



**LISIANE ROCHA AZEVEDO DE CARVALHO**

# **Gradiente de rigidez na superfície de peças de Ti através da obtenção de ligas Ti-Nb por laser.**

43/2014

**CAMPINAS  
2014**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**LISIANE ROCHA AZEVEDO DE CARVALHO**

# **Gradiente de rigidez na superfície de peças de Ti através da obtenção de ligas Ti-Nb por laser.**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Fogagnolo

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA LISIANE  
ROCHA AZEVEDO DE CARVALHO E  
ORIENTADA PELO PROF. DR. JOÃO  
BATISTA FOGAGNOLO.



ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS  
2014**

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

C253g Carvalho, Lisiane Rocha Azevedo de, 1985-  
Gradiente de rigidez na superfície de peças de Ti através da obtenção de ligas Ti-Nb por laser / Lisiane Rocha Azevedo de Carvalho. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: João Batista Fogagnolo.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Titânio. 2. Tratamentos superficiais. 3. Lasers. 4. Ligas de titânio. I. Fogagnolo, João Batista, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Stiffness gradient Ti parts obtained by laser surface alloying with Nb.

**Palavras-chave em inglês:**

Titanium

Surface treatments

Lasers

Titanium alloys

**Área de concentração:** Materiais e Processos de Fabricação

**Titulação:** Mestra em Engenharia Mecânica

**Banca examinadora:**

João Batista Fogagnolo [Orientador]

Rubens Caram Junior

Milton Sergio Fernandes Lima

**Data de defesa:** 27-02-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Mecânica

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO**

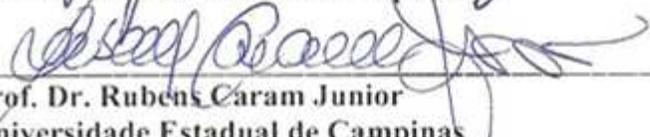
**Gradiente de rigidez na superfície de peças de  
Ti através da obtenção de ligas Ti-Nb por laser.**

Autora: Lisiane Rocha Azevedo de Carvalho

Orientador: João Batista Fogagnolo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Batista Fogagnolo, Presidente  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rubens Caram Junior  
Universidade Estadual de Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Milton S. F. Lima  
Instituto de Estudos Avançados

Campinas, 27 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho à minha doce filha Helena, por seu imenso amor, por ser minha amiga e por eu sempre poder contar com sua compreensão. Ao meu querido marido Eduardo, sem seu apoio e incentivo eu jamais acreditaria em mim como você acredita.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me mostrar oportunidades e colocar pessoas especiais no meu caminho.

À minha família, pelo apoio e paciência durante o decorrer deste trabalho. Sem vocês ao meu lado nada disso se tornaria real.

Ao meu orientador prof. Dr. João Batista Fogagnolo, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, por dividir seu conhecimento, ensinar que sabedoria e humildade podem andar juntas e por me incentivar, sempre com amizade e atenção.

Aos professores da faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp, em especial ao prof. Dr. Rubens Caram, pela utilização do laboratório de pesquisa, sempre se dispondo a ajudar e transmitir seu conhecimento.

Ao professor Milton S. F. Lima, do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) de São José dos Campos, pela utilização do equipamento de laser, por ser sempre gentil e atencioso.

Ao professor Hipólito Carvajal, por seu auxílio e amizade.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica, Claudenete, Eduardo, João e todos os outros que se mostraram sempre dispostos.

Aos colegas de trabalho, que se tornaram amigos, pelo convívio, atenção e ajuda durante as etapas desse trabalho, tornando os momentos dentro da Universidade mais agradáveis. Um sincero obrigado à Alessandra, Denis, Camilo, Paulo, Márcia, Fernando, Leonardo, Jéssica, Vitor, Éder, Rodrigo, Mariana, Adilson, Edwin e Nathália.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”*

