição de aspergidos é similar quanto à natureza lamelar, mas pode exibir diferentes características em função do processo, dos parâmetros, da técnica e do material usado.

Conforme a classificação dos processos de aspersão térmica segundo a geração de energia – Paredes, 1999; mostrados na Figura 2.4, os processos de aspersão térmica estão subdivididos em dois grupos: energia elétrica e combustão, portanto, a seguir comenta-se cada um desses processos.

2.6.1 Processos de Aspersão Térmica a Energia Elétrica

2.6.1.1 Processos a Plasma

A necessidade de um processo capaz de aplicar materiais oxi-cerâmicos e carbetos, que exigem temperaturas acima das obtidas através dos processos tradicionais, originou o processo a plasma, que criou uma nova família de materiais e técnicas de deposição para enorme gama de aplicações industriais. Neste processo utilizam-se materiais consumíveis exclusivamente sob a forma de pó.

O equipamento básico para a aspersão térmica a plasma, conforme Figura 2.6, consiste de uma fonte de corrente contínua constante, alimentador de pó, fonte de gás e um sistema de controle que permite ajustar os parâmetros de operação (corrente, vazões de gás, fluxo de água para refrigeração) e faz sincronia de todo o sistema – Marques et alli, 2006.

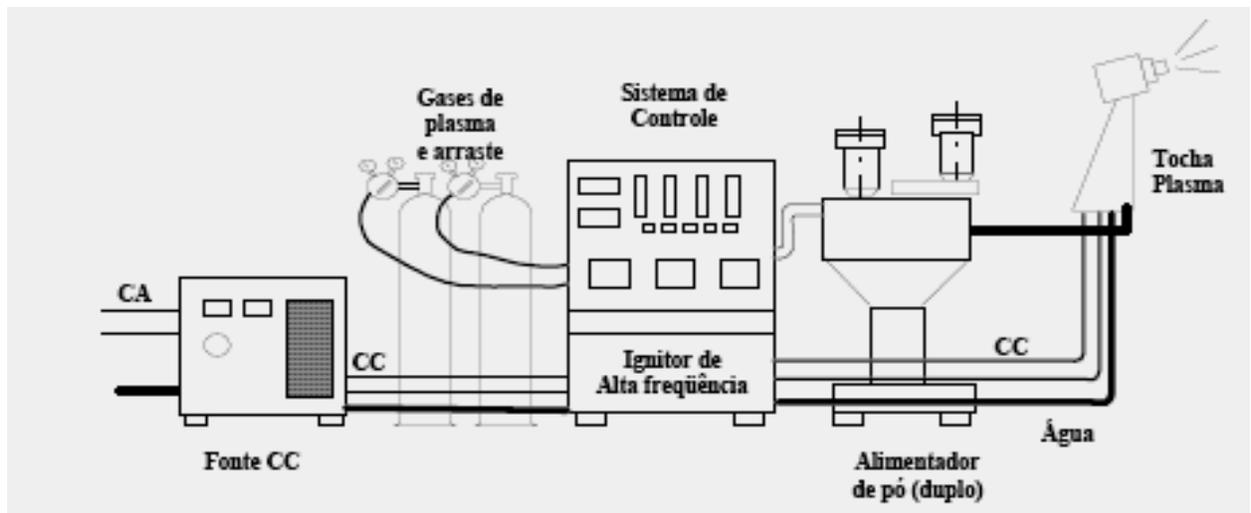


Figura 2.6 – Sistema para aspersão térmica a plasma (esquemático) – Marques et alli, 2006.

O gás é aquecido no arco elétrico, até temperaturas muito altas, bem acima do que se conseguiria na combustão. A ionização se processa com este superaquecimento, dando origem ao plasma. Na saída do bico da pistola, átomos das moléculas dos gases diatômicos que foram dissociadas na passagem pelo arco elétrico, reúnem-se novamente para formar a molécula de gás, que é sua estrutura natural.

Durante a recombinação dos átomos, é liberada a energia tomada anteriormente no arco elétrico para a dissociação, criando-se uma zona de altíssima temperatura, onde se injeta o pó que é fundido, superaquecido e acelerado com altas velocidades ao encontro do substrato. O conteúdo de energia, temperatura e velocidade do jato de plasma são controlados pelo tipo de bico empregado, pela corrente elétrica, pelo balanceamento da mistura de gases e pelo fluxo destes gases.

a) Plasma de Arco Não Transferido (APS)

No processo de aspersão por plasma, um arco elétrico “não transferido” é constringido entre um eletrodo de tungstênio coaxialmente alinhado e um bocal de constrição. A zona central do plasma é constituída pelo gás inerte ionizado (em geral argônio, podendo ser também

nitrogênio) envolvido por um ou mais gases inertes de proteção (argônio, hélio, nitrogênio ou mistura) – Lima et alli, 2002.

Durante o aquecimento, o gás é parcialmente ionizado, produzindo um plasma. Quando o plasma sai da pistola, moléculas dissociadas de um gás diatômico recombinaem e liberam calor, Figura 2.7. O pó é introduzido no plasma, fundido e propelido para o substrato através de um fluxo de alta velocidade. Entretanto, observamos que o calor, a temperatura e a velocidade do plasma são controlados por um tipo de bocal, corrente do arco, razão da mistura dos gases e taxa de fluxo de gás.

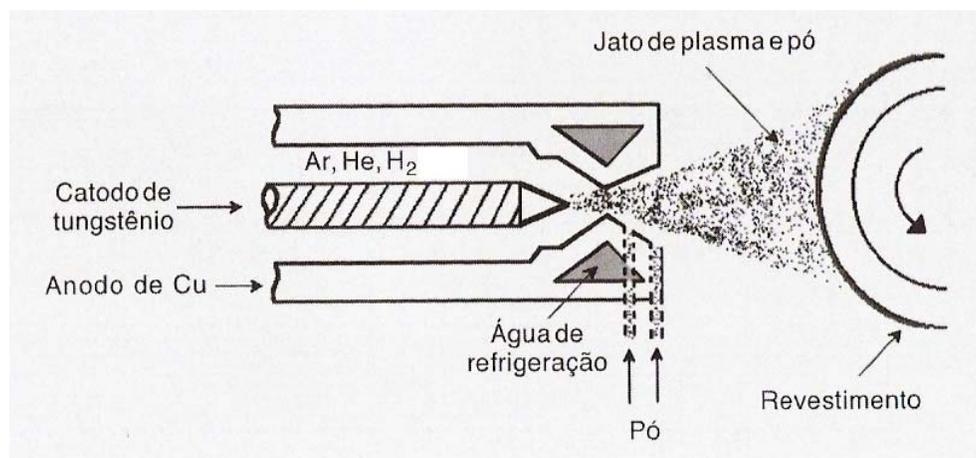


Figura 2.7 – Ilustração esquemática de uma tocha de aspersão por APS – Lima et alli, 2002.

Neste processo, o arco opera com corrente contínua de uma fonte de energia do tipo retificadora e a energia elétrica que alimenta o arco é introduzida por uma unidade de controle central que também regula o fluxo de gás de plasma e da água de refrigeração e a seqüência desses elementos para a precisão do processo.

b) Plasma de Arco Transferido (PTA)

De acordo com Lima e outros [Lima et alli, 2002]; o processo de aspersão a plasma de arco transferido, mais conhecido como PTA (*Plasma Transferred Arc*), adiciona ao processo de aspersão a plasma a capacidade de aquecimento e fusão superficial do substrato. É, praticamente, uma combinação de processos de soldagem e a aspersão térmica. A Figura 2.8 é uma representação esquemática de processo a plasma de arco transferido. Neste processo, uma

corrente secundária é estabelecida entre o eletrodo da tocha e a peça de trabalho condutora (substrato). A fusão superficial e a profundidade de penetração são controladas pela corrente do arco secundário. O material de adição pode estar na forma de pó (mais comum) ou arame.

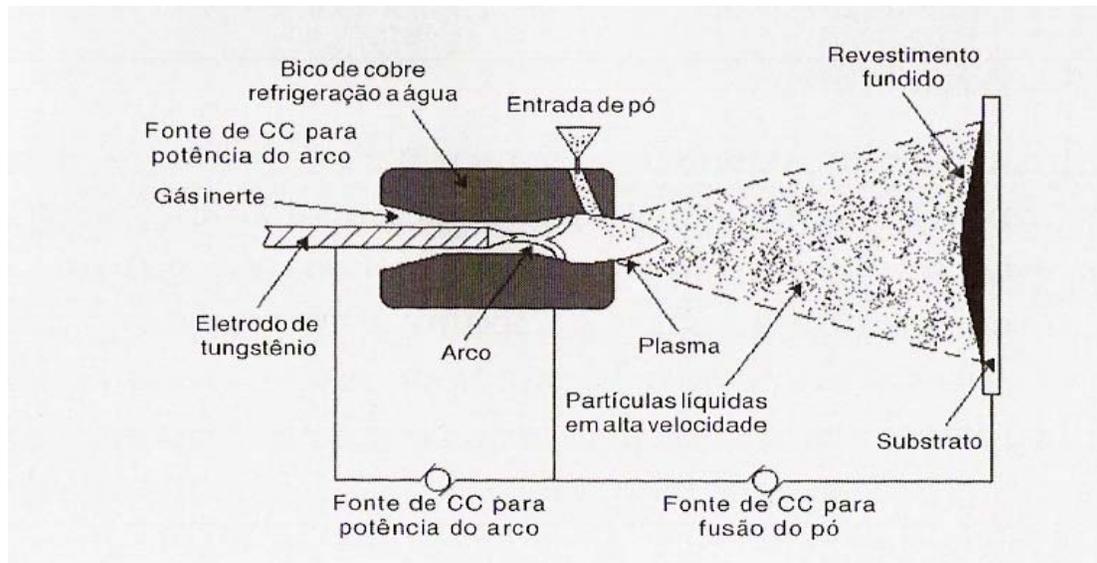


Figura 2.8 – Esquema de aspersão a plasma de arco transferido (PTA) – Lima et alli, 2002.

2.6.1.2 Arco Elétrico

No processo de aspersão térmica a arco elétrico, também conhecido como processo arco arame, é um processo que utiliza um arco elétrico como fonte de calor para fundir o arame de deposição. O arco elétrico é obtido por diferencial de potencial no bico de uma pistola aonde chegam dois arames do material de deposição. Forte jato de ar comprimido é dirigido ao arco elétrico, na região onde se funde o material, atomizando-o e projetando-o contra o substrato.

Na Figura 2.9 são mostrados os componentes normais de um equipamento a arco elétrico e um esquema da pistola, onde o ar comprimido atua em forma concêntrica: (A) ar comprimido primário e (B) ar comprimido secundário.

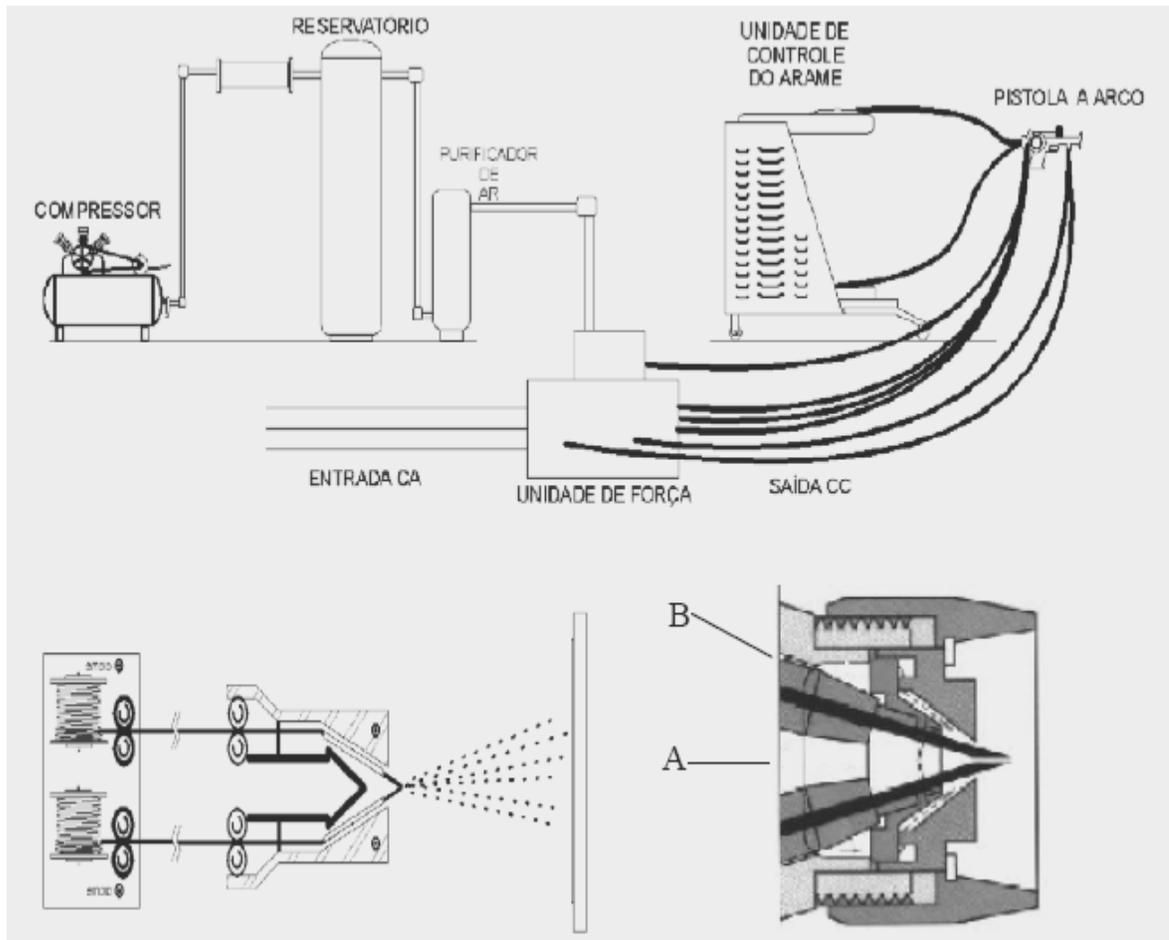


Figura 2.9 – Componentes para aspersão térmica por arco elétrico – Marques, 2005.

Na atualidade as pistolas de aspersão térmica por arco elétrico utilizadas são de bico fechado e tem a proteção do jato de ar comprimido secundário, cuja aerodinâmica impede que as partículas se aglomerem em seu trajeto até o substrato. O acionamento do mecanismo de alimentação contínua do arame pode ser feito por meio de pequena turbina movida a ar comprimido ou por motor elétrico. A velocidade de projeção de partículas atinge até 250 m/s. Na unidade de controle é ajustado a alimentação dos arames, o suprimento de ar comprimido e a energia elétrica – Marques, 2005.

A temperatura da chama gira em torno de 3150 °C. Neste processo a temperatura da chama chega a ter uma difusão na superfície do substrato resultando em uma camada com propriedades mecânicas superiores. Este processo apresenta como vantagens: redução no tempo de aplicação e

eliminação da camada intermediária nos mais variados processos. Além de permitir mais economia porque utiliza a energia elétrica e não os gases (acetileno e oxigênio).

2.6.2 Processos de Aspersão Térmica a Combustão

2.6.2.1 Processo de Aspersão Térmica a Chama

Neste processo, o material de revestimento pode ser usado na forma de arame ou pó e pode ser metálico, cerâmico ou plástico. A única restrição é que o material tenha ponto de fusão menor que a temperatura da chama.

Os gases combustíveis usados juntamente com o oxigênio são mostrados na Tabela 2.4. O acetileno é o mais largamente utilizado por sua maior temperatura de chama. Entretanto, em certos casos, temperaturas mais baixas são usadas com vantagens econômicas.

Tabela 2.4 – Temperatura das fontes de calor – AWS, 1985.

| Fonte | Temperatura °C |
|------------------------|-----------------------|
| Propano + oxigênio | 2640 |
| Gás natural + oxigênio | 2735 |
| Hidrogênio + oxigênio | 2690 |
| Acetileno + oxigênio | 3100 |
| Arco elétrico | > 2200 |
| Plasma | > 8000 |

Para os casos em que o material do revestimento é alimentado sob a forma de pó a chama é utilizada tanto para fundir o material quanto para direcioná-lo ao substrato, não necessitando, desta forma, de ar comprimido. Isto fornece baixas velocidades de transferência das partículas e, conseqüentemente, revestimentos de baixa aderência e alta porosidade, Figura 2.10. Com o propósito de melhorar o processo, tem-se utilizado ar comprimido para acelerar as partículas fundidas e reduzir a temperatura da periferia da chama – Krepski, 1993.

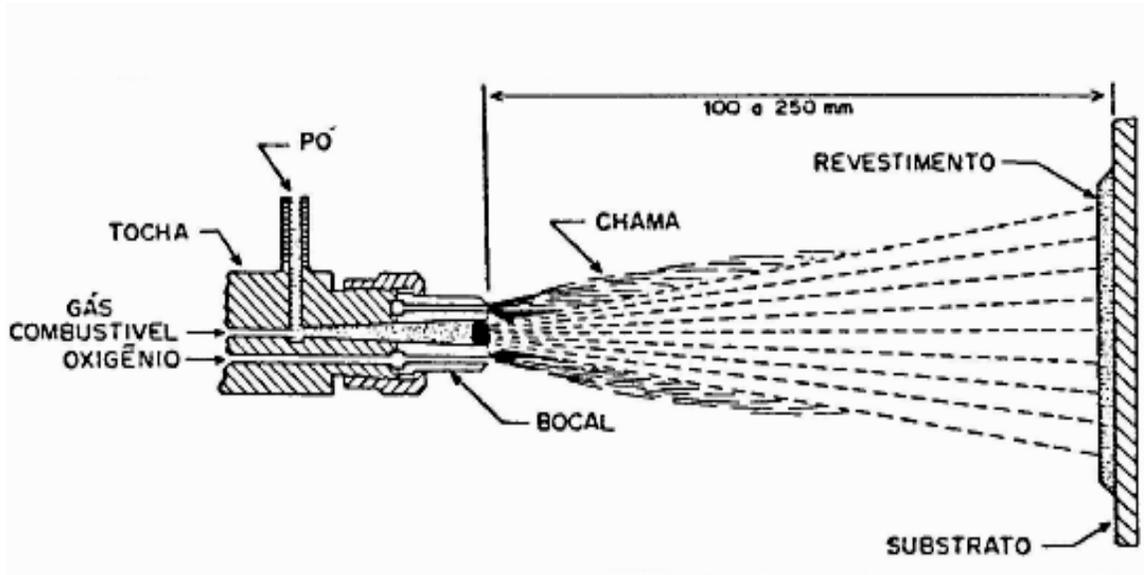


Figura 2.10 – Seção transversal da pistola de aspersão de pó por chama – Kaefer, 2004.

Para sistemas com alimentação de arame, como mostra a Figura 2.11, tem-se a representação da seção transversal da pistola de aspersão de arame por chama, onde a combustão dos gases é utilizada apenas para fundir o material. A atomização do metal fundido e sua aceleração até o substrato são feitas, normalmente, por um jato de ar comprimido. Desta forma, as velocidades de transferência são maiores e, melhor é a qualidade final do revestimento.

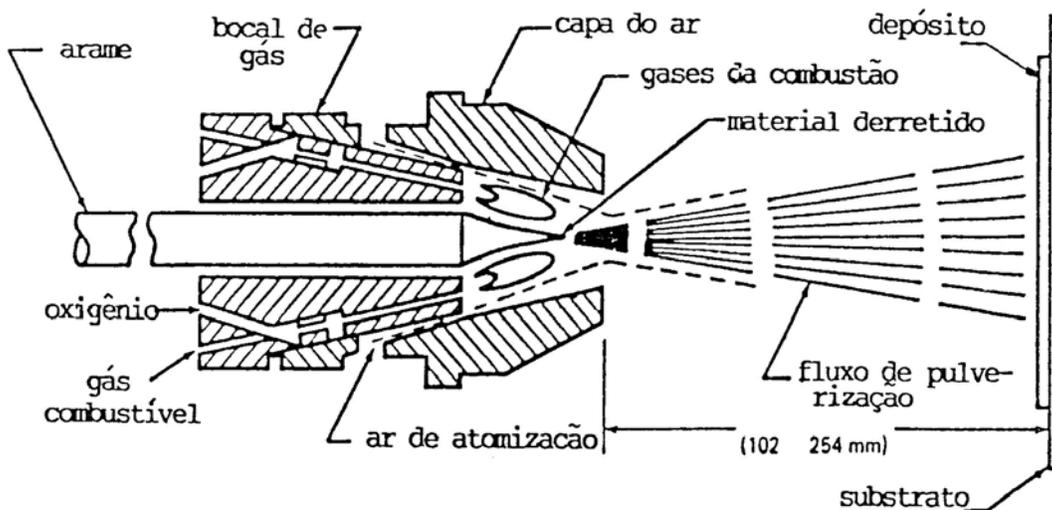


Figura 2.11 – Seção transversal da pistola de aspersão de arame por chama – Kaefer, 2004.

Em todos os processos de aspersão térmica, a taxa de alimentação de pó afeta a estrutura e a eficiência de deposição do revestimento. Se o material não é aquecido adequadamente, a eficiência de deposição cai rapidamente e o revestimento conterá partículas não fundidas retidas. Se a taxa de alimentação de pó for muito baixa, uma certa quantidade de pó pode se volatilizar, resultando em deterioração do revestimento e elevação dos custos. Os alimentadores de pó são compostos por um recipiente em um sistema de medição que regula a taxa de alimentação de material no dispositivo transportador de gás – AWS, 1985.

a) Thermo Spray (Pó)

No processo de *thermo spray* é utilizada além de uma fonte de calor uma chama oxiacetilênica como o processo de metalização, porém o material a ser aspergido é em forma de pó metálico que por gravidade é lançado no gás de transporte (oxigênio, hidrogênio, ar comprimido) que sob pressão é forçado a passar por um injetor que sai em forma de jato em alta velocidade forçando o pó a passar através da chama onde é instantaneamente fundido e jogado de encontro ao substrato.

Devido às menores temperaturas e velocidade alcançadas pelas partículas, os revestimentos obtidos têm, em geral, menor resistência adesiva ao substrato, menor resistência coesiva entre as lamelas e maior porosidade, quando comparados com os depositados por outros processos de aspersão térmica – Marques, 2005.

O pó para aspersão é armazenado num recipiente que pode ser parte integrante da tocha ou ser acoplado a ela. Uma pequena quantidade de gás é desviada para arrastar o pó até o jato da mistura oxigênio/combustível em chama, quando ele é fundido e acelerado em direção ao substrato. Um corte transversal de uma tocha típica para aspersão de pó por chama é mostrado na Figura 2.12 – Marques, 2005.