*(Arthur Schopenhauer)*

## Resumo

Titânio e suas ligas são amplamente utilizados como biomateriais devido a propriedades como alta resistência específica, alta resistência à corrosão e baixo módulo de elasticidade. As ligas de titânio apresentam diferentes estruturas cristalinas, as quais possuem diferentes módulos de elasticidade. Esta característica permite que o módulo de elasticidade seja manipulado através do controle da composição química da peça, o que por sua vez possibilita a fabricação de peças com gradientes de rigidez, abrindo-se um amplo campo de pesquisa e novas aplicações. Este trabalho utiliza a técnica de modificação superficial por laser e adição de nióbio com o objetivo de obter peças de titânio com revestimentos constituídos por fases com menores módulos de elasticidade, ou seja, peças com revestimentos menos rígidos que o substrato. Inicialmente foram caracterizados cordões isolados obtidos com diferentes densidades de energia do feixe de laser, através da variação da potência, do diâmetro e da velocidade de varredura do feixe de laser. Nos cordões isolados, observou-se que a potência do feixe de laser é o parâmetro de maior influência e que densidades de energia intermediárias possibilitaram obter cordões com zonas fundidas com dimensões e formato adequados para a posterior etapa de obtenção de recobrimento contínuo por sobreposição de cordões. As composições dos cordões isolados, apesar de apresentar heterogeneidade, permitiram a estabilização da fase  $\beta$ . No entanto, uma fração significativa dos cordões apresentou também a fase  $\alpha$  com microestrutura dendrítica, indicando que essa fase foi resultado da solidificação, o que pode ter ocorrido pela contaminação por oxigênio, que é um forte estabilizador dessa fase. Dessa forma, mesmo com a formação da fase  $\beta$ , não se observou uma redução do módulo de elasticidade. Em todos os casos, a dureza apresentou um significativo aumento, também devido a forte contaminação por oxigênio. A formação de revestimentos contínuos foi obtida através da sobreposição de 50% da largura dos cordões. Os revestimentos contínuos assim obtidos apresentaram segregação de soluto, com fase  $\beta$  estabilizada nas regiões com maiores teores de nióbio e agulhas de martensita nas regiões com menores teores de nióbio. A contaminação por oxigênio foi reduzida em comparação com os cordões isolados. Os revestimentos contínuos apresentaram aumento de dureza e diminuição do módulo de elasticidade, conforme o objetivo proposto.

## Abstract

Titanium and its alloys are commonly used as biomaterials due to their properties as high specific strength, high corrosion resistance and low elastic modulus. Titanium alloys show different crystalline structures, which have different elastic modulus. This characteristic allows the manipulation of the elastic modulus through chemical composition control, which allows the manufacture of pieces with stiffness gradients, spreading a large research field and new applications. This work uses the laser surface alloying technique with addition of niobium powder to obtain titanium pieces with coatings composed by phases with lower elastic modulus, in other words, pieces with coatings less stiff than the substrate. Firstly, isolated tracks obtained by different beam laser energy densities, by varying laser beam power, diameter and scan speed were characterized. In this case, the laser beam power was the most important parameter and the intermediary energy densities allowed to obtain tracks with melted zones with dimensions and shape suitable to obtain a continuous coating by overlapping tracks. The isolated tracks compositions, despite their chemical heterogeneities, showed the stabilization of the  $\beta$  phase. However, a significant fraction of tracks showed also  $\alpha$  phase with dendritic microstructure, indicating that this phase was the result of solidification, which may have occurred due to oxygen contamination, which is a strong  $\alpha$  stabilizer element. Thus, despite the stabilization of the  $\beta$  phase, a reduction in elastic modulus was not observed. In all the cases the hardness showed a significant increase, also because of the high contamination by oxygen. The continuous coating formation was obtained by overlapping 50% of the tracks width. The continuous coatings obtained showed solution segregation, with  $\beta$  phase stabilized in the regions with higher niobium content and needle-like traces of martensite in the regions with less niobium content. The oxygen contamination was reduced in comparison with isolated tracks. The continuous coatings showed high hardness with a decrease of the elastic modulus, in accordance with the proposed objective.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1:	Etapas do processo Kroll para obtenção de titânio metálico (NORGATE, 2007).	06
Figura 2.2:	Representação das estruturas cristalinas hexagonal compacta (HC) (a) e cúbica de corpo centrado (CCC) (b).	09
Figura 2.3:	Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio, representando o efeito de elementos neutros (a), $\alpha$ -estabilizadores (b), $\beta$ -estabilizadores isomorfos (c) e $\beta$ -estabilizadores eutetóides (d) (LEYENS, 2003).	10
Figura 2.4:	Diagrama de fase esquemático pseudo-binário de uma liga de Ti com elemento do tipo $\beta$ -estabilizador.	14
Figura 2.5:	Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996).	17
Figura 2.6:	Efeito da adição de Nb no módulo de elasticidade para ligas Ti-Nb resfriadas em água a partir do campo $\beta$ (ALEIXO, 2008).	19
Figura 2.7:	Classificação dos lasers industriais quanto ao meio ativo (ION, 2005).	22
Figura 2.8:	Exemplos de aplicações no processamento de materiais por laser.	24
Figura 2.9:	Representação esquemática da técnica de formação de ligas na superfície com laser e adição de pós (RODRIGUES, 2013).	26
Figura 3.1:	Placa de $Ti_{CP}$ recoberta com pó de Nb.	31
Figura 3.2:	Diagrama da estação de processamento de materiais com laser a fibra (GOIA, 2010).	32
Figura 3.3:	Placa de $Ti_{CP}$ posicionada sobre a mesa CNC na estação de trabalho.	32
Figura 3.4:	Esquema de sobreposição de cordões para a obtenção de revestimento sobre $Ti_{CP}$ (GUAN, 2013).	35
Figura 3.5:	Revestimentos formados sobre placa de $Ti_{CP}$ , através da sobreposição de cordões.	35
Figura 3.6:	Microscópio óptico Olympus BX60M.	37
Figura 3.7:	Microscópio Eletrônico de Varredura EVO-MA15, marca Zeiss.	38

Figura 3.8:	Difratômetro de raios-X modelo X'Pert Powder fabricado pela Panalytical (a), detalhe interno do equipamento (b).	39
Figura 3.9:	Equipamento de nanoindentação instrumentada da marca CSM Instruments, modelo TTX-NHT.	42
Figura 3.10:	Representação do indentador Berkovich.	43
Figura 3.11:	Curva Carga x Deslocamento ou Força x Profundidade referente à um ciclo de carregamento-descarregamento mostrando a aplicação da carga de teste (a), a retenção na força máxima (b), a primeira parte do descarregamento (c), a permanência em 10% da força máxima (d), o descarregamento final (e) e a linha tangente à curva de descarregamento (f).	44
Figura 3.12:	Esquema do processo de descarregamento mostrando parâmetros que caracterizam a geometria de contato.	44
Figura 3.13:	Matriz de indentações produzidas nas sessões transversais das amostras de cordões isolados.	47
Figura 4.1:	Microestruturas obtidas por MO da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de cordões isolados, com densidade de energia (DE) de 12,2 (a), 16,3 (b), 24,4 (c), 36,6 (d), 48,8 (e), 65 (f), 73,2 (g) e 97,6 J/mm <sup>2</sup> (h).	50
Figura 4.2:	Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de cordões isolados, com DE de 12,2 (a), 16,3 (b), 24,4 (c), 36,6 (d), 48,8 (e), 65 (f), 73,2 (g) e 97,6 J/mm <sup>2</sup> (h).	52
Figura 4.3:	Alterações dimensionais da ZF e ZTA provocadas por diferentes aplicações de DE no tratamento de cordões isolados e as potências do laser utilizadas em cada amostra.	54
Figura 4.4:	Teores de nióbio dissolvido na ZF, apresentados em valores mínimos e máximos para cada amostra em função da DE e a correlação com a largura da ZF.	60
Figura 4.5:	Microscopia eletrônica de varredura dos cordões isolados obtidos com DE de 12,2 J/mm <sup>2</sup> (a e b) e com DE de 16,3 J/mm <sup>2</sup> (c e d).	62