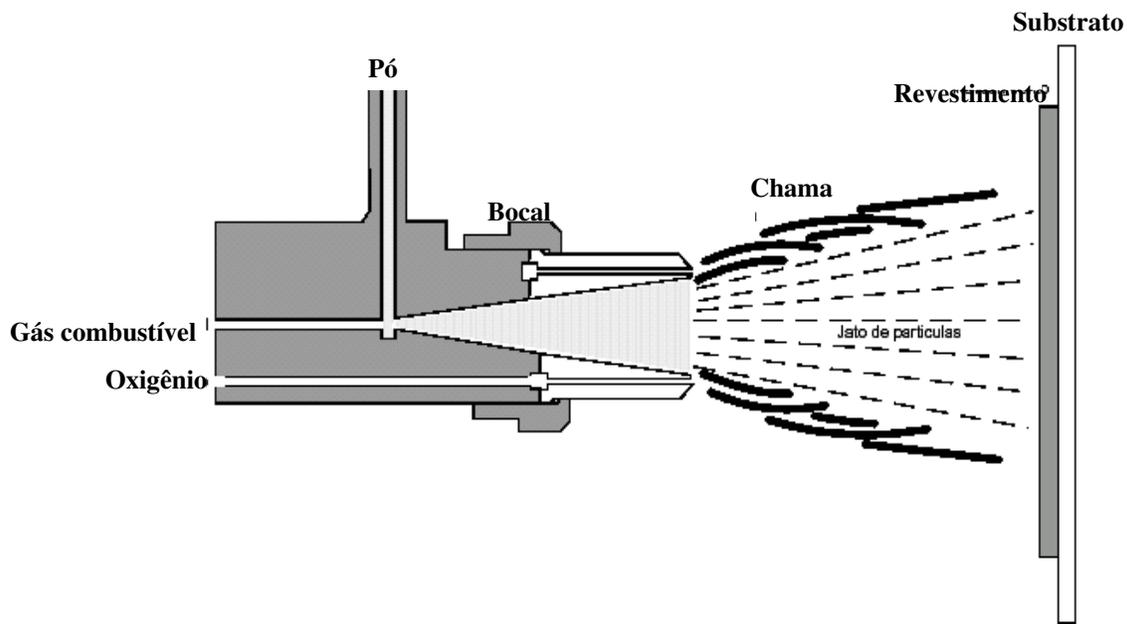


Figura 2.12 – Corte transversal de uma tocha para aspersão térmica de pó a chama (esquemático) – Marques, 2005.

b) Flame Spray (Arame)

Os componentes básicos de um equipamento de aspersão térmica seguem o equipamento desenvolvido por Schoop – Thorpe, 1993. O processo utiliza o calor gerado pela combustão de uma mistura de gases (oxigênio/acetileno ou propano) para fundir o material de deposição. Os materiais para revestimentos são utilizados sob a forma de pó ou arame.

A mistura dos gases no bico da pistola que produz a combustão permite apenas fundir o material e não é utilizada para transferir as partículas contra o substrato. Para isso se utiliza normalmente jato de ar comprimido que atomiza o metal fundido e o projeta até o substrato.

Quando é utilizado arame, conforme ilustrado na Figura 2.13, este é alimentado de forma contínua (concêntrica) até o bico de combustão por uma turbina movida geralmente a ar comprimido, as velocidades de transferência das partículas fundidas são maiores, permitindo ao ar comprimido transferi-las com maior velocidade (maior energia cinética) até o substrato.

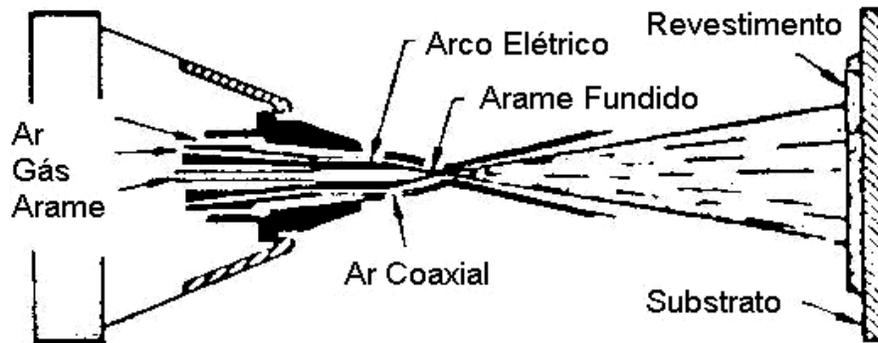


Figura 2.13 – Seção transversal da pistola de aspersão de arame – Kaefer, 2004.

As principais variáveis que devem ser reguladas no processo *flame spray* são: pressão e fluxo de ar comprimido, utilizado para transferir as partículas da fonte de calor até o substrato e para fornecer à turbina a pressão suficiente para alimentar com arame o bico da pistola e, o fluxo de acetileno e oxigênio para formar e manter a chama (neutra). Neste processo as partículas oxidam, pelo oxigênio contido no ar ambiente, prejudicando com isso a aderência. Pode-se, também, utilizar para o transporte das partículas gás inerte em lugar de ar comprimido para minimizar a oxidação.

2.6.2.2 Processo de Aspersão a Chama de Alta Velocidade

O processo de aspersão a chama de alta velocidade (HVOF) é um dos mais modernos e pode utilizar hidrogênio, propileno, propano, acetileno, querosene, entre outros, como combustível. Neste processo, a mistura entre o gás combustível e o oxigênio é injetada, sob pressão, a uma câmara de combustão resfriada a água.

Para os casos em que se utiliza pó como material de deposição, a alimentação é feita de forma concêntrica ao bico da pistola e uma corrente de gás nitrogênio é utilizada para transferir o pó. Ainda dentro da pistola, a corrente de pó e nitrogênio passa através de uma câmara quente tipo Venturi onde o material é aquecido e a velocidade da corrente aumentada. Isto faz com que o pó atravesse a chama com elevada velocidade e não se funda.

A chama, neste processo, é usada apenas para aquecer o material e, com isto, aumentar a energia cinética das partículas. Desta forma, quando as partículas se chocam com o substrato, elas transferem a energia cinética adquirida, gerando uma grande quantidade de calor – Paredes, 1999.

A Figura 2.14 mostra o esquema de instalação do processo HVOF enquanto que, na Figura 2.15 tem-se a representação da pistola do sistema HVOF.

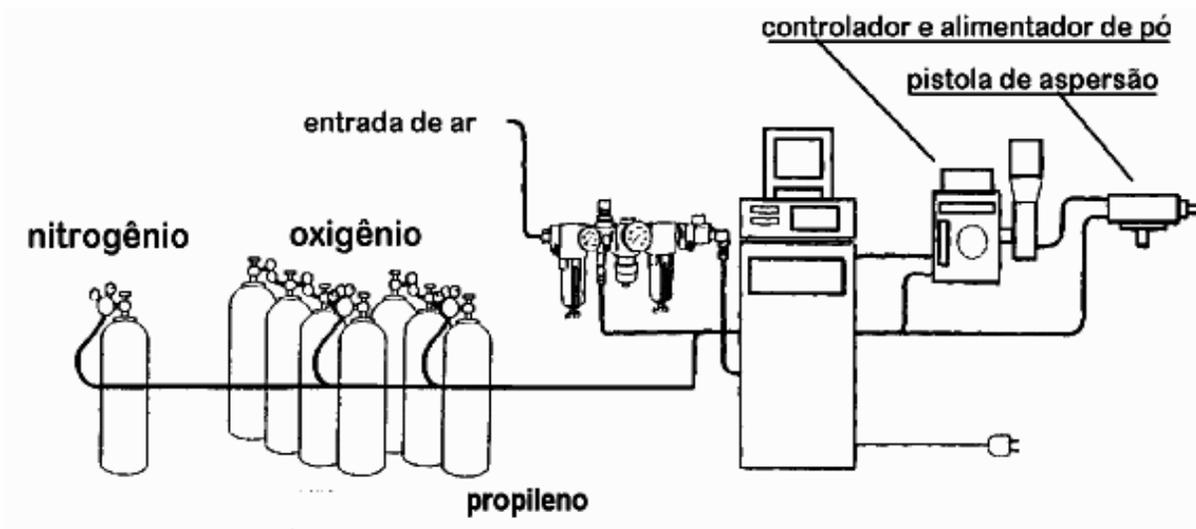


Figura 2.14 – Esquema de instalação do processo HVOF – Kaefer, 2004.

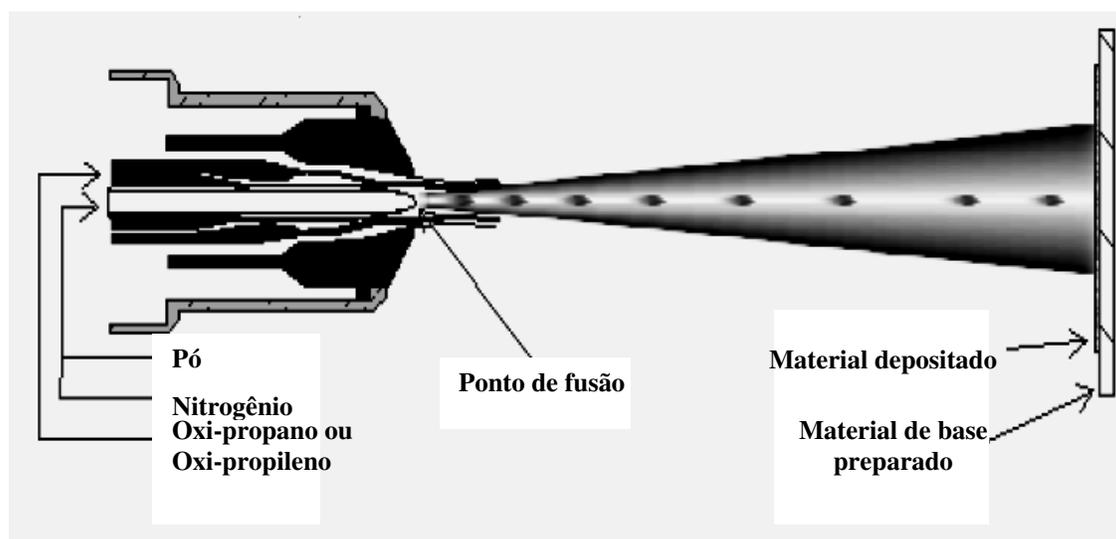


Figura 2.15 – Representação da pistola do sistema HVOF – Kaefer, 2004.

A velocidade de projeção das partículas pelo jato de transferência (fluxo de nitrogênio e propagação da chama) tem sido medida na faixa de 1.500 a 2.000 m/s, cerca de cinco vezes a velocidade do som. Por este motivo, o processo é conhecido como processo supersônico. A

literatura técnica indica velocidades de partículas na faixa de 550 a 800 m/s – Krepski, 1993; Paredes, 1999 e Knight et alli, 1992 – relatam velocidades nas partículas de 100 a 500 m/s.

Da mesma forma, a literatura indica que estes sistemas que utilizam querosene fornecem as mais altas pressões de combustão e velocidades de partículas entre todos os sistemas HVOF. As altas velocidades de impacto das partículas sobre o substrato implicam que as partículas podem não necessitar estar completamente fundidas para se obter um revestimento de alta qualidade. Além disso, o fato de não haver superaquecimento pode minimizar problemas de tensões residuais, o que é especialmente importante com relação a diâmetros internos e revestimentos espessos. HVOF tem sido usado principalmente em aplicações para resistência ao desgaste, mas seu campo de aplicação vem se expandindo muito nos últimos anos.

A temperatura da chama é relativamente baixa, entre 2700 e 3100 °C, o que faz difícil à aplicação de materiais cerâmicos e refratários. A temperatura das partículas do pó é uma função do seu tamanho, do ponto de fusão, da condutividade térmica, do tempo de residência na corrente de gás quente e da temperatura da chama – Knight et alli, 1992. Neste processo, o tempo de permanência das partículas na chama é baixo e, desta forma, a transferência de calor para partículas grandes pode não ser suficiente. Por este motivo, as partículas de pó devem ser bastante finas, em torno de 30µm, e com pouca variação de tamanhos.

Este processo origina revestimentos de boa aderência e baixa porosidade, sendo que os poros ficam concentrados entre as partículas maiores e as que se rompem durante o impacto e os revestimentos obtidos apresentam baixa porosidade, baixo conteúdo de óxidos, excelentes resistência ao desgaste e resistência à corrosão, entre outros.

Embora o processo de aspersão a chama de alta velocidade tenha surgido como uma alternativa ao processo de aspersão por detonação, em algumas aplicações este tem substituído o sistema de aspersão por plasma. As vantagens deste processo são: maior eficiência de deposição, reduzida sensibilidade ao ângulo de aspersão e menor número de variáveis críticas. Além disso, a distância entre a pistola e o substrato é mais flexível e, geralmente, maior que a do plasma. As distâncias variam, normalmente, entre 12 a 25 cm (5 a 10 pol) contra 7 a 13 cm (3 a 5 pol) do sistema por plasma – Krepski, 1993.

2.6.3 Dados Comparativos de Características e Propriedades da Aspersão Térmica

A Tabela 2.5 apresenta um quadro comparativo de características e propriedades dos vários processos de aspersão térmica.

Tabela 2.5 – Comparação entre processos de revestimento por aspersão térmica – Lima et alli, 2002.

| Propriedade/ Característica | Tipo de Revestimento | Chama de Arame | Chama de Pó | Arco Elétrico | HVOF | Plasma Arco não Transferido | Plasma a Vácuo |
|--|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Resistência adesiva (MPa) | Metais ferrosos | 14 – 28 | 14 – 21 | 28 – 41 | 48 – 62 | 21 – 34 | 100 – 400 |
| | Metais não-ferrosos | 7 – 34 | 7 – 34 | 14 – 48 | 48 – 62 | 14 – 48 | 400 – 750 |
| | Cerâmicas | — | 14 – 34 | — | — | 21 – 41 | 25 – 55 |
| | Carbetos | — | 34 – 38 | — | 83 + | 55 – 69 | 60 – 100 |
| Densidade (% de material bruto equivalente) | Metais ferrosos | 85 – 90 | 85 – 90 | 85 – 95 | 95 – 98 + | 90 – 95 | 97 – 99 + |
| | Metais não-ferrosos | 85 – 90 | 85 – 90 | 85 – 95 | 95 – 98 + | 90 – 95 | 97 – 99 + |
| | Cerâmicas | — | 90 – 95 | — | — | 90 – 95 + | 95 – 98 |
| | Carbetos | — | 85 – 90 | — | 95 – 98 + | 90 – 95 + | 95 – 98 + |
| Dureza | Metais ferrosos | 84 R _B –35R _C | 80 R _B –35 R _C | 80 R _B – 40 R _C | 90 R _B –45 R _C | 80 R _B – 40 R _C | 30 – 50 R _C |
| | Metais não-ferrosos | 95 R _H –40R _C | 30 R _H –20 R _C | 40 R _H –35 R _C | 100 R _H –55R _C | 40 R _H –50R _C | 45 – 55 R _C |
| | Cerâmicas | — | 40 – 65 R _C | — | — | 45 – 65 R _C | 50 – 70 + R _C |
| | Carbetos | — | 45 – 55 R _C | — | 55 – 72 R _C | 50 – 65 R _C | 50 – 70 + R _C |
| Permeabilidade | Metais ferrosos | Alta | Média | Média | Insignificante | Média | Nenhuma |
| | Metais não-ferrosos | Alta | Média | Média | Insignificante | Média | Nenhuma |
| | Cerâmicas | — | Média | — | — | Baixa – Média | Insignificante |
| | Carbetos | — | Média | — | Insignificante | Baixa – Média | Insignificante |
| Limitação de espessura do revestimento | Metais ferrosos | 0,5 – 2,0 | 0,5 – 2,0 | 0,5 – 2,5 | 0,6 – 2,5 | 0,4 – 2,5 | 0,05 – 10 + |
| | Metais não-ferrosos | 0,5 – 5,0 | 0,5 – 5,0 | 0,5 – 5,0 | 0,5 – 2,5 | 0,4 – 5,0 | 0,05 – 10 + |
| | Cerâmicas | — | 0,4 – 0,8 | — | — | 0,4 – 5,0 | 0,05 – 5 + |
| | Carbetos | — | 0,4 – 0,8 | — | 0,4 – 5,0 + | 0,4 – 5,0 | 0,05 – 10 + |

2.6.4 Aplicações da Aspersão Térmica

A versatilidade dos processos de aspersão térmica levou naturalmente a um grande e crescente número de aplicações industriais e científicas, sendo que estas se encontram divididas em categorias tais como:

1. Recuperação de peças;
2. Proteção contra o desgaste;
3. Proteção contra a corrosão;
4. Barreiras térmicas; e,
5. Aplicações em biomateriais.

2.6.4.1 Recuperação de peças

A aspersão térmica é amplamente usada para a restauração da dimensão de peças desgastadas ou para modificar as características superficiais de um componente possibilitando, por exemplo, melhor resistência à corrosão, melhor resistência ao desgaste mecânico, ou melhor, isolamento térmico, sendo assim este processo pode ser utilizado tanto na fabricação de novos componentes como na recuperação de peças usadas.

De acordo com Lima [Lima, 2001]; a recuperação de peças desgastadas é uma das aplicações mais difundidas da aspersão térmica. Algumas das várias peças normalmente recuperadas incluem eixos, mancais, cilindros de laminação, válvulas, selos, cames e seguidores de cames, pistões de compressores, etc. A peça pode ser recuperada com um material semelhante ao do substrato ou se pode usar uma cobertura com características especiais, diferentes das do substrato. Um eixo de aço carbono pode, por exemplo, ser recoberto por aço carbono ou por aço inoxidável, ficando no segundo caso com uma superfície mais resistente à corrosão.

2.6.4.2 Proteção contra desgaste

O uso de revestimentos duros para melhorar a resistência ao desgaste de componentes mecânicos tem sido comum há várias décadas, com variadas técnicas e aplicação, que incluem soldagem, *cladding*, eletrodeposição, PVD (deposição física de vapor), CVD (deposição química de vapor), sendo a aspersão térmica a técnica que tem mais se desenvolvido nos últimos anos, apresentando crescente aplicação como alternativa a estes outros processos – Lima et alli, 2002.

Três tipos básicos de desgaste são geralmente considerados: desgaste abrasivo, que ocorre quando partículas duras deslizam ou são forçadas contra uma superfície em relação à qual estão em movimento, provocando deslocamento ou remoção do material; desgaste adesivo onde duas superfícies em contato por atrito sofrem deformação plástica localizada, ocorrendo uma soldagem local entre as asperezas; e desgaste erosivo, que resulta da colisão de partículas sólidas ou gotas de líquidos carregadas por um fluido contra uma superfície. Revestimentos de diversos tipos podem ser usados para efetivamente combater todos os três tipos, incluindo situações onde o desgaste é combinado com corrosão, quer a temperatura ambiente, quer a altas temperaturas – Lima et alli, 2002.

2.6.4.3 Proteção contra corrosão

A tecnologia de aspersão térmica é, atualmente, o processo mais útil e efetivo para proteção contra corrosão, sendo bastante utilizado principalmente nas indústrias de petróleo, de alimentos, infraestrutura, entre outras. Uma das restrições encontradas no uso de revestimentos aplicados por aspersão térmica é a porosidade inerente aos revestimentos, especialmente os poros interconectados, extremamente críticos quando os revestimentos são expostos a um eletrólito. Porém, tratamentos de selagem e densificação têm sido bastante efetivos na redução da porosidade, além de evolução dos processos de aplicação, que podem gerar revestimentos com baixíssimo nível de porosidade, como é o caso dos processos HVOF e plasma em câmara de vácuo – Lima et alli, 2002.

2.6.4.4 Barreiras térmicas

Os tratamentos de superfície buscam alterações significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. As propriedades mecânicas mais freqüentemente procuradas são a elevação da dureza e, em decorrência, a elevação da resistência ao desgaste e a diminuição da força de atrito. Da perspectiva de propriedades térmicas buscam-se tratamentos que funcionem como barreiras térmicas ou, em outros casos, tratamentos que aumentem a transferência de calor, dependendo da aplicação da superfície. Esses tratamentos térmicos são coberturas que apresentam a finalidade de isolar termicamente o substrato protegendo-o de altas temperaturas excessivas.

2.6.4.5 Aplicações em biomateriais

O uso da liga de titânio em próteses e implantes metálicos é denominado de biomaterial, ou seja, o biomaterial é definido como qualquer substância ou combinação de substâncias que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética. Elas são usadas por qualquer período de tempo, como parte ou sistemas completo, na substituição de tecidos, órgãos ou funções do corpo. Para que a coexistência não desencadeie reações adversas ou incontroláveis nos sistemas biológicos, o material estranho ao corpo humano deve ser biocompatível. O titânio já é usado

como biomaterial na ortopedia, substituindo ossos, há pelo menos vinte anos. As pesquisas mostram que a principal característica do titânio é ser muito reativo em presença de oxigênio e, portanto, capaz de oxidar-se rapidamente. Com isso, na superfície do metal forma-se um óxido, com grande estabilidade termodinâmica, que dificulta as reações químicas posteriores. Mesmo assim, o titânio é usado com sucesso para aplicação como biomaterial.

2.7 Ensaio de Adesão

Segundo Ferreira [Ferreira, 2004] o significado de adesão é: “Atração entre dois corpos sólidos ou plásticos, com superfície de contato comuns, e produzidas pela existência de forças atrativas inter-moleculares de ação a curta distância”.

A boa adesão é uma das características mais desejáveis em uma cobertura de aspersão térmica, sendo um dos principais fatores que determinam sua qualidade e possibilidade de aplicação. Os valores de adesão obtidos nos ensaios são utilizados, por exemplo, na avaliação e comparação de diferentes equipamentos, matérias-primas e parâmetros de deposição – Lima, 2001.

Numa abordagem prática, adesão significa a força ou trabalho para remover ou separar um filme de um substrato independentemente do local da falha (interface, substrato ou filme). Isto inclui a energia requerida para deformar o sistema substrato/filme, a energia dissipada como calor ou armazenada, bem como a parcela referente à adesão física e outros fatores. Entre eles pode-se citar: a tensão residual no filme, a distribuição de defeitos interfaciais, as propriedades mecânicas do filme e do substrato, a espessura do filme, o trabalho consumido com deformação plástica, a técnica usada na medição e os parâmetros utilizados na técnica – Mittal, 1995.

De uma forma geral, por meio dos ensaios de adesão em aspersão térmica verifica-se que as propriedades físicas e o comportamento mecânico de um depósito aspergido dependem da aderência entre as lamelas e o substrato, da resistência coesiva entre as lamelas, do tamanho e morfologia dos poros, da presença de trincas e defeitos e da microestrutura das lamelas.

2.8 Bioadesão

A adesão é a propriedade macroscópica que depende da ligação em torno da região interfacial entre materiais. A bioadesão é obtida com o uso de um material bioativo, o qual produz a união entre o implante e o osso. O implante precisa ter uma estrutura superficial micro-morfológica que deve ser obtida pela produção de rugosidades ou porosidades no material, não só para assegurar o travamento do osso na superfície do implante, como também, ativar a osteointegração – Bento, 2000.

A osteointegração pode ser definida em vários pontos de vista e com relação a várias escalas de interesse científico, onde segundo WB Saunders [WB Saunders, 1994] define a osteointegração como ancoragem direta de um implante pela formação de tecido ósseo ao redor do implante sem crescimento de tecido fibroso na interface osso/implante.

A melhor bioadesão possível ocorre quando se tem a osteogênese, na qual ocorre uma união físico-química do material ao osso, conforme a Tabela 2.6. Então, esse tipo de união também é denominado de união anquilótica, ou seja, é quando o implante não pode ser separado por meios mecânicos do osso sem que haja fratura nestes.

Tabela 2.6 – Possíveis reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implante, adaptado de Bento, 2000 e Valereto, 1998.

| Material | Implante Tecido | Aparência histológica da “interface” | Tipo de osteogênese |
|--|---|---|---------------------------------|
| 1 Aço inoxidável; Liga de Co-Cr-Mo; Liga de ouro, PMMA (biotelerados) |  | Cápsula de tecido conjuntivo (cicatriz fibrosa), possível osteóide ou contato condróide | Osteogênese distante |
| 2 Titânio, Tântalo; Óxido de Alumínio; cerâmica (bioinertes) |  | Contato entre osso e superfície do implante | Osteogênese de contato |
| 3 Biovidros; Biocerâmicas; Fosfatos de Ca; Apatita (bioativos) |  | União química do osso | Osteogênese de união verdadeira |
| 4 Titânio com superfície áspera, p. Ex. revestimentos jateados a fogo (bioinertes e de “estrutura osteotrópica”) |  | União físico-química ao osso | Osteogênese |

Conforme mostrado na Tabela 2.6, pode-se verificar que o titânio apresenta melhor biocompatibilidade do que os metais nobres, por apresentar osteogênese, ou seja, a união físico-química ao osso. Portanto, esta biocompatibilidade é devida à camada superficial de óxido de titânio que se forma naturalmente, e melhora sensivelmente a sua bioadesão. Na representação, “implante tecido” da tabela acima, têm-se para as notações: I = implante e K = osso.