Figura 4.6:	Difratograma de raios-X revelando fases presentes na ZF dos cordões 1 e 2.	63
Figura 4.7:	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 3, tratada com DE de 24,4 J/mm <sup>2</sup> , revelando microestruturas da região superior (a) e da região central (b, c e d).	65
Figura 4.8:	Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-O (SEEBER, 2010).	66
Figura 4.9:	Difratograma de raios-X revelando fases presentes na ZF do cordão 3.	68
Figura 4.10:	Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4, tratada com DE de 36,6 J/mm <sup>2</sup> , revelando a ZF (a), a região superior da amostra com dendritas colunares (b) e estrutura de fase $\alpha$ com menor (c) e maior (d) aumento.	69
Figura 4.11:	Difratograma de raios-X revelando fases presentes na ZF do cordão 4.	69
Figura 4.12:	Microscopia eletrônica de varredura dos cordões 5 (a), 6 (b), 7 (c) 8 (d), mostrando a presença de dendritas dispersas em uma única fase nas ZFs.	70
Figura 4.13:	Difratogramas de raios-X revelando fases presentes nas ZFs dos cordões 5, 6, 7 e 8.	71
Figura 4.14:	Microscopia ótica de amostras tratadas com laser revelando a formação de revestimento contínuo nas amostras tratadas com DE de 24,4 J/mm <sup>2</sup> (a), 36,6 J/mm <sup>2</sup> (b), 48,8 J/mm <sup>2</sup> (c) e 65,0 J/mm <sup>2</sup> (d).	76
Figura 4.15:	Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de revestimento, com DE de 24,4 J/mm <sup>2</sup> (a), 36,6 J/mm <sup>2</sup> (b), 48,8 J/mm <sup>2</sup> (c) e 65,0 J/mm <sup>2</sup> (d).	77
Figura 4.16:	Profundidades das amostras de 3 a 6, na obtenção de cordões isolados e revestimentos em função da DE.	79
Figura 4.17:	Microestruturas de solidificação da amostra 3R, mostrando estruturas colunares e poros (a), segregação de elemento (Ti) (b), agulhas presentes em regiões de segregação de elementos (c) e dendritas provenientes de contaminação por oxigênio (d).	82

- Figura 4.18: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal da amostra 4R 83 submetida a tratamento por laser na obtenção de revestimentos, revelando a presença de estruturas colunares na ZF (a), a segregação de elementos (b), presença de agulhas martensíticas na ZF (c) e a estrutura de Widmanstätten na interface ZF/ZTA (d).
- Figura 4.19: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal da amostra 5R 84 submetida a tratamento por laser na obtenção de revestimentos, revelando a presença de estruturas colunares na ZF (a), a segregação de elementos e contornos de grãos (b) e agulhas de martensita dispersas na ZF.
- Figura 4.20: Micrografias da amostra 6R, revelando a direção de estruturas colunares 85 na ZF (a e b), segregação entre braços dendríticos (c) e agulhas de martensita dispersas na ZF (d).
- Figura 4.21: Difrátogramas de raios-X dos revestimentos 3R, 4R, 5R e 6R. 86
- Figura 4.22: Comparação entre o comportamento do módulo de elasticidade dos 88 cordões isolados selecionados e revestimentos contínuos em função do aumento da DE
- Figura 4.23: Comparação do comportamento da dureza Vickers dos cordões isolados 91 selecionados e revestimentos, mostrando a influência da DE e da potência aplicada em cada amostra.