O processo de osteointegração possui vários estágios que estão representados na Figura 2.16, e conforme pode ser descrito por Ohlweiler [Ohlweiler, 1973].

Estágio 1: O osso perfurado não é perfeitamente congruente com o implante. A rosca do implante (1) tem como objetivo a imobilização do implante no osso imediatamente após a colocação e durante o período inicial de cicatrização. O hematoma (2) presente nas cavidades da rosca do parafuso e a camada de osso danificado (3) se originaram do trauma mecânico e térmico durante a operação.

Estágio 2: Durante a cicatrização sem carga, o hematoma é gradualmente transformado em um novo osso, e a região do osso danificado também é cicatrizado por um processo de revascularização, desmineralização e remineralização (6).

Estágios 3 e 4: Quando a cicatrização foi completada, o novo osso estará praticamente em contato direto com o implante sem nenhuma camada intermediária de tecido fibroso. O osso em contato com o implante se regenera em resposta à carga mastigatória aplicada.

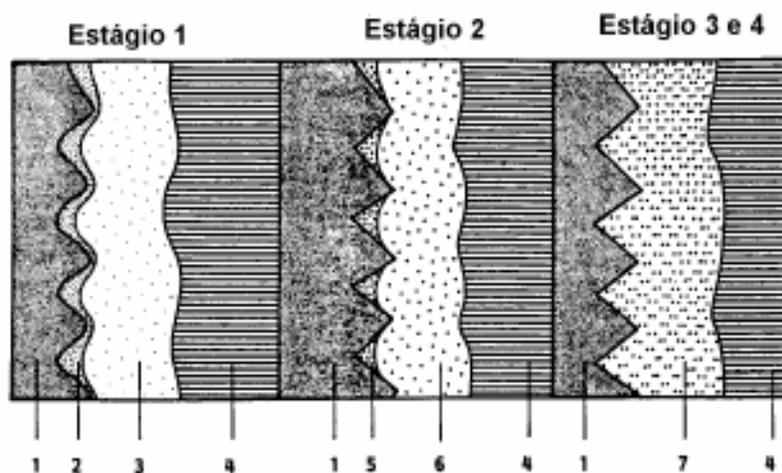


Figura 2.16 – Representação do processo de osteointegração, adaptada de Bento, 2000.

Conforme descrito Figura 2.16, tem-se a seguinte representação para os números indicados na representação do processo de osteointegração: (1) Implante de titânio; (2) Hematoma; (3) Osso danificado; (4) Osso saudável; (5) Hematoma transformado em um novo osso; (6) Osso danificado cicatrizado pela desmineralização e remineralização; (7) Novo osso saudável.

Em casos de insucesso o tecido conjuntivo não mineralizado constitui um tipo de pseudoartrose (falsa articulação), que se estabelece na superfície do implante. O tecido conjuntivo pode se organizar até um certo grau, porém não é apropriado, pois possui propriedades mecânicas e biológicas inadequadas, criando regiões de menor resistência.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparação da Liga

A liga Ti-13Nb-13Zr utilizada neste trabalho foi gentilmente cedida pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. A produção da liga Ti-13Nb-13Zr é realizada em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e atmosfera de argônio. Como material de partida, são empregadas chapas de Ti, Nb e Zr de pureza comercial, com espessura de 2 ou 3 mm, previamente cortadas e decapadas (HF e HNO₃). O material foi pesado nas proporções adequadas à obtenção de lingotes de aproximadamente 140 g. A fusão dos materiais foi realizada em múltiplos passes para garantir sua homogeneidade – Schneider et alli, 2005.

Os lingotes foram decapados e encapsulados a vácuo em tubos de quartzo, passando em seguida por um tratamento de homogeneização a uma temperatura de 1000°C, durante 1h e, resfriamento em água. Em seguida os materiais foram laminados a frio até a espessura final de 2 mm totalizando redução em área da ordem de 80% – Schneider et alli, 2005.

O processo de laminação a frio foi realizado utilizando-se um laminador de pequeno porte modelo Horsburg 7” pertencente ao Departamento de Mecânica e Aeronáutica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA. As etapas de redução (passes) foram executadas obedecendo um critério de variação máxima de 20% de redução em área. Após a laminação, os materiais foram encapsulados em vácuo com argônio e, mais uma vez e recristalizados a uma temperatura de 900°C, durante 30min e resfriados em água – Schneider et alli, 2005.

3.2 Revestimento por Plasma Spray

Um dos aspectos fundamentais no revestimento da liga de Ti-13Nb-13Zr é a preparação da superfície. A aderência da camada de deposição depende da limpeza da peça a ser revestida.

Portanto, para uma melhor aderência da titânia na liga, realizou-se o jateamento, que é um tradicional e eficiente processo de limpeza da superfície, o qual foi feito com alumina (óxido de alumínio – Al_2O_3). Em seguida efetuou-se um pré-aquecimento da amostra para realizar-se o depósito da titânia, TiO_2 (dióxido de titânio), com grãos em torno de $30\mu\text{m}$ de tamanho, sobre a superfície da liga de Ti-13Nb-13Zr. Na deposição por plasma spray, a liga foi fixada em um suporte a uma distância de 60 cm da tocha da pistola, as deposições foram realizadas no equipamento Plasma Spray Gun – Metco 3MBII, conforme Figura 3.1, no Laboratório de Aspersão Térmica a Plasma do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp.



Figura 3.1 – Pistola de aspersão térmica a plasma.

O equipamento utilizado uma pistola de aspersão térmica a plasma METCO modelo 3MBII. Sendo que o revestimento de dióxido de titânio – TiO_2 (titânia) foi aplicado

manualmente. A pistola possui alimentação radial de pó e trabalha com baixos para médios níveis de potência, podendo atingir no máximo de 40KW (500A e 80V).

A espessura do revestimento foi controlada através do tempo de deposição devido ao tamanho das amostras que eram pequenas. A partir dos parâmetros apresentados, um tempo de deposição em torno de 2 minutos (3 passes), garantiu uma espessura de $40 \pm 2 \mu\text{m}$. Os passes consistiam do movimento manual da pistola sobre o substrato a uma distância de 60 cm, buscando cobrir toda superfície da amostra de forma mais homogênea possível.

3.3 Tratamento Térmico

O tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento dos aços sob condições controladas de tempo, temperatura, atmosfera e velocidade de resfriamento.

No tratamento térmico, temperaturas mais elevadas, verifica-se grande alteração na microestrutura do metal, com variações nas propriedades mecânicas. A elevação da temperatura faz com que os grãos tendem a crescer, mediante um mecanismo que consiste na absorção por parte de alguns grãos circunvizinhos.

Logo, no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, o tratamento térmico do revestimento do pó da liga Ti-13Nb-13Zr foi realizado em um forno tubular a vácuo, conforme Figura 3.2, durante 2 horas, sob pressão de 10^{-5} Torr e temperatura de 800°C . O tratamento térmico foi executado no laboratório do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais – GPCM na Física Aplicada do Instituto de Física "Gleb Wataghin" – IFGW da Universidade Estadual de Campinas.

O tratamento térmico tem como objetivo: o alívio de tensões térmicas, verificar se ocorre a difusão metal/cerâmica e melhorar a aderência do revestimento no substrato.



Figura 3.2 – Forno tubular a vácuo.

3.4 Análise Microestrutural

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura e a textura dos metais, suas ligas e produtos metálicos e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação – Coutinho, 1980.

Para análise metalográfica da liga Ti-13Nb-13Zr foram utilizados os métodos de microscopia óptica (MO), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

3.4.1 Microscopia Óptica

Na microscopia óptica as amostras utilizadas foram cortadas em uma cortadeira ISOMET 2000[®] Precision Saw de alta velocidade, com disco abrasivo refrigerado a água, conforme Figura 3.3, no Labiomec do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, onde se utilizou para corte das amostras uma velocidade de 1.200 rpm e carga de 120 gramas. Em seguida, realizou-se o

embutimento das amostras da liga na embutidora metalográfica PRE 30Mi e 40Mi (Figura 3.4). Para a execução do embutimento das amostras, usamos os seguintes parâmetros: tempo de aquecimento de 8 minutos, tempo de resfriamento de 8 minutos e pressão de aproximadamente 140 kgf/cm³. O equipamento é ajustado para temperaturas de 150 °C que é suficiente para o emprego das grandes maiorias das resinas de embutimento metalográfico.



Figura 3.3 – Cortadeira ISOMET 2000[®] Precision Saw.



Figura 3.4 – Embutidora metalográfica PRE 30Mi e 40Mi.

Após o embutimento inicia-se, então o processo de preparação da amostra, onde foram realizados o lixamento e polimento na lixadeira poltriz motorizada Aropol 2V – AROTEC,

conforme Figura 3.5, no lixamento mecânico usa-se lixas d'água, iniciando com lixas de granulação de 220, 320, 400, 600 e 1200, nesta ordem. A mudança para uma lixa de grana maior foi feita após os riscos da lixa de menor grana desaparecer. Após o procedimento inicial, continuou-se o polimento mecânico.



Figura 3.5 – Lixadeira politriz motorizada Aropol 2V – AROTEC.

Para iniciar o polimento, foi necessário, primeiramente, limpar as amostras para não contaminar o pano de polimento. Desta forma, a superfície da amostra foi lavada com detergente e água em banho ultra-sônico durante 3 minutos, sendo enxaguada em seguida em água corrente. O polimento mecânico foi realizado com pano de nylon (DP-DUR Strues), embebido de pasta de diamante de granulação de 6 μ m e pano de nylon (DP-DUR Strues), embebido com alumina de 1 μ m sendo em seguida, lavadas com detergente em banho ultra-sônico por 3 minutos e finalmente lavadas em água corrente e álcool etílico e secadas (secador manual) para não contaminar a lente do microscópio.

Visando a revelação das microestruturas dos materiais metálicos foram realizados ataques químicos com reagente de *Kroll* (composição: 6mL HNO₃ + 3mL HF + 91mL H₂O), indicado para o titânio e suas ligas.

A microscopia óptica dos materiais em estudo foi realizada no Labiomec do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica na Universidade Estadual de

Campinas – UNICAMP, com auxílio de um microscópio Olympus GX 51, no qual está acoplada uma câmara fotográfica da mesma procedência, conforme Figura 3.6.

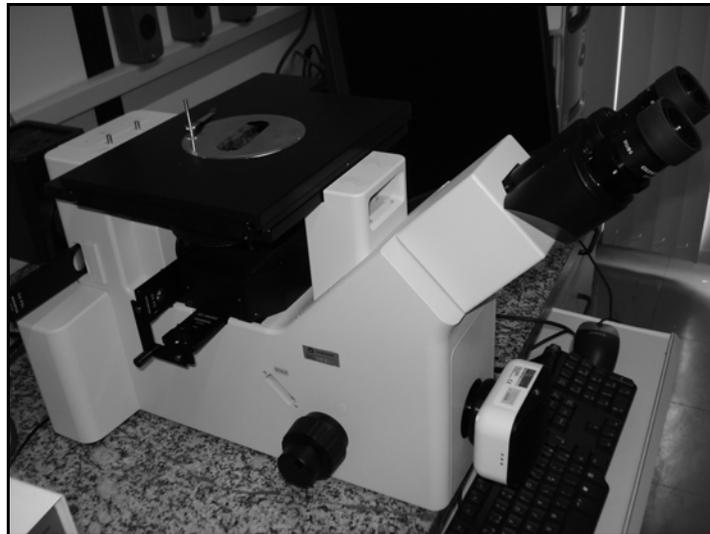


Figura 3.6 – Microscópio Olympus GX 51.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagens. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. O sinal gerado é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no tubo de raios catódicos é varrido sincronicamente sobre um lastro geometricamente similar.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada num microscópio LEO 440, fabricante LEO *Electron Microscopy Ltd.* no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração – LARC, da Faculdade de Engenharia Química – FEQ, da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

3.5 Propriedades Físico-Químicas

3.5.1 Difração de Raios X

O método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural, pois este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Esta técnica é muito eficiente, onde nos permite o estudo de detalhes do retículo cristalino da amostra, o qual tem a ver com dimensões em Ångstrons e detecta defeitos da ordem de 0,01 mm.

Na técnica de difração de raios X, ondas eletromagnéticas de alta frequência são selecionadas para alcançar um comprimento de onda menor que o espaçamento interplanar dos cristais. Ao incidirem em cristais, estas ondas são difratadas de acordo com leis físicas e os ângulos de difração permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão e segurança. A partir da difração de raios X, pode-se determinar espaçamentos interplanares e raios atômicos em metais com precisão.

Para a análise das fases encontradas no revestimento; amostras do material com e sem tratamento térmico foram usadas para a difração de raios X e, realizadas no difratômetro DMAX 2200, Rigaku Co, mostrado na Figura 3.7. O equipamento de difração de raios X é acoplado por um computador HP – Workstation, Figura 3.8 por meio do qual é possível controlar o tempo de contagem, passo e faixa (2θ) a ser varrido e potência do tubo (kV e mA).

Este equipamento encontra-se no Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos – LIQC, da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP.

Foram empregados para todos os ensaios uma tensão de 40 kV, corrente de 20 mA, passo de $0,05^\circ$ e faixa de observação compreendida entre $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Foi utilizado um alvo de Cu – $K\alpha$ que fornece raios X com comprimento de onda, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, com filtro de Ni.

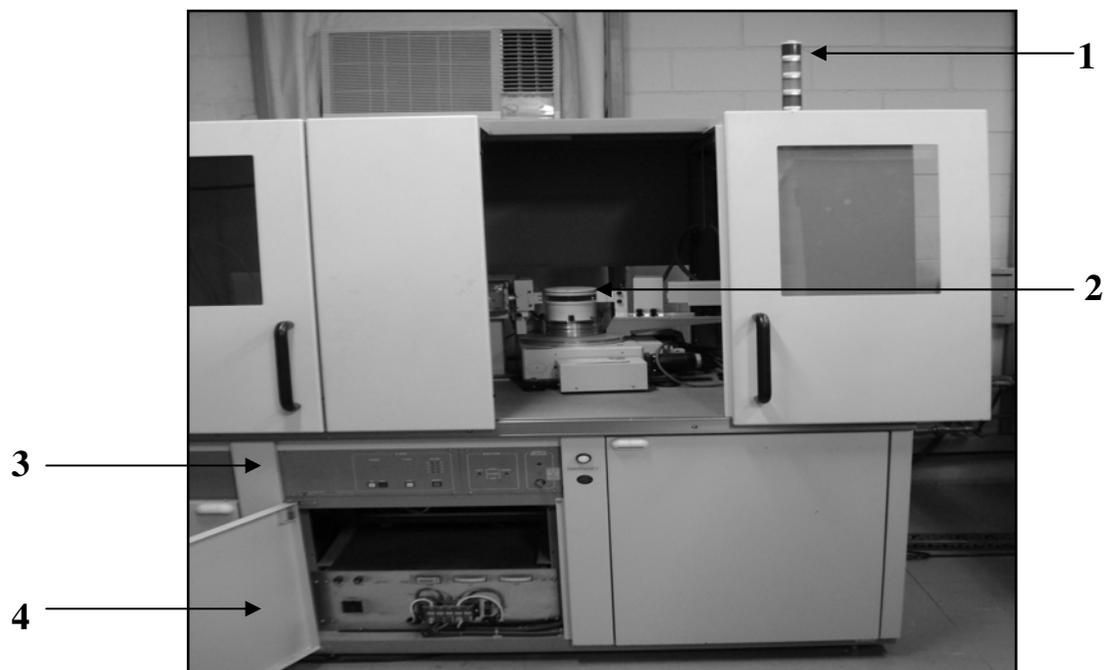


Figura 3.7 – Equipamento de Difração de Raios X – DMAX 2200: 1 – Indicador de status; 2 – Goniômetro; 3 – Painel superior; 4 – Painel inferior do equipamento.



Figura 3.8 – Computador HP (Workstation) utilizado para aquisição de dados de DRX.

Na Figura 3.7 é apresentada uma foto do equipamento de difração de raios X e na Figura 3.8, observa-se o computador utilizado para a aquisição de dados de difração de raios X.

3.5.2 Fluorescência de Raios X

A análise quantitativa por fluorescência de raios X foi realizada pela técnica de dispersão de comprimento de onda (WD – XRF), no equipamento RIX 3100 com tubo de Ródio (Rh), conforme Figura 3.9, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Esta análise proporcionou as porcentagens em massa dos elementos químicos presentes nas amostras da liga Ti-13Nb-13 e do pó de revestimento (TiO₂).



Figura 3.9 – Espectrômetro de fluorescência de raios X.

3.6 Propriedade Mecânica

3.6.1 Ensaio de Riscamento

O ensaio de riscamento é uma técnica aceita nos meios científico e cultural para a avaliação de recobrimentos. Consiste em arrastar um penetrador, hemisférico ou piramidal, através da superfície dos recobrimentos, aplicando-se uma força normal a esta superfície com uma aplicação de carga progressiva, até que o destacamento do recobrimento aconteça. A carga correspondente

a esta falha dá-nos uma referência em relação à força de adesão e é normalmente denominada carga elétrica.

O ensaio de riscamento é totalmente quantitativo e fornece parâmetros que virão representar o estado de adesão na interface, mas, não pode ser relacionado com outras propriedades do sistema revestimento/substrato como, por exemplo, a dureza. Entretanto, na maioria dos casos o que determina é a adesão prática do revestimento. A adesão de um revestimento é caracterizada pela liberação de tensões por unidade de área delaminada, o que em alguns casos pode representar a energia de fratura interfacial e se usar para gerar uma tenacidade à fratura superficial.

A Figura 3.10 exemplifica a técnica de resistência ao risco ou ensaio de riscamento. A aderência do revestimento é avaliada pela geração de riscos com uma ponta cônica (normalmente de diamante Rockwell C). A ponta desloca-se a uma velocidade constante, V_0 , sob uma força normal e uma força tangencial à superfície, contínua, gradual e crescente até atingir o substrato (metal). O deslocamento do revestimento pode ser monitorado usando-se a microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, etc. – Lima et alli, 2006.

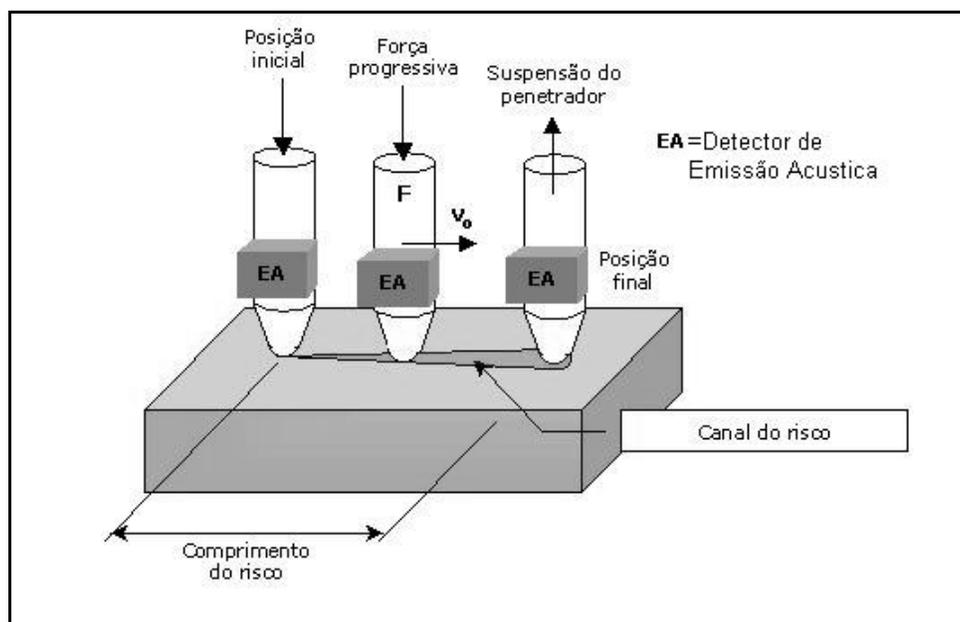


Figura 3.10 – Esquema do ensaio de riscamento.

A adesão dos revestimentos de TiO₂ sobre a liga Ti-13Nb-13Zr foi avaliada utilizando-se o aparelho REVETEST[®] da CSM conforme ilustra a Figura 3.11, com carregamento progressivo até a falha do revestimento com penetrador Rockwell C. A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de ensaio de riscamento utilizados neste trabalho.

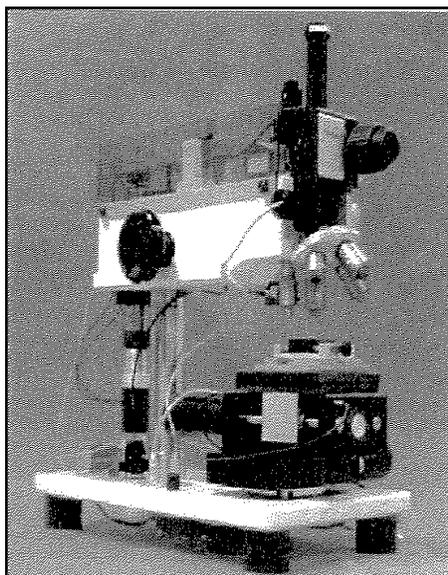


Figura 3.11 – Aparelho REVETEST[®] (CSM).

Tabela 3.1 – Parâmetros de riscamento.

| Parâmetros | Valores |
|---------------------------------------|-------------------------|
| Velocidade de aplicação da carga | $V_z = 10\text{N/min}$ |
| Velocidade de deslocamento da amostra | $V_y = 10\text{mm/min}$ |
| Taxa de aplicação de carga | TAC = 1 N/mm |
| Espessura estimada da amostra | 40 μm |

Seguindo os parâmetros de ensaio de riscamento apresentados na Tabela 3.1, foram efetuados três riscos por amostra com e sem tratamento térmico. Os ensaios de resistência ao risco foram realizados no Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies – LEMS do Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC.

Segundo Lima [Lima, 2001]; o único ensaio de adesão normatizado para coberturas por aspersão térmica é o realizado segundo a norma ASTM C633-79. Esse ensaio é considerado o método padrão pela *American Welding Society* – AWS, 1985. É um ensaio simples e útil. As

amostras são cilíndricas, com 25,4 mm (1 polegada) de diâmetro e 25,4 mm de comprimento. A cobertura é depositada na face plana; sobre a cobertura é colado um corpo-de-prova similar ao usado como substrato. Na colagem deve-se usar uma resina epóxi de alto poder de adesão, para que esse não seja um fator limitante do ensaio. O conjunto é montado em um dispositivo auto-alinhante, para evitar tensões de cisalhamento durante o ensaio. Esse conjunto é então tracionado em uma máquina convencional de ensaios de tração, verificando-se a que carga ocorre à falha; o exame dos corpos-de-prova indica que tipo de falha ocorreu. A Figura 3.12 apresenta esquemas das possíveis falhas nesse ensaio. A região da cobertura e da cola pode ser vista na Figura 3.12 (a). A falha adesiva ocorre quando a cobertura se separa do substrato – Figura 3.12 (b); falha coesiva é aquela que ocorre no interior da cobertura – Figura 3.12 (c). Comumente há um misto desses dois tipos de falhas – Figura 3.12 (d). A falha no adesivo é algo indesejável; se ela ocorrer, não se pode quantificar a adesão da cobertura, sendo apenas possível dizer que a adesão ficou acima de um determinado valor (valor de adesão da cola) – Figura 3.12 (e).

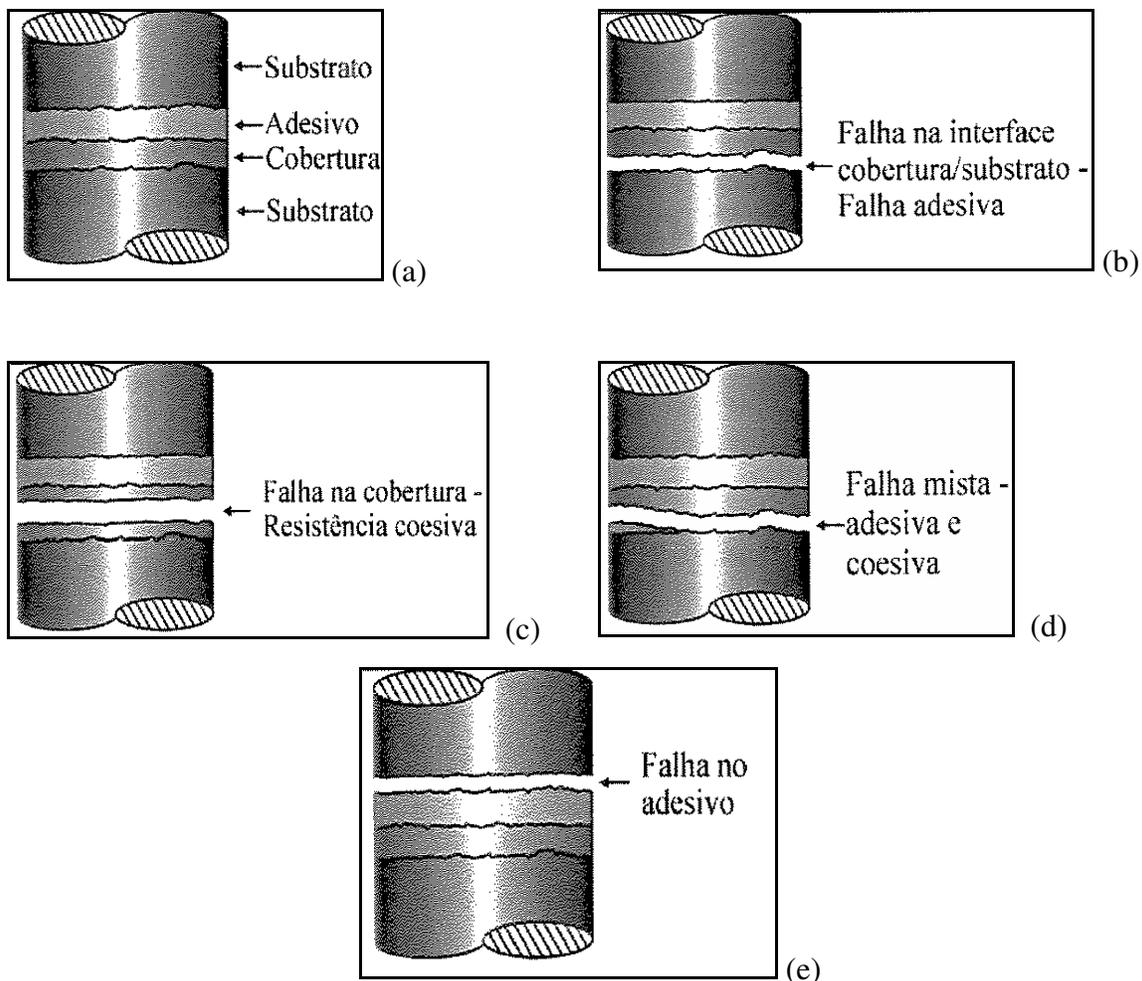


Figura 3.12 – Modos de falha na cobertura no ensaio de adesão – Lima, 2001.

Embora exista a norma ASTM C633-79, os procedimentos adotados neste trabalho não foram baseados nessa norma. A razão disso é que o material analisado neste trabalho (a liga Ti-13Nb-13Zr) foi confeccionado em forma de chapa e não de barra ou tarugo como requer a norma. Além disso, existem críticas a essa norma, com relação à cola utilizada, que muitas vezes é mais fraca que a interface metal/cerâmica, portanto a falha ocorre na cola, ficando intacta a interface.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os dados e imagens obtidas dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

4.1 Caracterização Microestrutural da Liga Ti-13Nb-13Zr

4.1.1 Micrografia

A Figura 4.1 apresenta um esquema de amostra da liga Ti-13Nb-13Zr estudada neste trabalho com suas devidas dimensões (vista de topo – largura, vista transversal – espessura); essa liga foi confeccionada em forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio e atmosfera de argônio, depois de laminada e recristalizada.

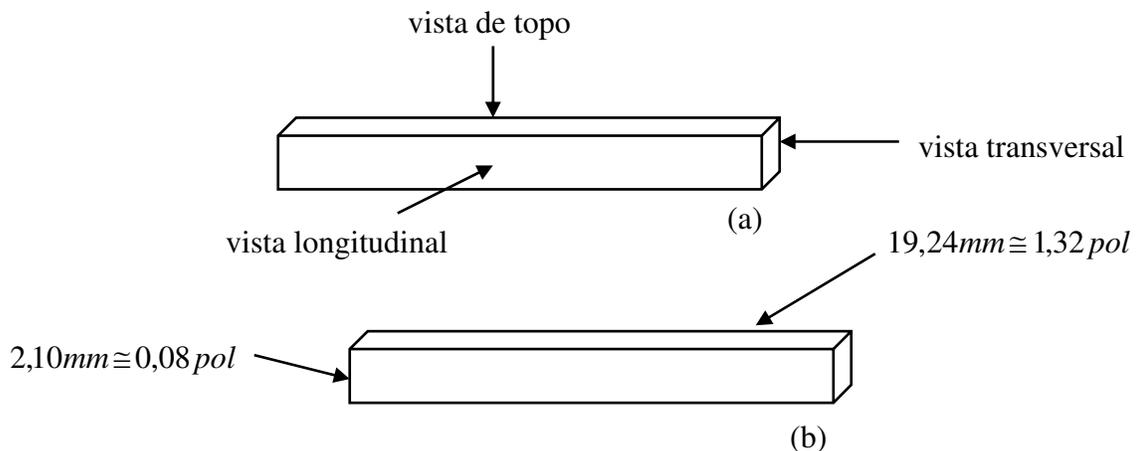


Figura 4.1 – Esquema de formato da liga Ti-13Nb-13Zr (a) vistas, (b) dimensões.

No material como recebido, estudou-se a liga Ti-13Nb-13Zr tanto de topo quanto transversal (Figura 4.2), sendo que as microestruturas apresentaram-se de forma homogênea constando a existência de placas de fase α dispersas em matriz de fase β . Porém, a presença da martensita parece demonstrar que a liga é classificada como *near- β* , ou seja, as ligas de titânio *near- β* estão localizadas próximo a β ; e, compreendidas entre $(\alpha + \beta)$ e β .

A microestrutura, definida pelo controle da precipitação da fase β no resfriamento, pode ficar retida, transformar-se em estruturas martensíticas, ou então, se transformar alotropicamente na fase α . Nas Figuras 4.2(a), 4.2(b), 4.2(c) e 4.2(d) pode-se observar que a fase β é a mais escura e a fase α , presente entre as regiões de β , apresenta coloração mais clara. Portanto, a figura revela a micrografia da liga de titânio (Ti-13Nb-13Zr) como recebida; obtida por meio da microscopia óptica.

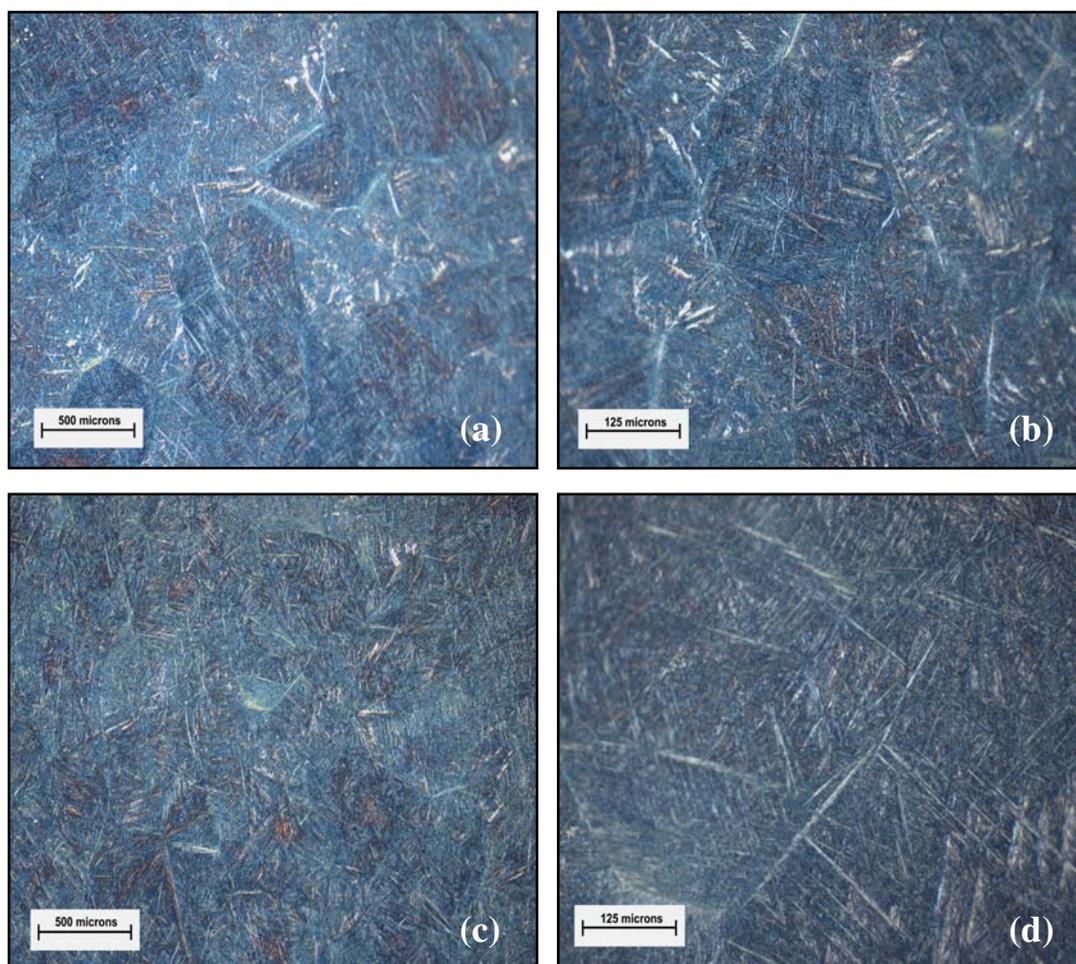


Figura 4.2 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr (a) região de topo com aumento de 50X, (b) região de topo com aumento de 200X, (c) região transversal com aumento de 50X, (d) região transversal com aumento de 200X.

4.1.2 Difração de Raios X

A Figura 4.3 é apresentado o espectro de difração de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr, onde pode-se observar picos de fase α e β do titânio, não sendo identificados picos relativos a hidretos, óxidos ou intermetálicos.

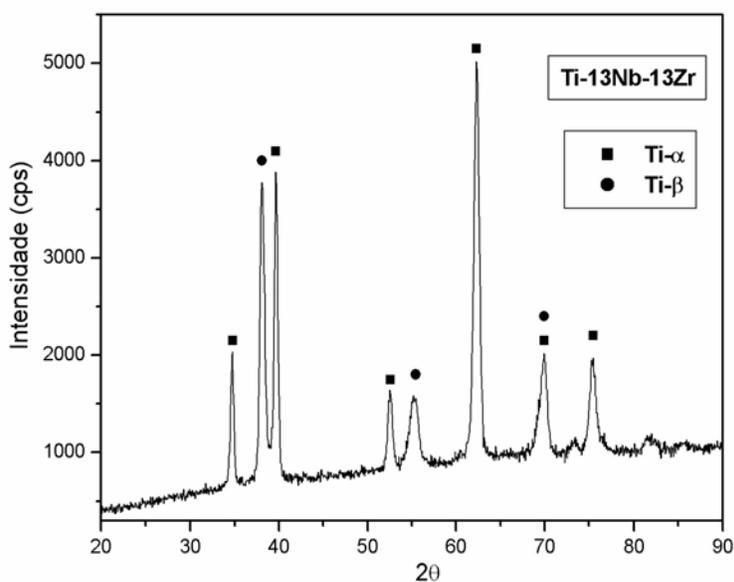


Figura 4.3 – Espectro de difração de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr.

A micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr obtida após ataque com reagente de *Kroll*, apresenta ligas de titânio de tipo α (pontos claros) com estrutura hexagonal compacta (hc), tipo β (pontos escuros) com estrutura cúbica de corpo centrado (ccc) e tipo ($\alpha + \beta$). Porém, fica caracterizado sua forma homogênea como uma liga tipo *near- β* , ou seja, está próxima das fases β mais concentra-se entre as fases ($\alpha + \beta$) e β .

4.1.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X

A Tabela 4.1 mostra a quantidade de composição de cada elemento na liga utilizada neste trabalho. Nesta análise, observou-se além da presença de titânio, nióbio e zircônio, como esperado; quantidades muito pequenas de ferro, silício, enxofre e alumínio; que somadas

correspondem a 0,20% na composição da liga analisada o qual denominamos de impurezas presentes na amostra. O percentual em massa da liga utilizada apresentou valores próximos de sua composição nominal.

Tabela 4.1 – Composição química da liga por fluorescência de raios X, percentual em massa.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Ti | 74 | 73,25 |
| Nb | 13 | 14,10 |
| Zr | 13 | 12,45 |

Na Tabela 4.2 estão listadas as quantidades de impurezas presentes na liga Ti-13Nb-13Zr a partir da análise de fluorescência de raios X.

Tabela 4.2 – Composição química de outros materiais encontrados na liga por fluorescência de raios X, percentual em massa.

| Composição Química | Composição Analisada |
|---------------------------|-----------------------------|
| Fe | 0,08 |
| Si | 0,06 |
| S | 0,04 |
| Al | 0,02 |

4.2 Caracterização Microestrutural do Pó do Revestimento na Liga sem Tratamento Térmico

4.2.1 Micrografia

A Figura 4.4 apresenta a liga Ti-13Nb-13Zr (substrato) com a deposição de TiO₂ (depósito). Nas Figuras 4.4(a), 4.4(b), 4.4(c) e 4.4(d) observa-se a presença de óxidos (pontos escuros) em suas estruturas. A presença desses óxidos é uma característica dos revestimentos obtidos por aspersão térmica, essa oxidação dos revestimentos pode ocorrer durante o processo de aspersão ou durante o período de serviço. Nas Figuras 4.4(a), 4.4(b) e 4.4(c) observa-se a presença de pequenas trincas perpendiculares; que normalmente aparecem em revestimentos realizados por aspersão térmica ou durante o corte das amostras para análise; em razão de ser um material cerâmico.

Porém, a existência de micro trincas, não é considerado um defeito tão grave em aplicações de desgaste em razão de serem trincas perpendiculares. Segundo Lima [Lima, 2001] as trincas paralelas ao substrato são defeitos muito graves e não devem ser toleradas; sua presença compromete a integridade da cobertura.

De acordo com Lima e outros [Lima et alii, 2002] microtrincas são muitas vezes encontradas em revestimentos aspergidos; porém, são aceitáveis somente em revestimentos cerâmicos. É comum os revestimentos cerâmicos apresentarem uma fina rede de trincas perpendiculares ao plano das lamelas. Essas trincas são formadas pelas tensões produzidas pela restrição da contração térmica das lamelas, pelo material adjacente, no resfriamento durante a solidificação.

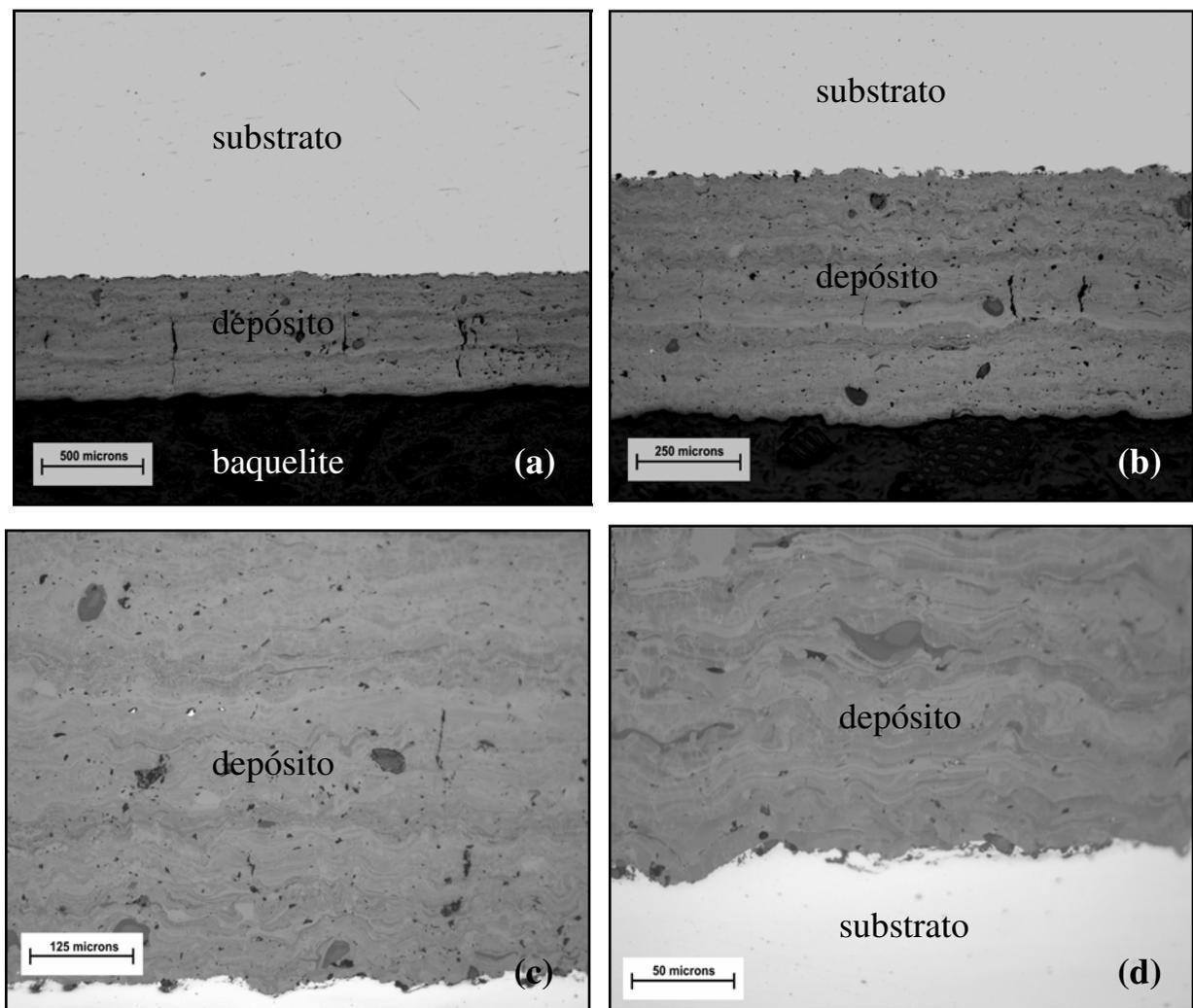


Figura 4.4 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com depósito de TiO_2 (a) amostra com aumento de 50X, (b) amostra com aumento de 100X, (c) amostra com aumento de 200X, (d) amostra com aumento de 500X.

Observa-se na Figura 4.5, a microscopia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com a deposição de TiO_2 em seu substrato em diversos aumentos após ataque com reagente de *Kroll*, que é considerado o processo de extração mais usado e implica na redução do tetracloreto de titânio com o magnésio na presença de um gás inerte. O titânio assim produz o chamado *titanium sponge* ou *sponge metal* porque ele é um pouco poroso e aparece como uma esponja. Essa esponja de titânio pode ser convertida em produtos metálicos por fundição e posteriormente se necessário sofre deformação. As suas propriedades podem ser controladas quimicamente pelos processos de produção, na composição requerida do metal e, em alguns casos, tratamento térmico.

Portanto, visando à revelação das microestruturas dos materiais foi realizado ataque químico com o reagente de *Kroll*, cujo objetivo é observar com melhor clareza a interface substrato/depósito. No depósito pode-se verificar a presença de óxidos (pontos escuros) em pequenas quantidades, partículas não fundidas (pontos claros) em quantidades muito pequenas e uma perfeita aderência das partículas do dióxido de titânio – TiO_2 o que nos leva a conferir uma perfeita adequação do material depositado (dióxido de titânio) a liga (Ti-13Nb-13Zr).

Observa-se nas Figuras 4.5(a), 4.5(b), 4.5(c) e 4.5(d) a presença de inclusões (pontos claros) entre o substrato (liga Ti-13Nb-13Zr) e o depósito (pó de TiO_2); estas inclusões são partículas de alumina (Al_2O_3) que foi utilizada no jateamento quando na preparação da amostra; cujo objetivo é obter uma maior rugosidade na superfície do metal. Esta deposição faz-se necessária para que haja uma adesão entre metal/cerâmica.

Nas Figuras 4.5(a) e 5.5(c) observa-se à presença de manchas brancas presente no substrato das amostras, essas manchas são os grãos. Já os pontos escuros presentes no depósito das Figuras 4.5(b), 4.5(c) e 4.5(d) são buracos que se formaram no momento de preparação das amostras, provenientes da etapa do lixamento das amostras.