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1:	Módulo de elasticidade de algumas ligas de Ti (NIINOMI, 1998).	03
Tabela 2.1:	Minerais de titânio e suas composições químicas (ZHANG, 2011).	06
Tabela 2.2:	Principais valores de Reservas e Produção de Ti no mundo (DNPM).	07
Tabela 2.3:	Propriedades do titânio (LEYENS, 2003).	09
Tabela 2.4:	Composição das principais ligas de Ti <sub>CP</sub> (ASTM F67-2006).	11
Tabela 2.5:	Algumas propriedades do nióbio.	16
Tabela 3.1:	Elementos utilizados na obtenção de ligas superficiais, seus graus de pureza e procedência.	30
Tabela 3.2:	Parâmetros de laser utilizados no tratamento superficial.	33
Tabela 3.3:	Parâmetros utilizados na obtenção de revestimento sobre Ti <sub>CP</sub> .	34
Tabela 4.1:	Medidas de área, profundidade e largura das zonas fundidas (ZF) e profundidade das zonas termicamente afetadas (ZTA), com a variação da densidade de energia (DE).	53
Tabela 4.2:	Pares de amostras nos quais variaram apenas a potência, com os valores de velocidade de varredura (V <sub>v</sub> ) e diâmetro do feixe (D <sub>f</sub> ) utilizados e a conseqüente variação da área da ZF através da variação da DE.	55
Tabela 4.3:	Pares de amostras nos quais variaram apenas a velocidade de varredura (V <sub>v</sub> ), com os valores de potência (P) e diâmetro do feixe (D <sub>f</sub> ) utilizados e a conseqüente variação da área da ZF através da variação da DE.	57
Tabela 4.4:	Pares de amostras nos quais variaram apenas o diâmetro do feixe (D <sub>f</sub> ), com os valores de potência (P) e velocidade de varredura (V <sub>v</sub> ) utilizados e a conseqüente variação da área da ZF através da variação da DE.	58
Tabela 4.5:	Teores de nióbio dissolvido na ZF para as diferentes DE, apresentados em valores máximos e mínimos.	60

Tabela 4.6:	Módulo de elasticidade da ZF e ZTA dos cordões isolados selecionados.	73
Tabela 4.7:	Dureza da ZF e da ZTA dos cordões isolados selecionados.	74
Tabela 4.8:	Profundidades das Zonas Fundidas dos revestimentos obtidos por laser.	78
Tabela 4.9:	Composição química dos revestimentos formados sobre o Ti <sub>CP</sub> .	80
Tabela 4.10:	Módulos de elasticidade das ZFs e ZTAs dos revestimentos obtidos por laser, representados em média e desvio-padrão.	87
Tabela 4.11:	Dureza da ZF e ZTA referente às amostras tratadas com laser na obtenção de revestimentos.	90

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### Letras latinas

<b>Ti<sub>CP</sub></b>	Titânio comercialmente puro
<b>Nb</b>	Nióbio
<b>HC</b>	Estrutura cristalina hexagonal compacta
<b>CCC</b>	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

### Letras gregas

$\alpha$	Fase do tipo hexagonal compacta
$\beta$	Fase do tipo cúbica de corpo centrado
$\omega$	Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal
$\theta$	Ângulo de incidência dos raios-X

### Abreviações

<b>MO</b>	Microscopia óptica
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>HV</b>	Dureza Vickers
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>E</b>	Módulo de elasticidade
<b>ZTA</b>	Zona termicamente afetada
<b>ZF</b>	Zona Fundida
<b>MB</b>	Metal base
<b>DE</b>	Densidade de energia

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	01
1.1 Objetivos	04
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	05
2.1 Breve histórico do titânio	05
2.2 Principais aplicações do titânio	07
2.3 Propriedades e metalurgia física do titânio	08
2.4 O sistema titânio-nióbio	15
2.5 Tratamentos superficiais	19
2.6 Laser em tratamentos superficiais	21
2.7 Obtenção de ligas superficiais com laser e aplicação de pós	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	29
3.1 Preparo das amostras	29
3.2 Obtenção de cordões isolados	30
3.3 Obtenção de revestimento contínuo	33
3.4 Caracterização das amostras	36
3.4.1 Microscopia óptica	36
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura, EDS e WDS	37
3.4.3 Difração de raios-X	38
3.4.4 Nanoindentação instrumentada	41
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	48
4.1 Caracterização dos cordões isolados	48
4.1.1 Microscopia óptica	48
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	51
4.1.2.1 Alterações dimensionais dos cordões isolados	53