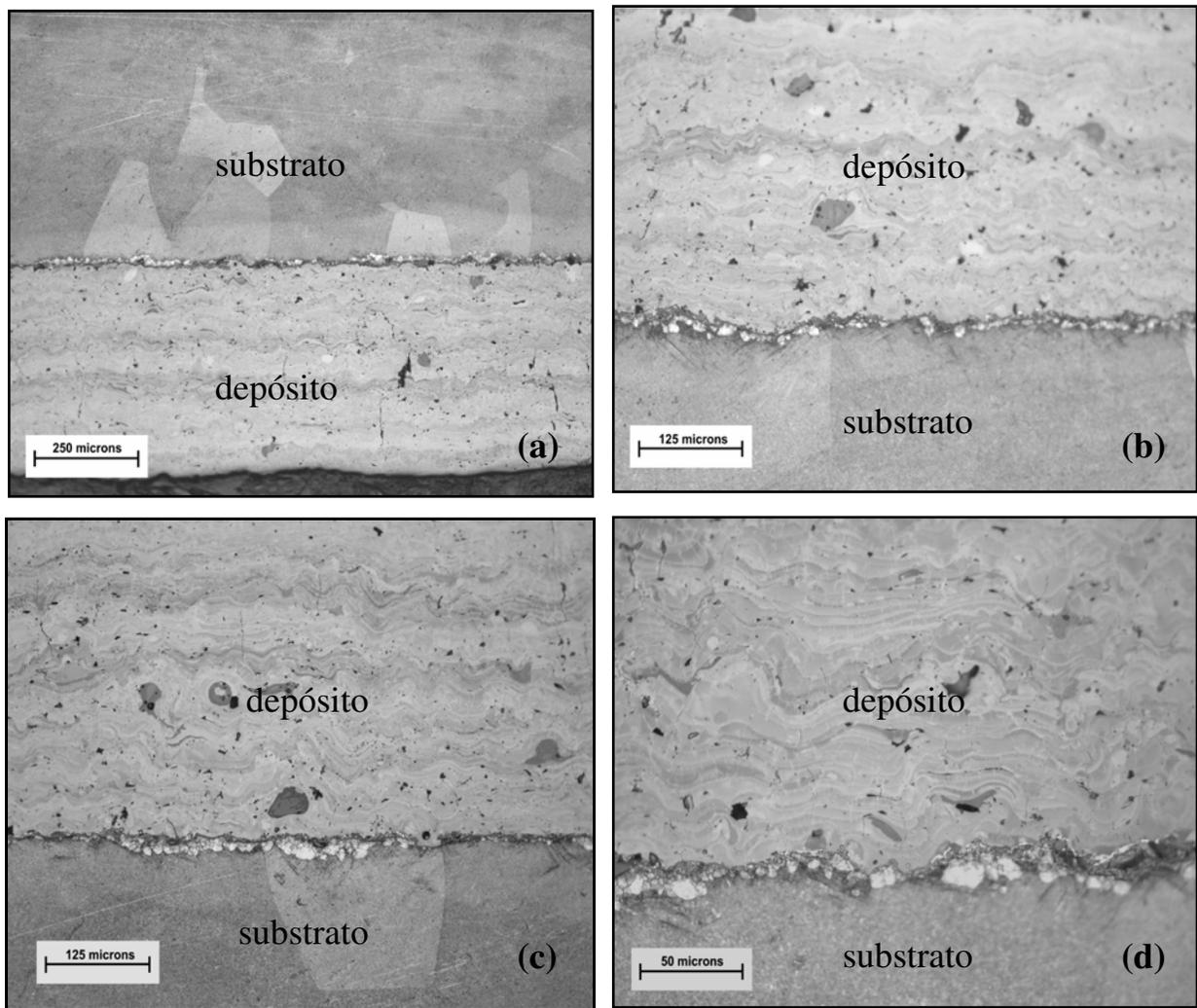


Figura 4.5 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com depósito de TiO_2 com ataque químico (a) amostra com aumento de 100X, (b) amostra com aumento de 200X, (c) amostra com aumento de 200X, (d) amostra com aumento de 500X.

A Figura 4.5 apresenta também os detalhes tanto no aspecto do revestimento como também da interface, onde se pode ver que a interface apresentou boa adesão, existindo um ótimo preenchimento das irregularidades entre o revestimento e o substrato, o que é fundamental para a performance do revestimento.

As propriedades de um revestimento efetuado por aspensão térmica vão depender diretamente da adesão entre a camada (depósito) e o substrato, bem como entre as partículas depositadas. Essas propriedades dependem, ainda, da quantidade de defeitos presentes no revestimento, tais como poros, trincas, óxidos, etc – Lima et alli, 2002.

4.2.2 Difração de Raios X

4.2.2.1 Difração de Raios X do Pó de TiO_2

A análise de difração de raios X executada nesse trabalho foi realizada a partir de fichas que constam no banco de dados do programa JCPDS (Joint-Committee on Powder Diffraction-Standards) – Banco de dados padronizados para identificação de fases cristalinas num difratograma.

O pó do revestimento; o dióxido de titânio (TiO_2) utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Metco. Porém constatou-se que há presença de impurezas no pó, o que não compromete a eficiência do mesmo, tendo em vista que este percentual é insignificante. Os dados relativos às impurezas são apresentados com detalhes na Tabela 4.3.

A Figura 4.6 apresenta a difração de raios X obtida no difratograma do pó de titânia. O difratograma do pó baseia-se nas reflexões características do TiO_2 que corresponde às fichas n^{os} 34-0180, 21-0276 e 21-1272, segundo o JCPDS.

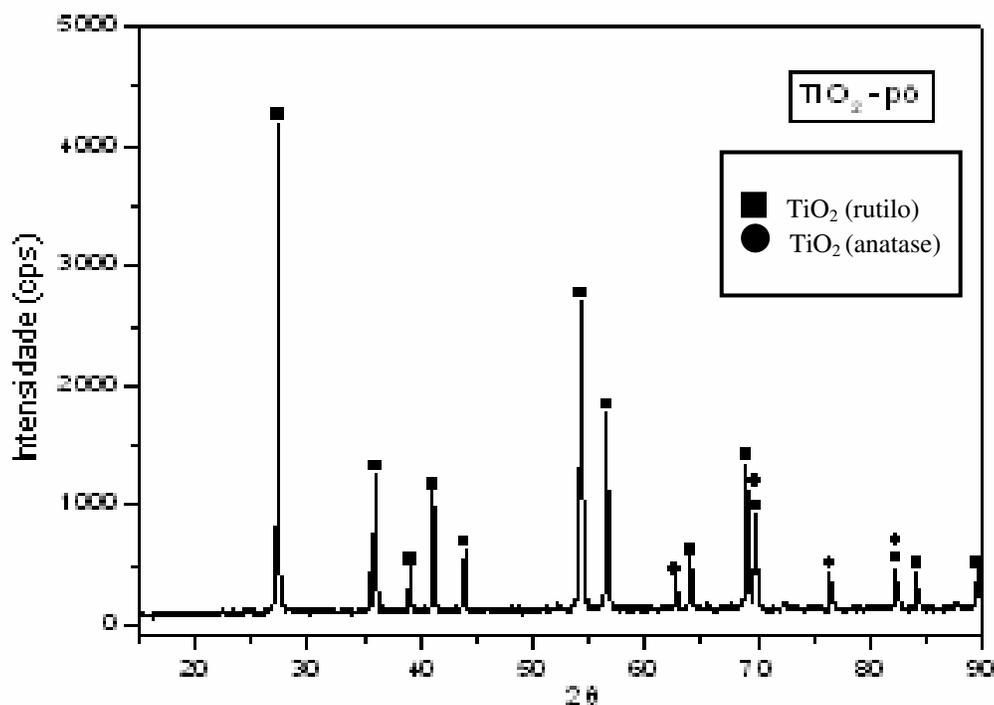


Figura 4.6 – Espectro de difração de raios X do pó de TiO_2 , utilizado na deposição da liga.

De acordo com a Figura 4.6, verificou-se que o pó de titânia apresentou uma estrutura cristalina com picos bem definidos em forma de rutilo e anátase, predominando o rutilo e em alguns pontos rutilo e anátase.

Os minerais rutilo e brookita, bem como anátase todos têm a mesma fórmula química, TiO_2 , mas apresentam estruturas diferentes. Em altas temperaturas, cerca de 915 °C, anátase automaticamente irá reverter para a estrutura rutilo. O rutilo é o mais comum e o mais conhecido dos três minerais, enquanto anátase é o mais raro. Anátase partilha muitas das mesmas ou quase as mesmas propriedades do rutilo; como o brilho, dureza e densidade. Contudo devido às diferenças estruturais a anátase e o rutilo diferem ligeiramente na sua forma cristalina e mais distintamente na clivagem – Encyclopaedia Britannica, 2007.

4.2.2.2 Difração de Raios X do Pó de TiO_2 Revestido na Liga sem TT

A Figura 4.7 apresenta a difração de raios X obtida no difratograma do pó de titânia revestida no substrato da liga Ti-13Nb-13Zr após a aspersão térmica a arco de plasma não transferido. O difratograma do pó presente na camada de deposição da liga sem tratamento térmico; baseia-se nas reflexões características do TiO_2 que corresponde às fichas n^{os} 01-1292, 02-0494 e 76-0318, segundo o JCPDS.

Na Figura 4.7 pode-se observar a formação da fase cristalina do rutilo (JCPDS 02-0494, 76-0318 e 21-1272), cujos picos de difração de raios X correspondentes estão identificados no espectro de difração (identificados por quadrados negros nos respectivos picos). Este resultado está de acordo com o obtido pela análise de infravermelho, o qual apresentou apenas vibrações O-Ti-O correspondente à fase TiO_2 . No difratograma de raios X pode-se também observar que os picos de difração mostraram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas do pó de TiO_2 .

O rutilo é a forma mais estável de dióxido de titânio e é produzido em temperaturas mais altas, com a brookita formando-se em temperaturas mais baixas. Neste estudo, o espectro de difração de raios X das amostras foi realizado com o dióxido de titânio após o processo de

aspersão térmica a plasma de arco não transferido. Com base nas fichas do programa JCPDS, nota-se que no TiO_2 analisado, só temos picos característicos do rutilo.

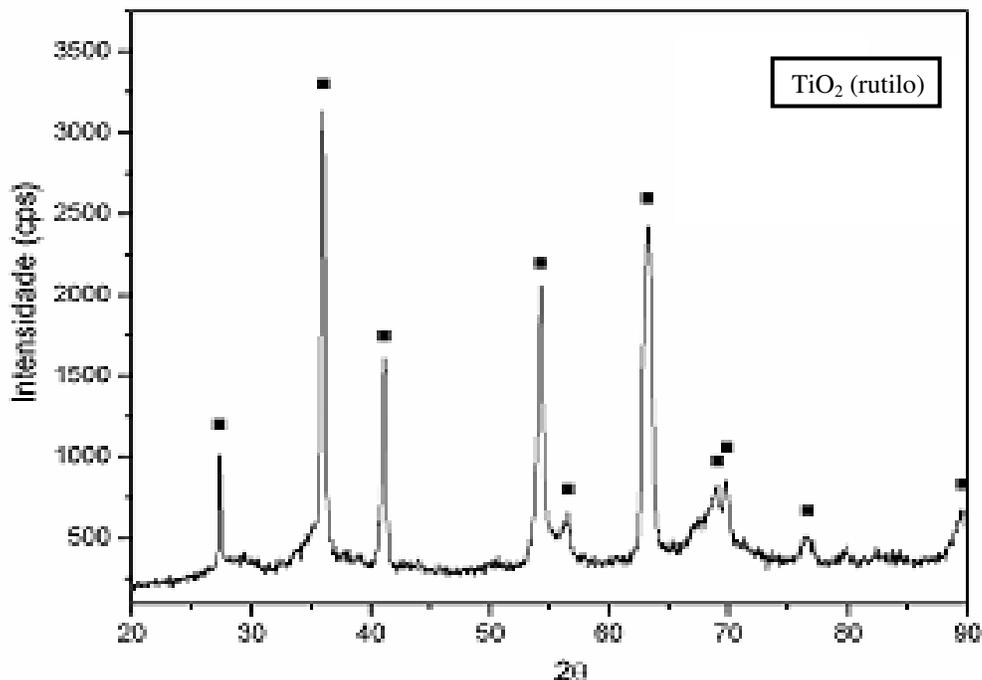


Figura 4.7 – Espectro de difração de raios X da camada de TiO_2 depositada na superfície liga Ti-13Nb-13Zr sem TT.

4.2.3 Composição Química por Fluorescência de Raios X

A Tabela 4.3 mostra a quantidade de composição de cada elemento do pó do revestimento utilizado neste trabalho.

Tabela 4.3 – Composição química do pó do revestimento por fluorescência de raios X, percentual em massa.

| Composição Química | Composição Analisada |
|--------------------|----------------------|
| Ti | 51,28 |
| O | 46,74 |
| Zr | 0,95 |
| Nb | 0,41 |
| Fe | 0,15 |
| Cr | 0,14 |
| Si | 0,13 |
| Al | 0,11 |
| Ca | 0,05 |
| Hf | 0,04 |

Nesta tabela (Tabela 4.3) pode-se constatar que embora tenha a presença de outros elementos químicos, ou seja, de impurezas presentes no pó de revestimento (TiO_2). O titânio e o oxigênio, que são constituintes presentes na titânia, aparecem em maior quantidade, perfazendo um percentual de 98,02%, enquanto os demais elementos, ou seja, as impurezas totalizam 1,98%.

4.3 Caracterização Microestrutural do Pó do Revestimento na Liga com Tratamento Térmico

4.3.1 Micrografia

A Figura 4.8 seguinte apresenta a microscopia óptica das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr com o revestimento de TiO_2 com diversos aumentos após a realização do tratamento térmico realizado em forno tubular a vácuo, durante 2 horas a uma temperatura de 800°C e pressão de 10^{-5} Torr. Nota-se através da revelação da microscopia óptica uma boa adesão entre o revestimento, ou seja, do depósito de TiO_2 ao substrato (liga Ti-13Nb-13Zr). Vale ressaltar ainda, que a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), a composição da partícula e tipo do processo de aspersão térmica utilizada.

Nesta figura (Figura 4.8) observa-se que após o tratamento térmico houve o desaparecimento de trincas, o que nos levar a acreditar que o tratamento térmico foi eficiente neste processo, pois o tratamento térmico tem-se a finalidade de reduzir a quantidade de trincas a partir do alívio de tensões térmicas, onde a cerâmica (neste caso a titânia) volta a ter características cristalinas. Na Figura 4.8(c) o ponto claro que aparece na interface substrato/depósito são partículas da alumina (Al_2O_3) que não fundiu por completo.

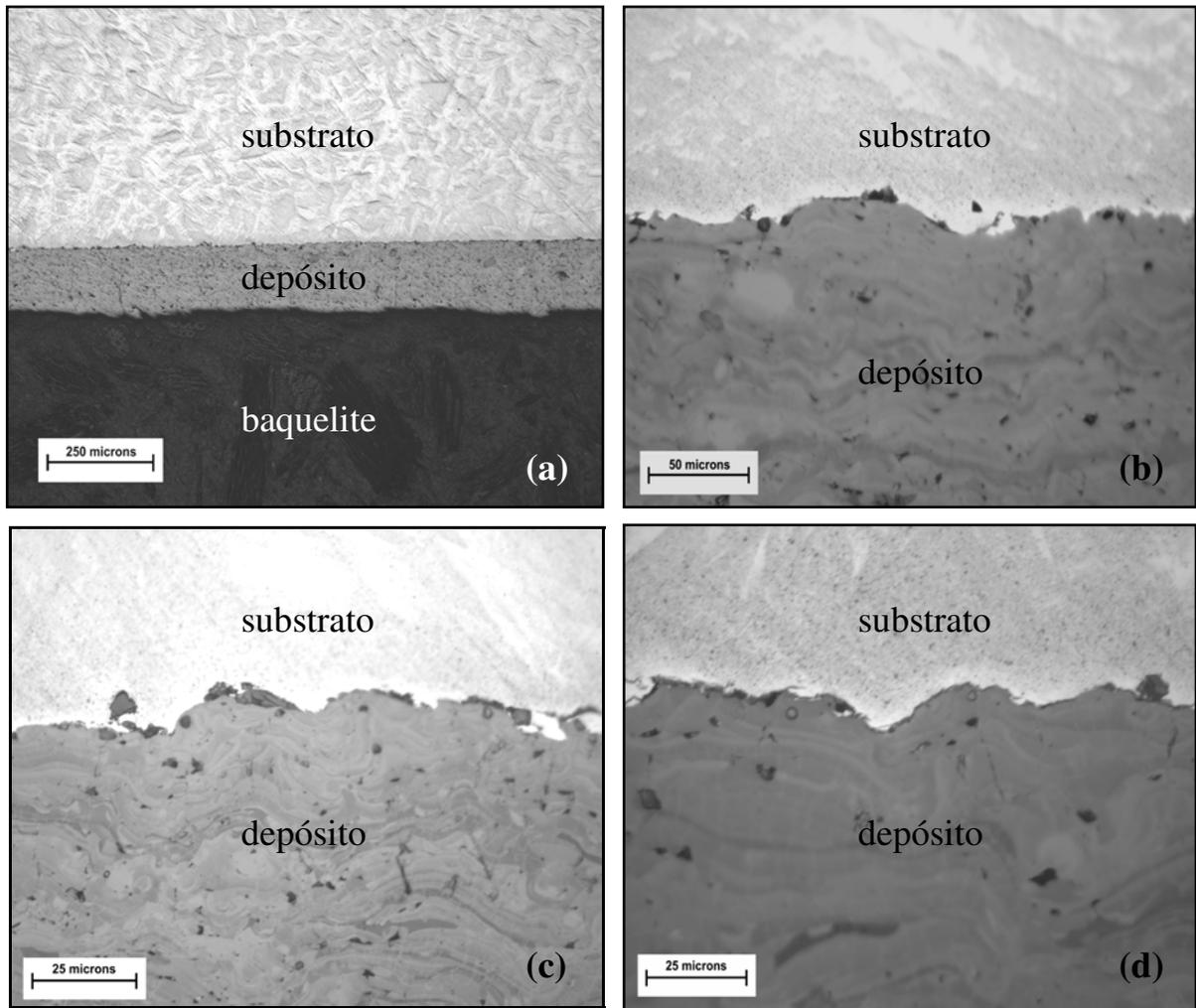


Figura 4.8 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com o depósito de TiO_2 com tratamento térmico (a) amostra com aumento de 100X, (b) amostra com aumento de 500X, (c) e (d) amostras com aumento de 1000X.

A Figura 4.9 apresenta a microscopia óptica da amostra com diversos aumentos após a realização do tratamento térmico realizado em forno tubular a vácuo, durante 2 horas a uma temperatura de 800°C e pressão de 10^{-5} Torr, com ataque do reagente *Kroll*. Portanto, nota-se uma boa adesão entre o revestimento, ou seja, do depósito de TiO_2 ao substrato (liga Ti-13Nb-13Zr). Vale ressaltar, que a adesão é determinada pela preparação da superfície do substrato, pela distância da tocha à peça (fluidez e momento), pela composição da partícula e pelo tipo do processo de aspersão térmica utilizada. Constata-se ainda, que após o tratamento térmico houve o desaparecimento das trincas nas amostras. Os pontos escuros presentes no depósito são buracos que foram ocasionados quando no preparo das amostras.

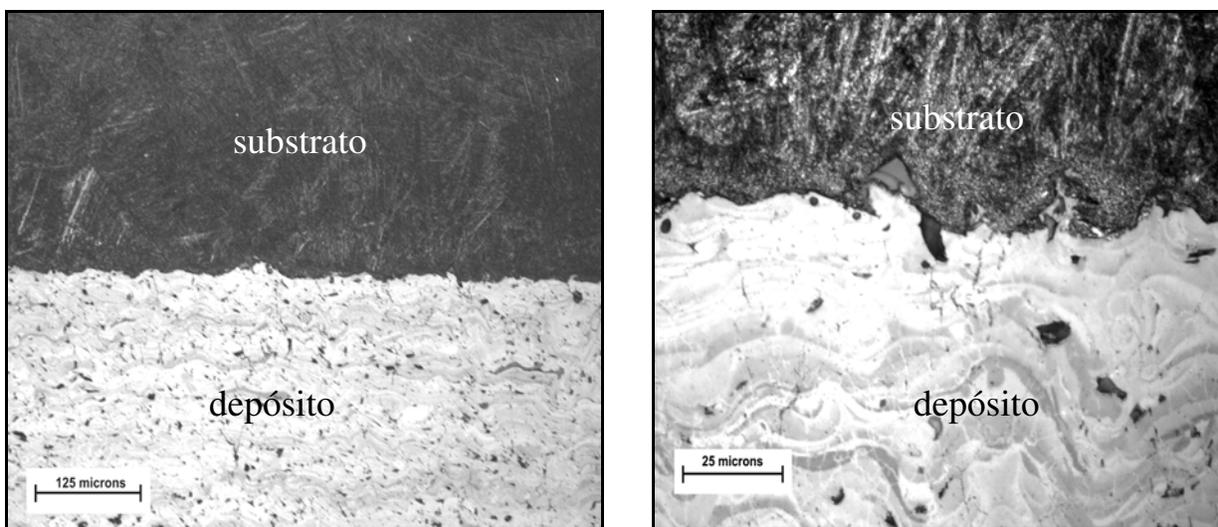


Figura 4.9 – Micrografia óptica da liga Ti-13Nb-13Zr com o depósito de TiO₂ com tratamento térmico após ataque com reagente de *Kroll* (a) amostra com aumento de 200X, (b) amostra com aumento de 1000X.

4.3.2 Difração de Raios X

4.3.2.1 Difração de Raios X do Pó de TiO₂ Revestido na Liga com TT

A Figura 4.10 apresenta a análise de difração de raios X do pó de revestimento da liga Ti-13Nb-13Zr com tratamento térmico. Observa-se que o difratograma do pó do revestimento apresenta as reflexões características do dióxido de titânio (TiO₂) na forma rutila, baseados nos picos característicos representados na Figura 4.10, esses picos foram analisados segundo os arquivos do programa JCPDS e que corresponde às fichas n^{os} 01-1292, 02-0494, 76-0318 e 21-1272.

Após o tratamento térmico observou-se que a intensidade dos picos varia um pouco em relação à Figura 4.7 (Espectro de difração de raios X do pó de TiO₂ revestido na liga Ti-13Nb-13Zr sem TT). A amostra no tratamento térmico foi submetida a uma temperatura de 800 °C durante um período de 2 horas e pressão de 10⁻⁵ Torr.

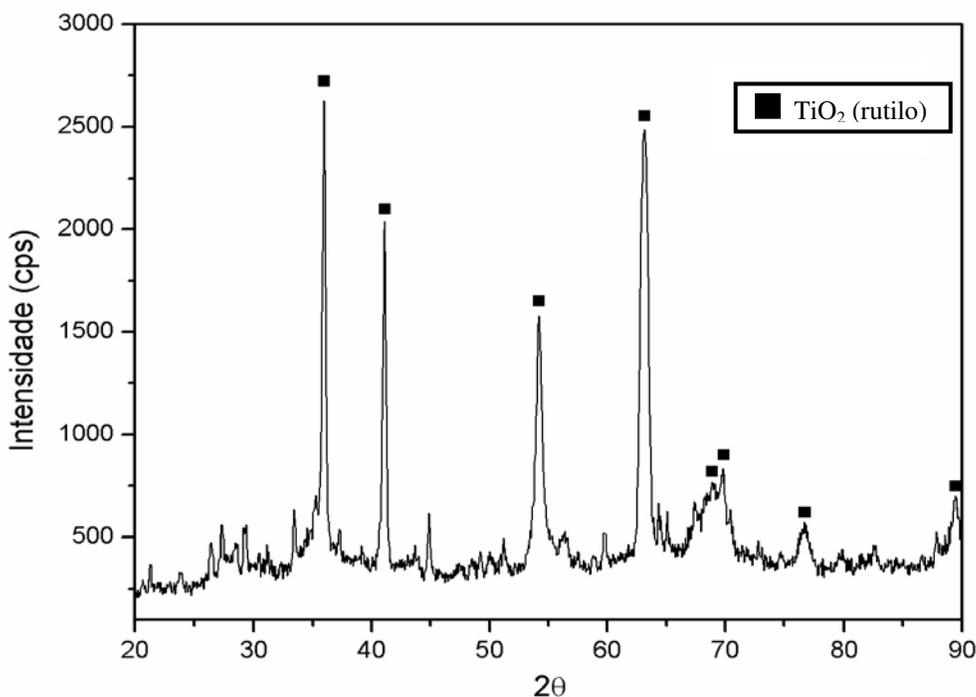


Figura 4.10 – Espectro de difração de raios X da camada de TiO₂ depositada na superfície da liga Ti-13Nb-13Zr com TT.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr com o depósito de TiO₂ com e sem tratamento térmico, foi utilizada a imagem de elétrons retroespalhados, também conhecida como imagem de composição, por apresentar um contraste definido pela composição química da amostra, o que evidencia a camada da titânia (TiO₂).

Na análise das imagens por MEV, pode-se observar que o espectro de uma imagem é a função que dá a fração de área ocupada por cada tonalidade. No caso de imagens de elétrons retroespalhados o tom é proporcional ao número atômico médio de cada ponto varrido pelo feixe de elétrons do microscópio, sendo que esta proporcionalidade depende das condições de preparação das amostras e de ajuste do microscópio eletrônico. O método de análise de imagens de elétrons retroespalhados consiste em levantar o espectro das imagens dos componentes individuais e ajustar uma combinação linear deste espectro da imagem que se deseja analisar. O espectro e a imagens estão representadas nas figuras dos itens **4.4.1** e **4.4.2**.

O espectro da imagem de cada componente serve como padrão para identificar e quantificar a sua presença na amostra do material que está sendo analisada. Portanto, esse espectro é mostrado a seguir para as amostras de $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$, sem e com tratamento térmico.

4.4.1 Liga Ti-13Nb-13Zr com a deposição de TiO_2 sem tratamento térmico

Na Figura 4.11 tem-se a imagem de elétrons retroespalhados da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$. Observa-se que no depósito (TiO_2) há existência de pontos claros e pontos escuros. Os pontos claros observados constituem-se de um aglomerado de elementos químicos presentes na amostra (impurezas); conforme mostra a Figura 4.12. Por outro lado, os pontos escuros presentes no revestimento (depósito) são buracos que foram ocasionados no lixamento quando da preparação da amostra, uma vez que o lixamento foi efetuado com lixa comum, onde deveria ser usada lixa de diamantes.

Na mesma figura (Figura 4.11), observa-se a presença de pontos escuros na interface depósito/substrato, através da análise de imagem de elétrons retroespalhados da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ realizada no MEV. Pode-se perceber a presença de picos de alumínio nessa composição da amostra (Figura 4.13). É provável que esse pico de alumínio seja proveniente do jateamento de alumina na camada de Ti-13Nb-13Zr para melhorar a rugosidade da liga, ou seja, para uma melhor adesão do pó de revestimento (TiO_2) por aspersão térmica a plasma.

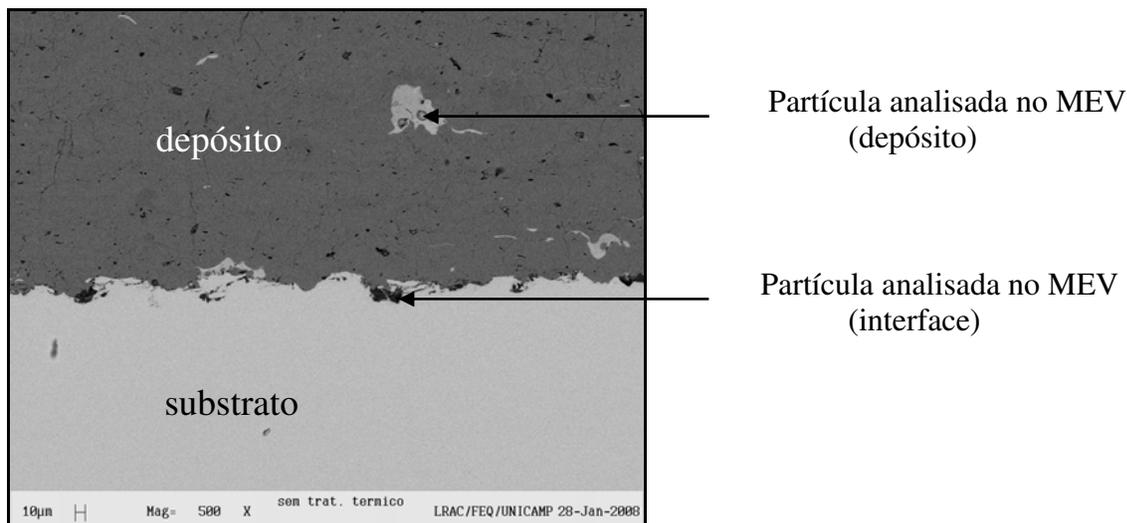


Figura 4.11 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ sem TT.

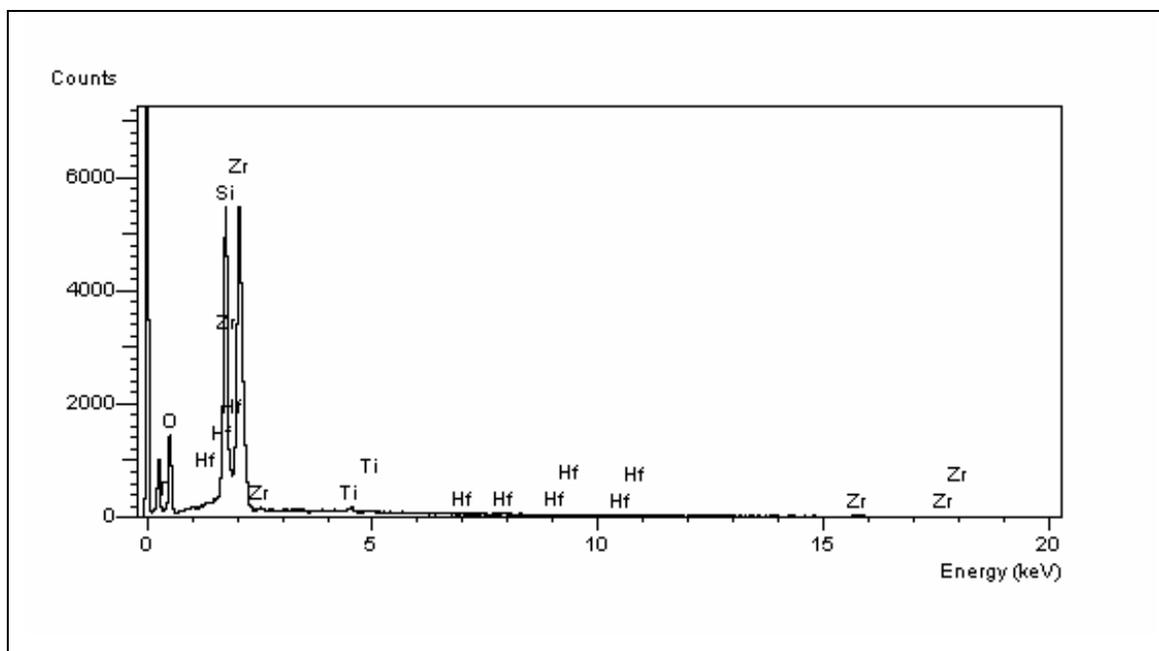


Figura 4.12 – Espectro do depósito de TiO_2 na liga por EDS.

Na Figura 4.12 pode-se observar picos de elementos como oxigênio e titânio que estão presentes no depósito de titânia, além da presença de outros elementos químicos tais como: háfnio, zircônio e silício o que já tinha sido constatado quando foi realizada a composição química do pó do revestimento por fluorescência de raios X.

Na Tabela 4.4 estão dispostos os elementos analisados no depósito (ponto claro) os quais aparecem em forma de picos no gráfico da Figura 4.12.

Tabela 4.4 – Composição química da partícula clara no depósito por EDS.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Si | 22,46 | 48,53 |
| Ti | 0,98 | 1,24 |
| Zr | 74,40 | 49,49 |
| Hf | 2,16 | 0,73 |

A Figura 4.13 apresenta o espectro da interface partícula/substrato (ponto escuro) por EDS destacada na Figura 4.11, onde se observa a presença de oxigênio e alumínio na amostra. A presença do alumínio nessa amostra foi ocasionado, devido ao jateamento de alumina (Al_2O_3) na liga Ti-13Nb-13Zr com a finalidade de obter uma melhor rugosidade na deposição do pó de revestimento (TiO_2) por aspersione térmica a plasma.

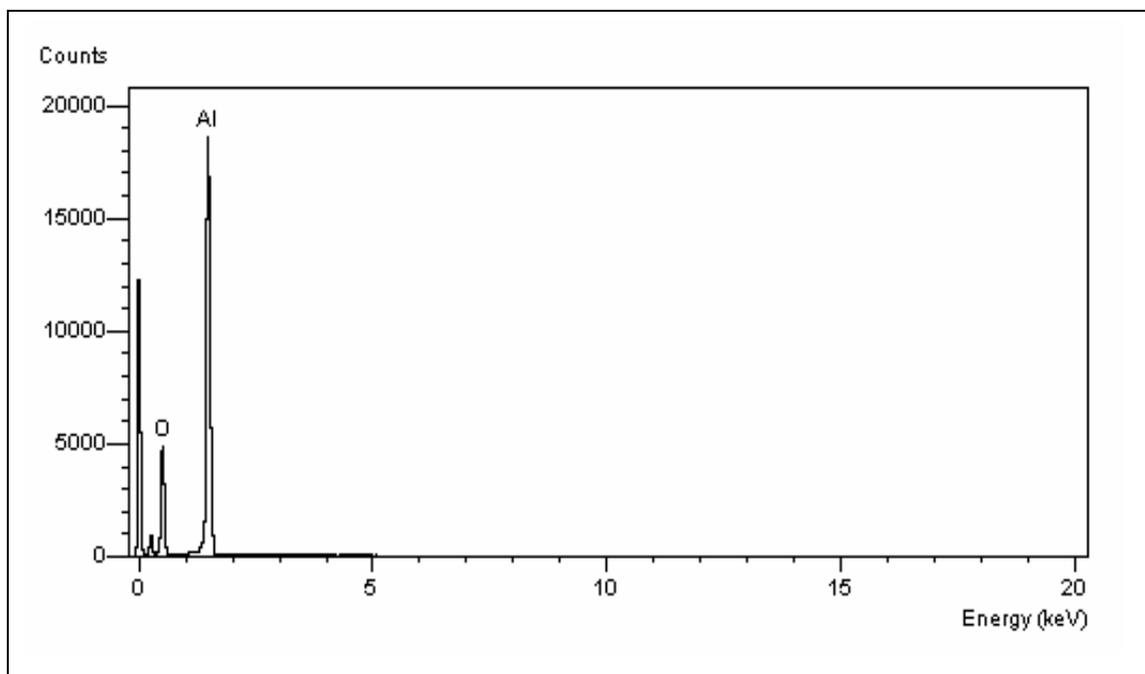


Figura 4.13 – Espectro da interface depósito/substrato por EDS.

Na Tabela 4.5 estão dispostos os elementos analisados na interface depósito/substrato (ponto escuro) os quais aparecem em forma de picos no gráfico da Figura 4.13.

Tabela 4.5 – Composição química da partícula escura na interface por EDS.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| O | 49,87 | 62,65 |
| Al | 50,13 | 37,35 |

Na Figura 4.14 as observações feitas com o uso do MEV confirmam os resultados obtidos no microscópio óptico. Pois, apresenta uma interface com ótimo preenchimento, o que favorece a qualidade da adesão. Nesta região existe porosidade, porém baixa. Logo, nesta micrografia é possível observar que a maioria das partículas de TiO_2 se fundiram totalmente durante o processo de aspersão térmica a plasma. Como a superfície inicialmente do substrato está rugosa devido ao jateamento com alumina, o espalhamento das partículas não é uniforme, isso irá se repetir em camadas posteriores, logo, os agregados parecem bastantes irregulares, acompanhando dessa forma mais ou menos a rugosidade inicial da superfície.

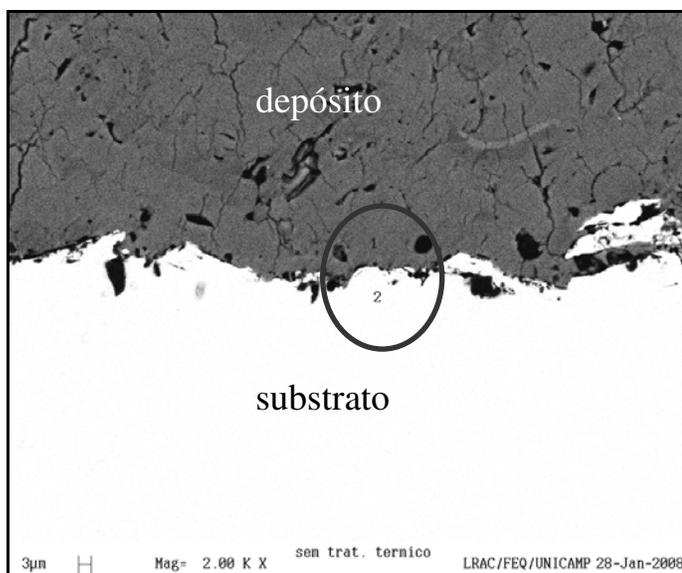


Figura 4.14 – Imagem de elétrons retroespalhados na interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ sem TT.

Na Figura 4.14, a análise da interface da amostra por MEV, foi realizada a partir de dois pontos fixados na mesma, onde se denominou de interface 1 (região próxima ao depósito) e interface 2 (região próxima ao substrato). Nesta figura (Figura 4.14) a imagem de elétrons retroespalhados da interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por MEV, mostra os pontos onde foram feitas as análises da composição por EDS (pontos destacados no círculo). Porém, os resultados são mostrados nas Figuras 4.15 e 4.16 e nas Tabelas 4.6 e 4.7.

O estudo da interface 1 está representada na Figura 4.15, onde aparecem picos característicos de titânio e oxigênio, logo na interface 1 temos a deposição do pó de revestimento (TiO_2).

No espectro da interface 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS (Figura 4.15), observa-se apenas picos característicos de titânio e oxigênio o que evidencia uma boa adesão do pó de revestimento (TiO_2) ao substrato, ou seja, à liga Ti-13Nb-13Zr .

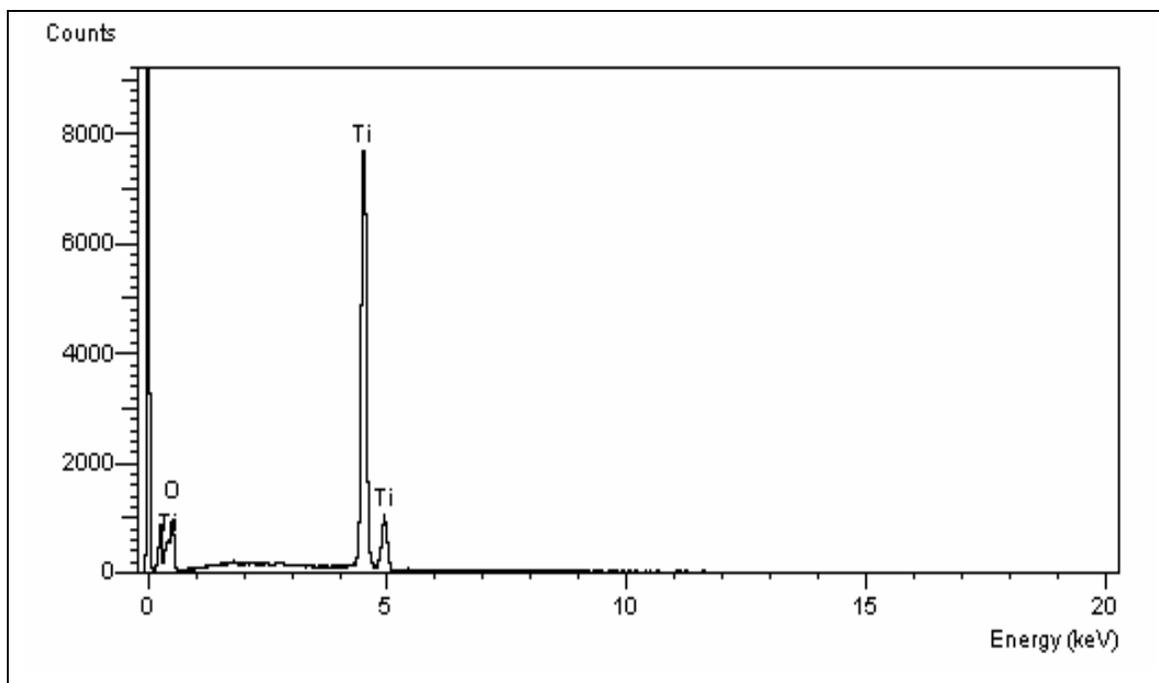


Figura 4.15 – Espectro da interface 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS.

A Tabela 4.6 apresenta a composição química da interface 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS, ou seja, a disposição dos elementos analisados na interface 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ (região próxima ao depósito). Os elementos aparecem em forma de picos no espectro da Figura 4.15, o que garante uma boa adesão do depósito de titânia (TiO_2) à liga Ti-13Nb-13Zr.

Tabela 4.6 – Composição química da interface 1 $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|--------------------|--------------------|----------------------|
| Ti | 58,77 | 32,25 |
| O | 41,23 | 67,75 |

O estudo da interface 2 está representada na Figura 4.16, onde aparecem picos característicos de titânio, zircônio e nióbio. Logo na interface 2 temos a liga Ti-13Nb-13Zr.

Com base nos dados obtidos na Tabela 4.6, constata-se uma pequena migração do titânio da cerâmica para o substrato, o que pode ser confirmado mais adiante com o tratamento térmico da amostra.

Na Figura 4.16, observa-se apenas picos característicos da liga Ti-13Nb-13Zr através do espectro da interface 2 TiO₂/Ti-13Nb-13Zr por EDS o que nos evidencia uma boa adesão do pó de revestimento (TiO₂) a liga em estudo Ti-13Nb-13Zr.

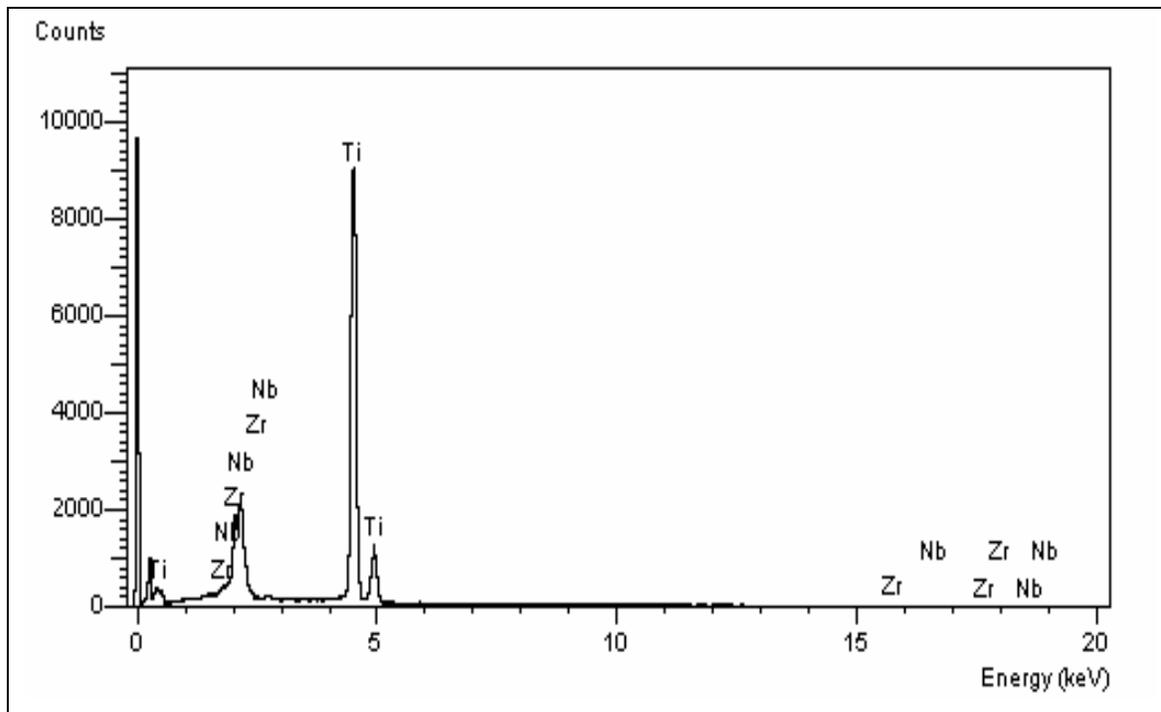


Figura 4.16 – Espectro da interface 2 TiO₂/Ti-13Nb-13Zr por EDS.

Na Tabela 4.7 estão descritos os elementos analisados na composição química da interface 2 TiO₂/ Ti-13Nb-13Zr por EDS (região próxima ao substrato) da Figura 4.14, os quais aparecem em forma de picos no gráfico da Figura 4.16, o que garante uma boa adesão do depósito de titânia à liga Ti-13Nb-13Zr.

Tabela 4.7 – Composição química da interface 2 TiO₂/Ti-13Nb-13Zr por EDS.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|--------------------|--------------------|----------------------|
| Ti | 73,30 | 84,06 |
| Zr | 13,55 | 8,16 |
| Nb | 13,16 | 7,78 |

De acordo com os dados obtidos a partir da tabela acima, verifica-se que houve o início de uma difusão dos elementos da liga Ti-13Nb-13Zr.

4.4.2 Liga Ti-13Nb-13Zr com a deposição de TiO₂ com tratamento térmico

Na Figura 4.17, tem-se a imagem de elétrons retroespalhados da amostra de TiO₂/Ti-13Nb-13Zr com o tratamento térmico, observa-se que no depósito de TiO₂ há existência de pontos claros e pontos escuros. Com a análise feita a partir da microscopia eletrônica por varredura pode-se afirmar que os pontos claros observados são um aglomerado de elementos químicos presentes na amostra, conforme mostra a Figura 4.18. Por outro lado, os pontos escuros presentes no revestimento (depósito) são buracos que foram ocasionados no lixamento quando da preparação da amostra.

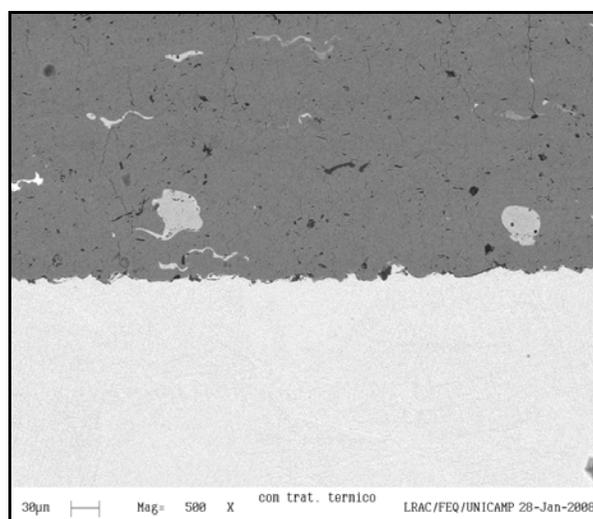


Figura 4.17 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra TiO₂/Ti-13Nb-13Zr com TT.

A Figura 4.18 a seguir apresenta o espectro da camada de deposição da liga Ti-13Nb-13Zr por EDS. A camada que foi revestida com titânia (TiO₂), apresenta além de titânio e oxigênio que são os elementos que compõem o pó do revestimento, outros materiais como o cálcio, o silício e o alumínio. Estes elementos químicos já tinham sido detectados na composição química por fluorescência de raios X (dados mostrados na Tabela 4.3) da amostra do pó de titânia; estes elementos; as impurezas presentes no pó de revestimento representam um percentual muito pequeno (1,98%) em sua composição, somados a outros elementos como zircônio, nióbio e háfnio, vistos no espectro da Figura 4.16.