4.1.2.2	Composição química dos cordões isolados	59
4.1.2.3	Microestrutura de solidificação	61
4.2	Propriedades mecânicas dos cordões isolados	72
4.2.1	Módulo de elasticidade	72
4.2.2	Dureza	73
4.3	Caracterização dos revestimentos contínuos	75
4.3.1	Microscopia óptica	75
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura	76
4.3.2.1	Alterações dimensionais dos revestimentos	77
4.3.2.2	Composição química dos revestimentos	79
4.3.2.3	Microestrutura de solidificação	81
4.4	Propriedades mecânicas dos revestimentos	87
4.4.1	Módulo de elasticidade	87
4.4.2	Dureza	89
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>		92
5.1	Conclusões	92
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	93
<b>Referências</b>		95

# 1 INTRODUÇÃO

A necessidade do desenvolvimento de novos materiais para aplicação em próteses ortopédicas, próteses dentárias e outros dispositivos de implantes tem impulsionado pesquisas no campo dos biomateriais. Acidentes de trânsito que provocam fraturas graves e a perda de membros, doenças degenerativas e câncer são algumas das causas dessa necessidade (LONG, 1998). Em 2012 o Ministério da Saúde registrou 179.000 feridos hospitalizados por acidentes de trânsito (VIAS SEGURAS).

Os biomateriais são uma classe de materiais desenvolvidos com a finalidade de substituir partes do corpo humano e são definidos como qualquer material, natural ou sintético, que pode ser usado completa ou parcialmente como parte de um sistema e que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo. Dessa forma, encontram aplicação em diversas áreas, como na odontologia, ortopedia, cardiologia, oftalmologia e otorrinolaringologia e podem ser constituídos por diferentes materiais, como o metal, a cerâmica, o polímero ou os compósitos (GRAVINA, 2010).

Portanto, para ser utilizado como biomaterial, um material deve possuir algumas propriedades específicas como a biocompatibilidade, que é definida como a não toxicidade desse material no organismo; a biofuncionalidade, definida como a capacidade do material de desempenhar suas funções com as propriedades mecânicas adequadas; a resistência à corrosão; a bioadesão, relacionada à porosidade do material que permite que células ósseas migrem por elas e fiquem aderidas; e propriedades mecânicas adequadas (CREMASCO, 2008).

Os biomateriais têm registros da sua aplicação que remontam ao antigo Egito, Império Romano e Idade Média (NIEMEYER, 2008). Em 1775, ocorreu a primeira fixação de ossos fraturados utilizando fios de ferro e em 1951, placas e parafusos cirúrgicos feitos a partir do titânio comercialmente puro ( $Ti_{cp}$ ) foram utilizados por Jergesen e Leventhal, uma vez que apresentava boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão (LAING, 1979).

Recentemente, diversos tipos de ligas metálicas vêm sendo estudadas com o objetivo de se encontrar um material que satisfaça as exigências para aplicação no campo dos biomateriais, tais como alta resistência mecânica, baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e ao desgaste, biocompatibilidade e osteointegração (GUO, 2012).

O titânio (Ti) e suas ligas são materiais que vêm sendo amplamente empregados na produção de biomateriais, tanto ortopédicos como dentários, como hastes de fixação, parafusos e placas cirúrgicas. Essa aplicação se faz devido ao seu baixo peso específico, o que o torna um material leve e à sua biocompatibilidade, devido à formação de uma camada de óxido passivo aderido na superfície do material, que reduz sua taxa de corrosão e não provoca infecções (HON, 2003), (NIINOMI, 1998).

O Ti é um metal que apresenta polimorfismo, ou seja, sua estrutura cristalina se altera com o aumento da temperatura, se transformando de estrutura cristalina hexagonal compacta (HC), em temperatura ambiente para estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) em temperaturas superiores a 882,5°C. Dependendo dos elementos de liga adicionados, as ligas de Ti apresentam diferentes fases, classificadas como fases do tipo alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e  $\alpha+\beta$ , sendo as ligas do tipo  $\beta$  um dos grupos mais versáteis de matérias quanto à sua microestrutura e propriedades mecânicas (JHA, 2010), (CREMASCO, 2008).