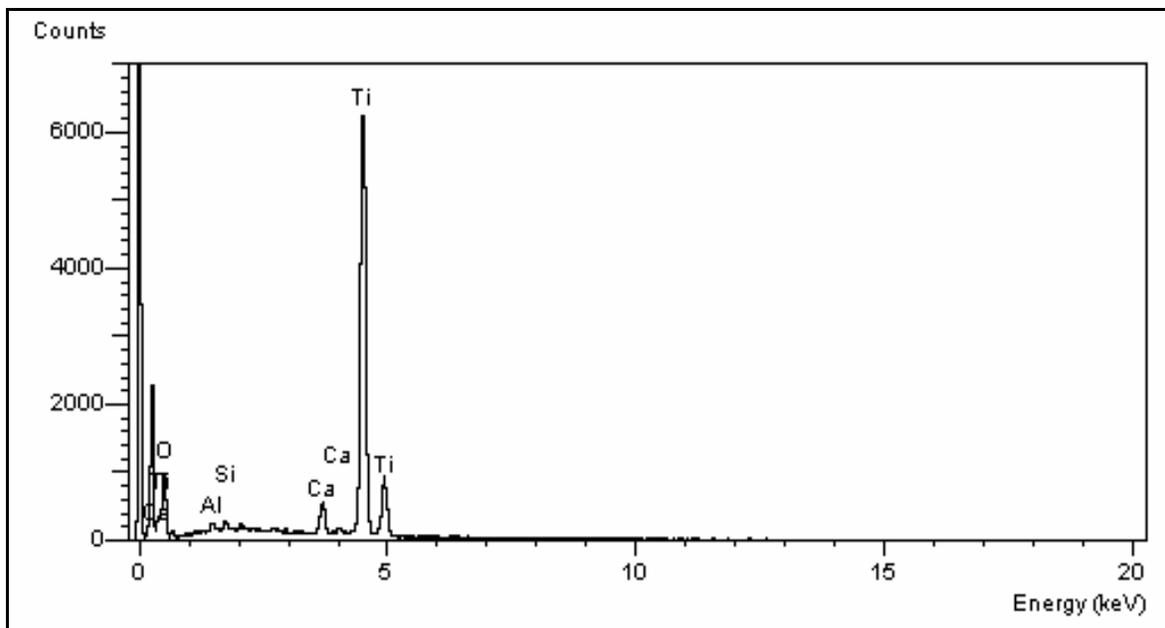


Figura 4.18 – Espectro do pó de revestimento na liga Ti-13Nb-13Zr por EDS.

Na Tabela 4.8 estão descritos os elementos analisados na composição química do pó de revestimento (TiO_2) na liga Ti-13Nb-13Zr por EDS os quais aparecem em forma de picos no gráfico da Figura 4.18.

Nesta mesma tabela, Tabela 4.8 tem-se como maiores valores na composição química do pó de revestimento (titânia), os elementos titânio e oxigênio o que já havia sido confirmado em análises anteriores MO e DRX.

Tabela 4.8 – Composição química do pó de revestimento na liga Ti-13Nb-13Zr por EDS.

| Composição Química | Composição Nominal | Composição Analisada |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Ti | 58,48 | 64,06 |
| O | 37,83 | 33,08 |
| Al | 0,64 | 0,64 |
| Si | 0,55 | 0,53 |
| Ca | 2,50 | 1,69 |

A Figura 4.19 apresenta uma análise feita através do MEV em quatro pontos distintos da amostra (pontos destacados no círculo). A imagem de elétrons retroespalhados foi realizada na interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ da amostra com tratamento térmico, sendo que esses pontos estão dispostos em forma de picos no espectro apresentados na Figura 4.19.

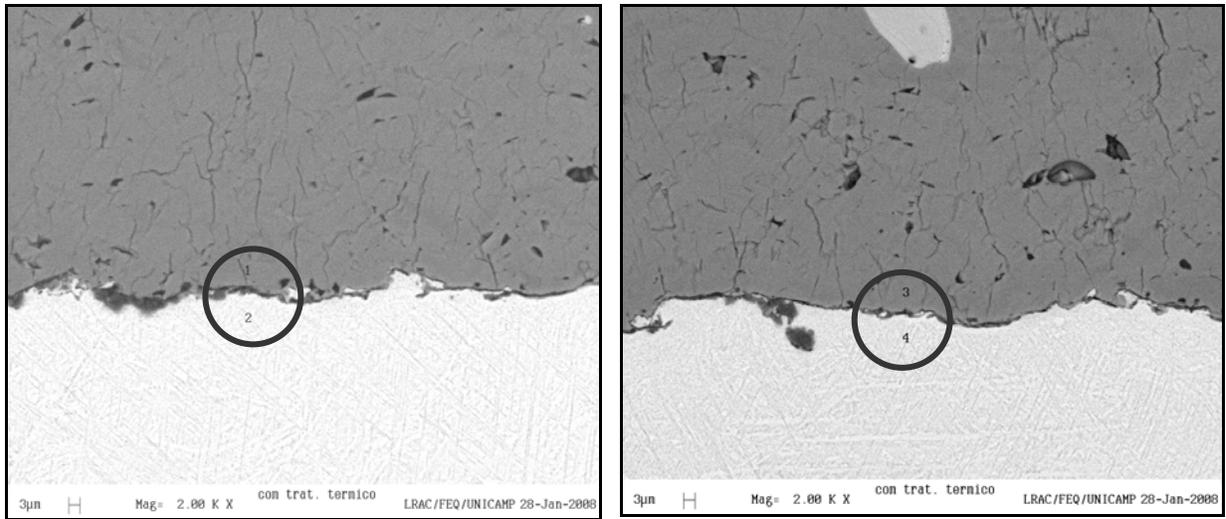


Figura 4.19 – Imagem de elétrons retroespalhados na interface TiO₂/Ti-13Nb-13Zr com TT.

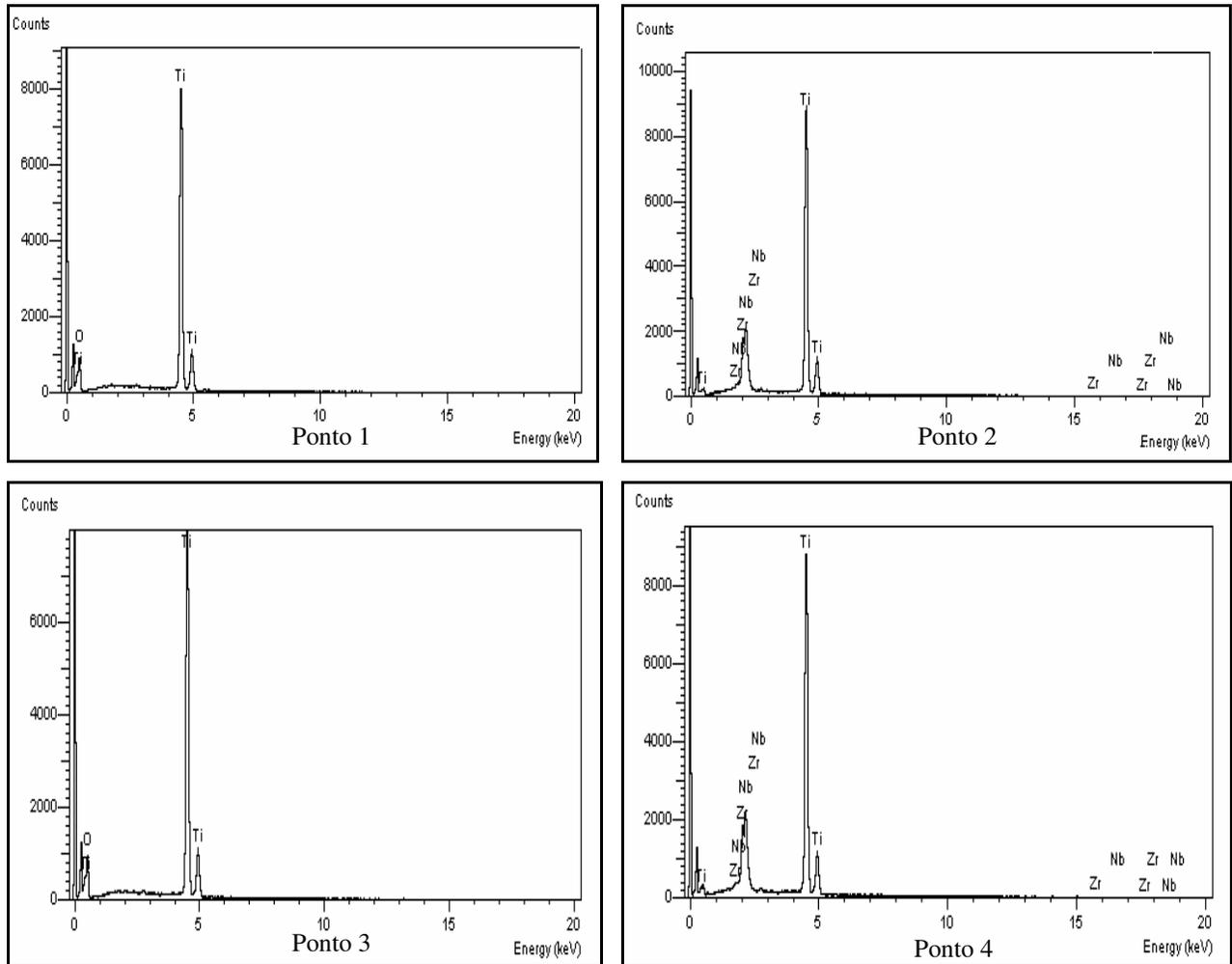


Figura 4.20 – Espectro por partes da interface TiO₂/Ti-13Nb-13Zr por EDS da amostra com TT.

A partir das observações realizadas no estudo da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com pó de titânia (TiO_2) e baseado no espectro por partes da interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS, verifica-se que a amostra com tratamento térmico apresentou em sua composição química por EDS apenas os elementos químicos oxigênio e titânio (ponto 1), região próxima ao depósito; titânio, nióbio e zircônio (ponto 2) região próxima ao substrato; titânio e oxigênio (ponto 3) região próxima ao depósito e, titânio, nióbio e zircônio (ponto 4) região próxima ao substrato.

A Tabela 4.9 apresenta a composição química dos elementos na interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS nos pontos analisados das amostras com tratamento térmico descrito na Figura 4.20.

Tabela 4.9 – Composição química dos elementos na interface $\text{TiO}_2/\text{Ti-13Nb-13Zr}$ por EDS

| Compo- sição Quími- ca | Composição Nominal | | | | Composição Analisada | | | | Composição Nominal | | Composição Analisada | |
|---------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|----------------------|-------|-------|-------|--------------------|-----------|----------------------|-----------|
| | Pontos | | | | Pontos | | | | Média | | Média | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | Depósito | Substrato | Depósito | Substrato |
| Ti | 61,75 | 73,35 | 60,88 | 72,72 | 64,97 | 84,10 | 65,79 | 83,67 | 61,32 | 73,04 | 65,38 | 83,89 |
| O | 38,25 | – | 39,12 | – | 35,03 | – | 34,21 | – | 38,69 | – | 34,62 | – |
| Nb | – | 13,35 | – | 13,92 | – | 7,89 | – | 8,25 | – | 13,64 | – | 8,07 |
| Zr | – | 13,20 | – | 13,36 | – | 8,01 | – | 8,07 | – | 13,28 | – | 8,04 |

Com base nas informações extraídas da tabela acima, pode-se constatar que após o tratamento térmico das amostras da liga Ti-13Nb-13Zr revestida com titânia (TiO_2), temos uma ligeira difusão de elementos do depósito (cerâmica) para o substrato (metal); isto nós garante que ocorreu uma ligeira difusão cerâmica/metal.

4.5 Ensaio de Riscamento

Na Figura 4.21 são apresentados os riscamentos nas amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico com carregamento progressivo e carga variando de 5 a 100N. Foi observado na área cinza o provável efeito da luz do microscópio óptico, portanto essas áreas não são caracterizadas como falhas adesivas ou coesivas. É possível também visualizar a existência de trincas coesivas ao longo do riscamento proveniente do estado de tração/compressão (tensões residuais), ao qual, estão submetidos os recobrimentos produzidos por aspersão térmica, porém, não são do tipo “crítico” ou “catastrófico”. Ao longo destes recobrimentos pode-se observar

praticamente que todo o filme foi esmagado pelo penetrador Rockwell; sem, no entanto mostrar falhas adesivas em grandes proporções. Os primeiros destacamentos foram acompanhados também de falhas coesivas (lascamento ou descamamento) nas regiões próximas ao colapso da camada, conforme ilustra a Figura 4.22.

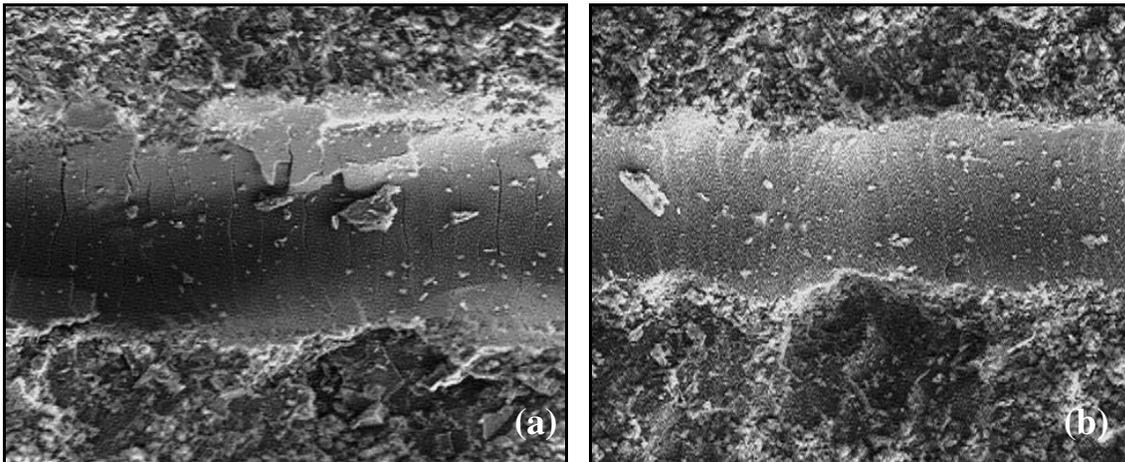


Figura 4.21 – Depósito do TiO_2 sobre o substrato de Ti-13Nb-13Zr (a) amostra sem TT, (b) amostra com TT.

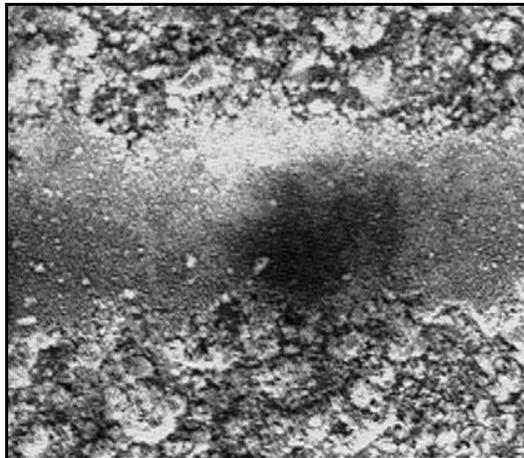


Figura 4.22 – Falha coesiva do TiO_2 sobre o substrato de Ti-13Nb-13Zr.

Pelo que foi observado, não houve falhas adesivas para ambas as amostras até carga 200 N com taxa de aplicação de carga de 10N/mm, tem-se que esta taxa é muito agressiva para os recobrimentos por aspensão térmica.

Na Figura 4.23, que apresenta as amostras com e sem tratamento térmico tem-se imagens dos testes no início do ensaio de riscamento onde a faixa central branca é o risco realizado pelo penetrador até limite de ensaio. Comparando com as regiões vizinhas percebe-se que a região riscada foi esmagada e aplainada, observa-se então, um alargamento da faixa central branca com pequenas trincas coesivas perpendiculares ao sentido do riscamento o que não é considerado um defeito tão grave em aplicações de desgaste. Na fase final do ensaio de riscamento o penetrador vai sendo aprofundado no recobrimento, esmagando-o contra o substrato deixando após sua passagem trincas coesivas perpendiculares ao sentido de riscamento.

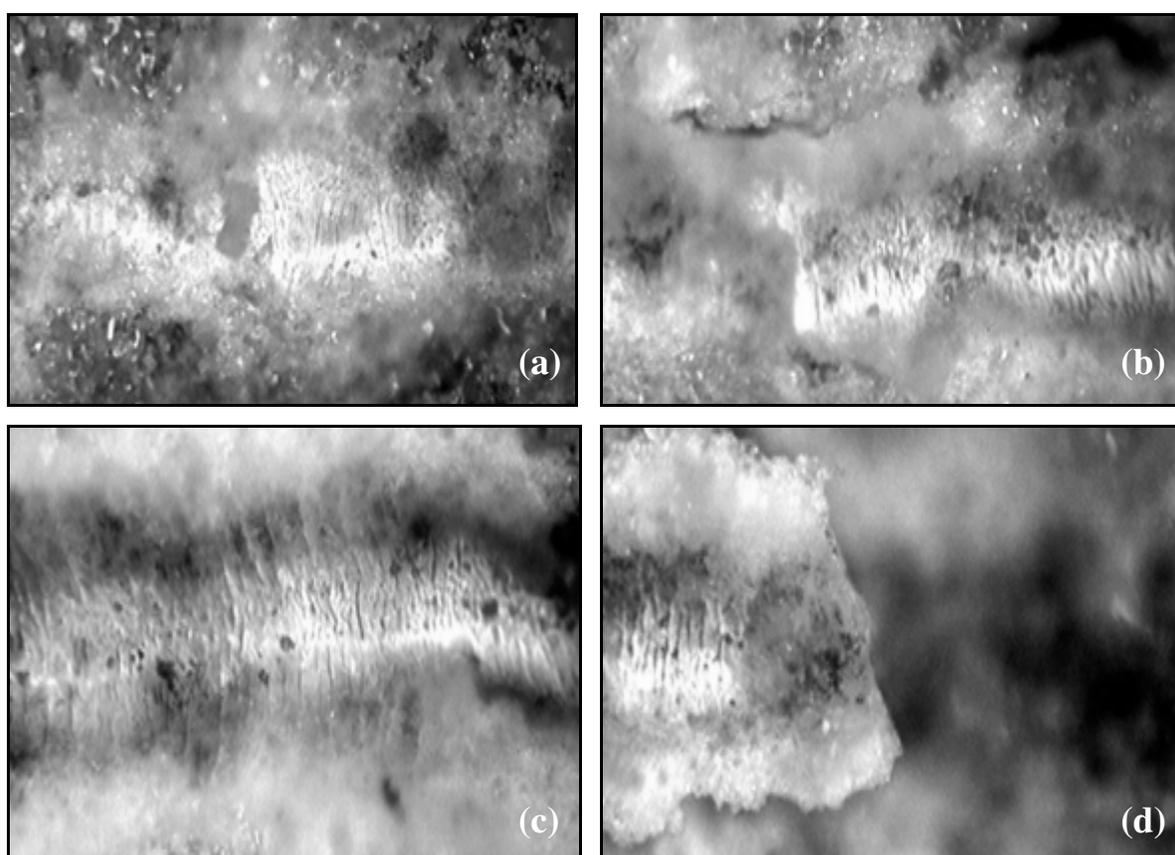


Figura 4.23 – Ensaio de riscamento (a) e (b) amostras sem TT, (c) e (d) amostra com TT.

Na Figura 4.23, observar-se que as amostras de TiO_2 que não sofreram tratamento térmico posterior ao recobrimento, Figuras 4.23(a) e 4.23(b) apresentaram valores de cargas críticas coesivas ligeiramente inferiores às amostras tratadas termicamente, Figuras 4.23(c) e 4.23(d), devido provavelmente ao alívio parcial de tensões térmicas residuais sobre o recobrimento.

Na Figura 4.24, como pode ser analisada pelo gráfico da amostra sem tratamento térmico, a carga crítica das falhas por destacamento (delaminação parcial) do recobrimento foi de 36 ± 4 N. Sendo que nesta condição a amostra sem tratamento térmico apresentou uma rugosidade relativamente maior o que dificultou a identificação do local da falha adesiva. No entanto, parece que o tratamento térmico tem influência sobre a carga crítica e sobre a topografia da amostra elevando um pouco os valores de carga crítica e diminuindo a rugosidade; na amostra com tratamento térmico (Figura 4.25), onde a carga crítica das falhas por destacamento (delaminação parcial) do recobrimento foi de 42 ± 3 N; sendo provavelmente este efeito resultante da cristalização das fases amorfas o que provocou uma das forças coesivas e adesivas (formação de ligações químicas de primeiro ordem e redução das tensões térmicas residuais da deposição) nas lamelas do recobrimento.

Entretanto, uma análise estatística indique que estas amostras com $40 \mu\text{m}$ de espessura não tiveram alterações significativas nos valores da carga crítica, tanto para as amostras s/ TT ou c/ TT, ou seja, o comportamento elástico das amostras com espessuras são similares para ambas às amostras.

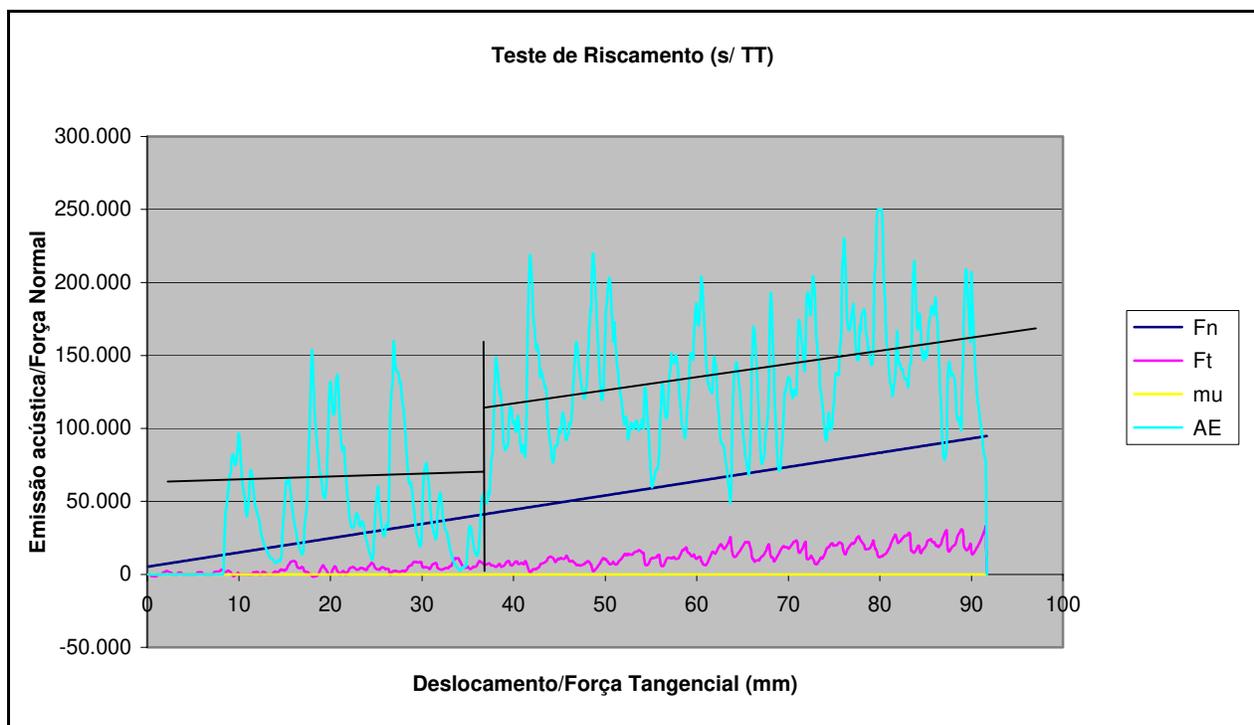


Figura 4.24 – Curvas obtidas no teste de riscamento da amostra sem tratamento térmico.