Uma liga de Ti amplamente empregada é a liga Ti-6Al-4V, entretanto, a toxicidade do Al e do V, fez com que novas ligas fossem estudadas, buscando a substituição desses elementos por elementos  $\beta$ -estabilizadores que não fossem tóxicos, como o nióbio (Nb), tântalo (Ta) e o zircônio (Zr) (ORÉFICE, 2006).

Ligas de Nb, em particular, foram investigadas na década de 1980 e estudos recentes demonstraram o potencial desse elemento como um material de implante devido à sua biocompatibilidade, além de ductilidade e resistência à corrosão - correspondente a uma camada passiva de óxido que protege contra a corrosão em ambientes agressivos - e módulo de elasticidade, o qual é desejável para evitar situações de efeitos de blindagem de tensão (RUBITSCHK, 2012). Ainda, ligas de Ti do tipo  $\beta$  apresentam menor módulo de elasticidade

em comparação às ligas do tipo  $\alpha$  e  $\alpha+\beta$ , utilizadas como biomaterial, porém ainda com valores elevados em relação ao do osso humano, cujo módulo de elasticidade está entre 17 e 28 GPa, conforme exibido na Tabela 1.1 (NIINOMI, 1998).

Tabela 1.1: Módulo de elasticidade de algumas ligas de Ti (Niinomi, 1998).

Ligas	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tipo de liga
Ti <sub>cp</sub> grau 2	102,7	$\alpha$
Ti-6Al-4V (recozida)	110-114	$\alpha+\beta$
Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd (recozida e envelhecida)	89	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb	114	$\alpha+\beta$
Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr,	55	$\beta$
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (envelhecida)	80	$\beta$
Ti-13Nb-13Zr (envelhecida)	79-84	$\beta$

Ainda no caso de biomateriais, uma vez que a interação entre a superfície do material e o ambiente corporal é um fator importante, o tratamento superficial por laser de uma peça de Ti com adição de Nb, para alterações microestruturais e mecânicas do componente, pode ser mais barato que a substituição total, por exemplo, da liga Ti-6Al-4V pela liga Ti-Nb, uma vez que ligas Ti-Nb são mais caras para produzir (FALLAH, 2010).

Dentre os métodos de modificação superficial encontram-se as técnicas de refusão superficial por laser (*Laser Surface Remelting*), a formação de ligas na superfície por laser (*Laser Surface Alloying*), a formação de ligas na superfície com adição de um gás por laser (*Laser Gas Surface Alloying*), a formação de revestimentos (*Laser Cladding*) e a formação de ligas na superfície por laser com a adição de pós (*Laser Powder Surface Alloying*) (SUDARSHAN, 1989).

Assim, a combinação das excelentes propriedades mecânicas do Ti com as modificações microestruturais e redução do módulo de elasticidade, causadas pela adição de Nb por laser,

torna-se uma opção para o desenvolvimento de ligas com gradientes de rigidez superficial e melhor biocompatibilidade.

## **1.1 OBJETIVOS**

O objetivo principal deste trabalho é a obtenção de placas de Ti com gradientes de rigidez na superfície. Para tanto, serão aplicados revestimentos utilizando-se a técnica de obtenção de ligas na superfície com laser e adição de pós de Nb.

Para que seja alcançado o objetivo principal deste trabalho, serão estudados os principais parâmetros de processamento, visando a obtenção de um revestimento de ligas base Ti com teores de Nb em torno a 35%, suficientes para a estabilização da fase  $\beta$ , cujo módulo de elasticidade é menor que o da fase  $\alpha$ .

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Breve histórico do titânio

O Ti é um elemento metálico de transição que está presente na crosta terrestre em grande concentração e é o quarto metal mais abundante depois do alumínio, ferro e magnésio. Foi assim chamado em homenagem aos titãs, filhos de Urano e Gaia na mitologia grega e é conhecido há mais de 200 anos (LEYENS, 2003).

O Ti foi descoberto por Willian Gregor, reverendo, mineralogista e químico, na Inglaterra, em 1791 a partir do mineral ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e em 1795 o mesmo elemento identificado por Gregor foi também encontrado por Martin Heinrich Klaproth, químico berlinês, no mineral rutilo (LÜTJERING, 2010), (LEYENS, 2003).