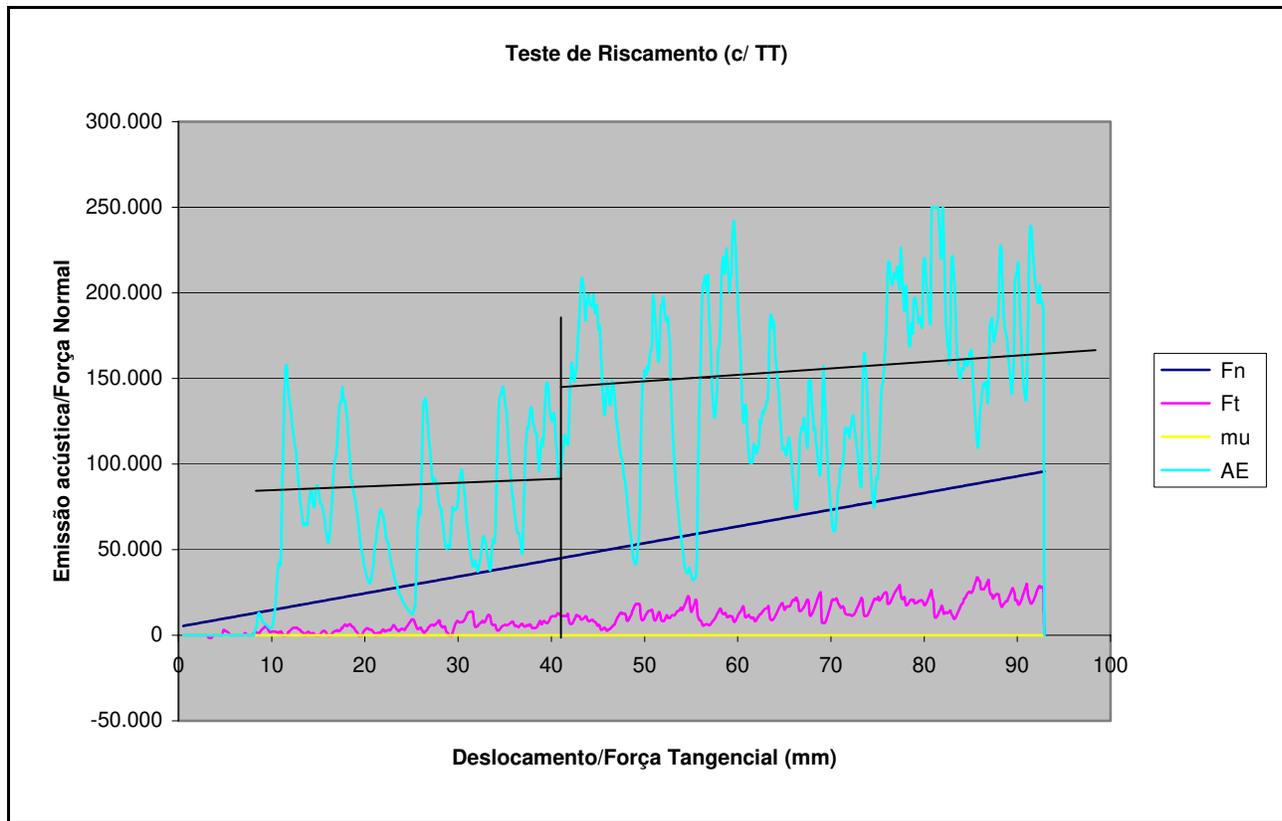


Figura 4.25 – Curvas obtidas no teste de rascamento da amostra com tratamento térmico.

Legenda: Fn = Força normal

Ft = Força tangencial

mu = Coeficiente de atrito

AE = Emissão acústica

Observação: Esta legenda é válida para análise das Figuras 4.24 e 4.25.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

5.1 Conclusões

A análise teórica desenvolvida nesta linha de pesquisa e os resultados experimentais obtidos e analisados permitem que sejam consideradas as seguintes conclusões:

1. A microestrutura da liga Ti-13Nb-13Zr apresentou-se homogênea constando de placas de fase α e martensita dispersa em matriz de fase β .
2. Na análise por difração de raios X observou-se apenas picos de fase α e fase β na liga Ti-13Nb-13Zr, não sendo revelados picos de outros materiais.
3. As análises por composição química por fluorescência de raios X da liga Ti-13Nb-13Zr permitiu revelar que a composição analisada encontra-se dentro dos parâmetros da composição normal, embora tenha aparecido um percentual de 0,20% de ferro, silício, enxofre e alumínio (impurezas).
4. A análise por composição química por fluorescência de raios X do pó do revestimento permitiu revelar que a camada do revestimento, constituída de titânio e oxigênio e, embora a composição analisada foi encontrada outros elementos tais como: zircônio, nióbio, ferro, cromo, silício, alumino, cálcio e háfnio; porém estes elementos juntos totalizam 1,8% (de impurezas) da composição analisada estando assim dentro dos limites aceitáveis.

5. Comparando os difratogramas do pó de TiO_2 antes da deposição e dos revestimentos com e sem tratamento térmico, observou-se que houve a perda da cristalinidade da cerâmica após os processos de aquecimento e resfriamento inerentes ao processo de deposição por aspersão térmica a plasma.
6. O tratamento térmico não modificou a estrutura cristalina da camada depositada.
7. Foram obtidos revestimentos com relativamente baixa porosidade, baixo nível de partículas não fundidas e com boa adesão na interface da camada revestida sobre o substrato, observado por microscopia óptica e microscopia eletrônica por varredura.
8. As trincas presentes nas amostras (em pequena quantidade) observadas pela microscopia óptica e pela microscopia eletrônica por varredura, são decorrentes muitas vezes dos revestimentos por aspersão térmica o que não são consideradas um defeito tão grave em aplicações de desgaste, ou seja, não são trincas paralelas à interface.
9. O ensaio de resistência ao risco para avaliação da adesão de revestimentos finos (da ordem de $40 \pm 1 \mu\text{m}$) mostrou-se ser um ensaio reprodutível e uma excelente ferramenta para obter-se conhecimento do comportamento da adesão depósito/substrato, ou seja, adesão da camada de materiais cerâmicos sobre substratos metálicos.
10. Nos ensaios de riscamento após tratamento térmico efetuado a vácuo nas amostras revestidas (temperatura: $800 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão: 10^{-5} Torr, tempo: 2 horas) mostrou-se uma tendência a melhorar a adesão, com relação às amostras sem tratamento térmico; porém o tempo não foi suficiente para que se verificasse a difusão de elementos da cobertura para o interior da liga.

5.2 Sugestões para Próximos Trabalhos

São sugeridas as seguintes linhas de pesquisa para o prosseguimento deste trabalho:

1. Fazer ensaios de adesão através do ensaio de flexão 4 (quatro) pontos.
2. Comparar os resultados experimentais de ensaios de adesão dessa liga (fundida) revestida com TiO_2 (dióxido de titânio) com a mesma liga revestida com HA (hidroxiapatita).
3. Fazer ensaios “in vitro” com amostras da liga Ti-13Nb-13Zr revestidas com TiO_2 (dióxido de titânio).

4. Fazer ensaios “in vivo” com amostras da liga Ti-13Nb-13Zr revestidas com TiO₂ (dióxido de titânio).
5. Aumentar o tempo de duração do tratamento térmico do revestimento para estudar a adesão, ou seja, se haverá migração de elementos do depósito para o substrato.
6. Avaliar quais as condições de ensaio de resistência ao risco que poderiam influenciar, e em que grau, os resultados experimentais.

Referências

- ALENCAR, Anselmo C. *Estudo das modificações na superfície do Ti cp titânio comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V usados como biomateriais utilizando-se deposição por plasma spray*. Araraquara – SP: Instituto de Química, UNESP, 71 p., Tese (Doutorado), 2001.
- AWS. American Welding Society, Inc. *Thermal spraying. Practice, Theory, and Applications*. 1985.
- BADAWY, W. A.; FELSKÉ, A.; PLIETH, W. J. *Electrochemical and photo electrochemical behavior of passivated Ti and Nb electrodes in nitric acid solutions*. *Electrochimica Acta*, 34, nº 12, p. 1711-1715, 1989.
- BENTO, Carlos A. S. *Estudo da interface Ti-6Al-4V / TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura*. São Carlos – SP: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, USP, 83 p., Dissertação (Mestrado), 2000.
- CAI, Z.; SHAFER, T.; WATANABE, I.; NUNN, M. E.; OKABE, T. *Electrochemical characterization of cast titanium alloys*. *Biomaterials*, p. 213-218, 2003.
- CALLISTER JR, William D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5ª edição, Rio de Janeiro, editora LTC, 2002.
- COUTINHO, T. A., *Metalografia de não-ferrosos: análise e prática*. São Paulo: editora Edgard Blücher, 1980.
- Dicionário Médico Ilustrado de Dorland, 28ª edição, WB Saunders, 1994.
- Encyclopaedia Britannica. *This article incorporates text from*. 11ª edição, 2007.
- FERREIRA, A. B. H. *Novo Dicionário Aurélio*. 3ª edição, Curitiba – PR, editora Positivo, 2004.

- FERREIRA, Marcelo J. *Utilização de alumina depositada por aspersão térmica em ultra-alto vácuo*. Campinas – SP: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 65 p., Dissertação (Mestrado), 2003.
- GARCIA, A.; SPIN, J. A.; SANTOS, C. A. *Ensaaios dos materiais*. Rio de Janeiro: livros Técnicos e Científicos, 247 p., 1999.
- GODOY, Cristina, SOUZA, Elias A., BRANCO, J. R. T., LIMA, M. M. *Influência de tratamentos térmicos no nível de tensões residuais em recobrimentos processados por aspersão térmica*. Jornadas SAM 2000 – IV Colóquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, agosto de 2000, 831-838. Minas Gerais. Disponível em: www.materiales-am.org.ar/sitio/biblioteca/neuquen/trabajos/1003. Acesso em 03 jul. 2007.
- GODOY, Cristina; SOUZA, Elias A.; SILVA, Evandro M. P. *Tensões residuais em conjugados processados por aspersão térmica e tratados termicamente*. Belo Horizonte – MG, Revista Matéria. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos10066/index.html>. Acesso em 03 jul. 2007.
- JCPDS. *International Center For Diffraction Data*. CD – Room.
- KAEFER, Ligia F. *Análise do comportamento eletroquímico de revestimentos de carbetos de tungstênio cimentados obtidos por aspersão térmica*. Curitiba – SC: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (FIPE), UFPR, 190 p., Dissertação (Mestrado), 2004.
- KELLY, E. J.; BOCKRIS, J. O. M. *Electrochemical behavior of titanium*. In: Modern Aspects of Electrochemistry. New York, Plenum Press, p. 14, cap. 5, 1982.
- KNIGHT, R.; SMITH, R. W. *HVOF sprayed 80/20 NiCr coatings: Process influence Trends*. Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition. Orlando, Flórida, EUA. 1992.
- KREPSKI, R. P. *Thermal spray coating applications in the chemical process Industries*. Georgetown: MTI Publication Nº 42, 1993.

- KURODA, D.; NIINOMI, M.; MORINAGA, M.; KATO, Y.; YASHIRO, T. *Design and mechanical properties of new β titanium alloys for implant materials*. Materials Science and Engineering A, 243, p. 244-249, 1998.
- LIMA, Carlos C.; TREVISAN, Roseana da E. *Aspersão térmica: Fundamentos e aplicações*. 1ª edição, São Paulo – SP, editora Artliber Ltda, 2002.
- LIMA, Carmo R. P. *Caracterização de coberturas depositadas por aspersão térmica a plasma*. Campinas – SP: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 143 p., Tese (Doutorado), 2001.
- LIMA, Petronio M. *Caracterização de revestimentos de hidroxiapatita depositadas por aspersão térmica a plasma sobre a liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação em implantes dentários*. Campinas – SP: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 151 p., Tese (Doutorado), 2004.
- LIMA, Petronio L.; ALVES, Heleno R.; HENRIQUES, Vinicius A. R.; ZAVAGLIA, Cecília A. C. *Revestimentos de hidroxiapatita (HA) depositados por aspersão térmica sobre a liga Ti-13Nb-13Zr: influência do ensaio de risco*. 4º Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais – COLAQB, Caxambu – MG, 2006.
- LOHRENGEL, M. M. *Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals*. Electroch. Acta, 39, N° 8/9, 1265-1270, 1994.
- LUALDI, G.; MINEN, D. *Uso Del titânio in sistemi avanzati applicati alla chirurgia ortopedica e traumatológica*. editora Sperri Sperimentazione e Ricerca s.p.a., 1990.
- LUTZ, E. K. *Plasma ceramics*. Powder Metall. Int. 25(3):131-37, 1993.
- MALIK, F. *A study of passive films on valve metal*. Thin Solid Films, p. 345-348, 1991.
- MARANHO, O. *Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente*. São Paulo – SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica, 188 p., Tese (Doutorado), 2006.
- MARQUES, Paulo V. *Aspersão térmica*. Revista Infosolda, p. 1-16, 2005.

- MARQUES, Paulo V.; MODENESI, Paulo J. *Introdução aos processos de soldagem: Soldagem I*. Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte. 2006.
- METEJKA, D.; BENKO, B. *Plasma spraying of metallic and ceramic materials*, John Wiley & Sons Ltda, p. 91– 96, 1998.
- MITTAL, K. L. *Adhesion measurement of films and coatings: a commentary*, VSP, p. 1-13, 1995.
- NIINOMI, M. *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. Materials Science and Engineering A. vol. 3, p. 231-236, 1998.
- OLIVEIRA, Nilson T. C. *Estudos eletroquímicos das ligas biocompatíveis Ti – 50Zr (at.%) e Ti – 13Nb – 13Zr (m/m)*. São Carlos – SP: Departamento de Química, UFSCAR, 138 p., Tese (Doutorado), 2004.
- OHLWEILER, O. A. *Química Inorgânica*. vol. 2, editora Edgard Blucher, São Paulo, 1971.
- OHLWEILER, O. A. *Química Orgânica*. vol. 3, editora Edgard Blucher, São Paulo, 1973.
- PAREDES, R. S. C. *Aspersão Térmica*. Apostila (Curso de Especialização em Engenharia de Materiais Metálicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.
- PORTER, D. A.; EASTERLIN, K. E. *Phase transformation in metals and alloys*. Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1981.
- QUAGLIANO, J. V. *Química*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1985.
- RIUS, D. R. *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti 6Al 4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1999. Dissertação (Mestrado).
- SALOT, R.; LEFEBVRE-JOUD, F.; BAROUVX, B. *Electrochemical behavior of thin anodic oxide films on zircaloy-4*. Journal of Electrochemical Society, 143. N° 12, p.3902-3909, 1996.

- SCHNEIDER, Sandra G. *Obtenção e caracterização da liga Ti-13Nb-13Zr para aplicação como biomaterial*. São Paulo – SP: Instituição de Pesquisa Energéticas e Nucleares. 141 p. Tese (Doutorado), 2001.
- SCHNEIDER, Sérgio; SCHNEIDER, Sandra G.; MARTINS, Vanessa B.; SILVA, Helena M.; MOURA NETO, Carlos. *Avaliação das propriedades mecânicas de ligas de titânio β laminadas a frio*. 60º Congresso da ABM – Internacional, Belo Horizonte – MG, jul 2005.
- SOBOLEV, V. V. *The formation of coating shrinkage porosity in the process of thermal spraying*. Journal of materials processing technology, vol. 58, p. 227-232, 1996.
- SONG, Y.; XU, D. S.; Li, D.; WU, W. T.; GUO, Z. X. *Theoretical study of the effect of alloying elements on strength and modulus of β -type bio-titanium*. Materials Science Engineering A, v. 260, p. 269-274, 1999.
- THORPE, M. L. *Thermal Spray*. Advanced Materials & Processes, p. 50-61, 1993
- VALERETO, Ivone C. L. *Caracterização de implantes dentais da liga Ti-6Al-17Nb revestidos por hidroxiapatita pela técnica plasma-spray*. São Paulo – SP: Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 129 p., Tese (Doutorado), 1998.
- ZAAT, J. H. *A quarter of a century of plasma spraying*. Annual Reviews Materials Science, vol. 13, p. 9 – 42, 2000.

Anexo 1

Tabela Periódica

Para melhor entendimento e esclarecimento de alguns elementos químicos que aparecem no decorrer deste trabalho, está a disposição para consulta dos leitores e/ou pesquisadores a Tabela Periódica dos Elementos Químicos, reproduzida do site www.quimicos.cjb.net .

Tabela Periódica dos Elementos Químicos

QuiPROCURA

www.quimicos.cjb.net

| | | | | | | |
|---|----|---|---|----|-------|------------|
| 1 | 1A | 1 | H | ±1 | 1,008 | Hidrogênio |
|---|----|---|---|----|-------|------------|

2 2A

| | | | | | | |
|---|----|---|----|---|-------|---------|
| 3 | Li | 4 | Be | 2 | 24,31 | Berílio |
|---|----|---|----|---|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|-------|-------|
| 11 | Na | 12 | Mg | 2 | 22,99 | Sódio |
|----|----|----|----|---|-------|-------|

| | | | | | | |
|----|---|----|----|---|-------|----------|
| 19 | K | 20 | Ca | 2 | 39,10 | Potássio |
|----|---|----|----|---|-------|----------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|-------|---------|
| 37 | Rb | 38 | Sr | 2 | 85,47 | Rubídio |
|----|----|----|----|---|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|--------|-------|
| 55 | Cs | 56 | Ba | 2 | 132,91 | Césio |
|----|----|----|----|---|--------|-------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|---------|---------|
| 87 | Fr | 88 | Ra | 2 | 223,02* | Frâncio |
|----|----|----|----|---|---------|---------|

| | | | | | | |
|---|---|---|---|-----|-------|---------|
| 5 | B | 6 | C | 2,4 | 12,01 | Carbono |
|---|---|---|---|-----|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|-------|----------|
| 13 | Al | 14 | Si | 2,4 | 26,98 | Alumínio |
|----|----|----|----|-----|-------|----------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|-------|-------|
| 31 | Ga | 32 | Ge | 2,4 | 69,72 | Gálio |
|----|----|----|----|-----|-------|-------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|--------|-------|
| 49 | In | 50 | Sn | 2,4 | 114,82 | Índio |
|----|----|----|----|-----|--------|-------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|--------|-------|
| 81 | Tl | 82 | Pb | 2,4 | 204,38 | Tálio |
|----|----|----|----|-----|--------|-------|

| | | | | | | |
|-----|----|-----|-----|----|----|-----------|
| 101 | Mt | 102 | Uun | ## | ## | Meitnerio |
|-----|----|-----|-----|----|----|-----------|

| | | | | | | |
|---|---|---|---|------|-------|------------|
| 7 | N | 8 | O | -1,2 | 14,01 | Nitrogênio |
|---|---|---|---|------|-------|------------|

| | | | | | | |
|----|---|----|---|-----|-------|---------|
| 15 | P | 16 | S | 2,4 | 30,97 | Fósforo |
|----|---|----|---|-----|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|-------|---------|
| 33 | As | 34 | Se | 2,4 | 74,92 | Ársênio |
|----|----|----|----|-----|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-------|--------|-----------|
| 51 | Sb | 52 | Te | 2,4,6 | 121,75 | Antimônio |
|----|----|----|----|-------|--------|-----------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-----|--------|---------|
| 83 | Bi | 84 | Po | 2,4 | 208,98 | Bismuto |
|----|----|----|----|-----|--------|---------|

| | | | | | | |
|-----|----|-----|-----|----|----|---------|
| 113 | Nh | 114 | Uut | ## | ## | Nihônio |
|-----|----|-----|-----|----|----|---------|

| | | | | | | |
|----|---|----|----|-----|-------|---------|
| 23 | V | 24 | Cr | 2,3 | 50,94 | Vanádio |
|----|---|----|----|-----|-------|---------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|-------|-------|--------|
| 41 | Nb | 42 | Mo | 2,3,4 | 92,91 | Nióbio |
|----|----|----|----|-------|-------|--------|

| | | | | | | |
|----|----|----|---|-------|--------|---------|
| 73 | Ta | 74 | W | 2,3,4 | 183,85 | Tântalo |
|----|----|----|---|-------|--------|---------|

| | | | | | | |
|-----|----|-----|----|----|----|---------|
| 105 | Bi | 106 | Rf | ## | ## | Jolótio |
|-----|----|-----|----|----|----|---------|

| | | | | | | |
|-----|----|-----|----|----|----|--------|
| 108 | Hn | 109 | Mt | ## | ## | Háhnio |
|-----|----|-----|----|----|----|--------|

| | | | | | | |
|-----|-----|----|----|----|----|-----------|
| 110 | Uun | ## | ## | ## | ## | Meitnerio |
|-----|-----|----|----|----|----|-----------|

| | | | | | | |
|---|---|----|----|----|-------|-------|
| 9 | F | 10 | Ne | -1 | 19,00 | Fluor |
|---|---|----|----|----|-------|-------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|---|-------|-------|
| 17 | Cl | 18 | Ar | 7 | 35,45 | Cloro |
|----|----|----|----|---|-------|-------|

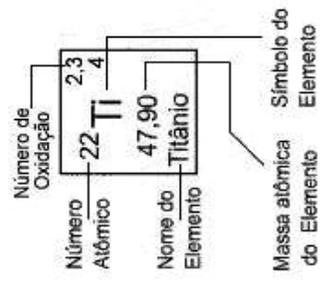
| | | | | | | |
|----|----|----|----|------|-------|-------|
| 35 | Br | 36 | Kr | ±1,5 | 79,90 | Bromo |
|----|----|----|----|------|-------|-------|

| | | | | | | |
|----|---|----|----|------|--------|------|
| 53 | I | 54 | Xe | ±1,5 | 126,90 | Iodo |
|----|---|----|----|------|--------|------|

| | | | | | | |
|----|----|----|----|------|--------|--------|
| 85 | At | 86 | Rn | ±1,5 | 209,99 | Astato |
|----|----|----|----|------|--------|--------|

| | | | | | | |
|-----|----|-----|----|----|----|----------|
| 115 | Mt | 116 | Uu | ## | ## | Moscóvio |
|-----|----|-----|----|----|----|----------|

- Rutherfórdio
- Un-un-Nilium
- Praseodímio
* - massa molar do isótopo mais estável



| | | | | | | |
|-----|----|-----|----|-------|---------|------------|
| 57 | La | 58 | Ce | 3,4 | 138,91 | Lantânio |
| 89 | Ac | 90 | Th | 4 | 232,04 | Actínio |
| 60 | Nd | 61 | Pm | 3 | 144,24 | Neodímio |
| 62 | Sm | 63 | Eu | 2,3 | 151,97 | Európio |
| 64 | Gd | 65 | Tb | 3,4 | 158,93 | Térbio |
| 66 | Dy | 67 | Ho | 3 | 164,93 | Hólmio |
| 68 | Er | 69 | Tm | 2,3 | 168,93 | Túlio |
| 70 | Yb | 71 | Lu | 2,3 | 173,04 | Lutécio |
| 92 | U | 93 | Np | 3,4,5 | 238,05* | Urânio |
| 94 | Pu | 95 | Am | 3,4,5 | 243,06* | Plutônio |
| 96 | Cm | 97 | Bk | 3,4 | 247,07* | Berkelio |
| 98 | Cf | 99 | Es | 3 | 252,08* | Einsteinio |
| 100 | Fm | 101 | Md | 2,3 | 258,10* | Mendelevio |
| 102 | No | 103 | Lr | 2,3 | 260,11* | Laurêncio |

Massa atômica do Elemento
Símbolo do Elemento

cinza: elementos artificiais
preto: elementos líquidos à temperatura ambiente
vermelho: elementos gasosos à temperatura ambiente
feito por Miguel