O processo Hunter, desenvolvido em 1887 por Matthew Albert Hunter (Nova York), foi o pioneiro para a obtenção de Ti metálico e constituía na redução de tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) em um banho de sódio fundido. Em 1932, Wilhelm Justin Kroll, de Luxemburgo, produziu Ti utilizando, dessa vez, cálcio como agente redutor do  $\text{TiCl}_4$  e em 1940, substituiu o cálcio por magnésio, processo mais barato para produção comercial que foi denominado de Processo Kroll, cujo fluxograma é representado na Figura 2.1 (LEYENS, 2003), (ZHANG, 2011). Nesse processo o rutilo (natural ou sintético) é clorado para produzir  $\text{TiCl}_4$ , que é, então, reduzido com magnésio em uma atmosfera de gás inerte. O Ti resultante é chamado de “esponja de titânio”, por causa de seus poros e aparência esponjosa. Este é o processo dominante para a produção de Ti até hoje em dia (LÜTJERING, 2010), (NORGATE, 2007).

As fontes minerais de onde se obtém o Ti são listadas na Tabela 2.1, sendo as mais importantes a ilmenita ( $\text{TiFeO}_3$ ), que supre aproximadamente 91% da demanda mundial do

mineral, o rutilo, mineral mais rico em titânio com cerca de 95% de  $\text{TiO}_2$  e o leucóxene, uma alteração natural da ilmenita, que contém geralmente mais de 65% de  $\text{TiO}_2$  (ZHANG, 2011).

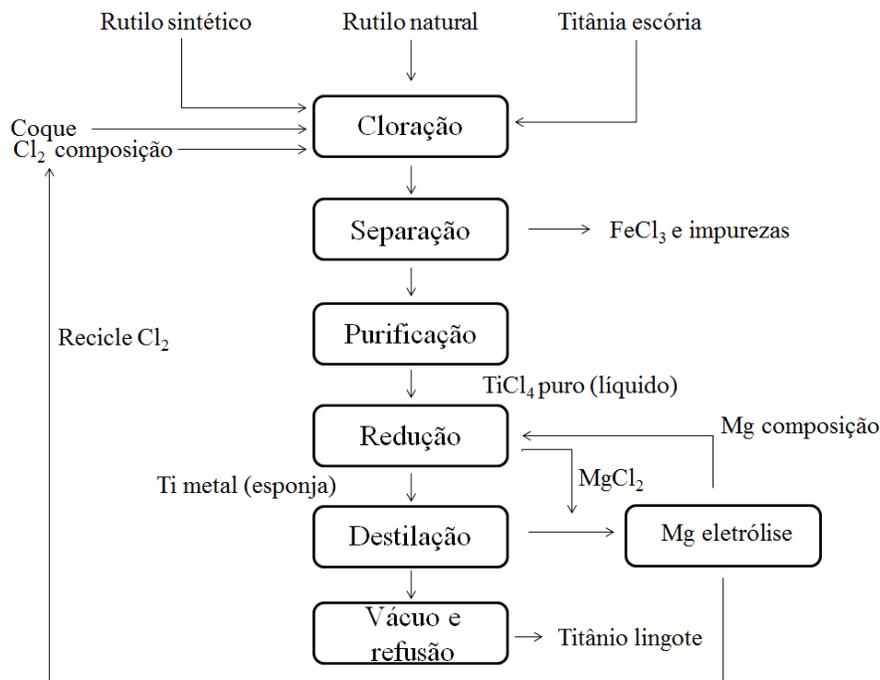


Figura 2.1: Etapas do processo Kroll para obtenção de titânio metálico (NORGATE, 2007).

Tabela 2.1: Minerais de titânio e suas composições químicas (ZHANG, 2011).

Mineral	Composição	Conteúdo de $\text{TiO}_2$ (%)
Rutilo	$\text{TiO}_2$	~95%
Anatase	$\text{TiO}_2$	~95%
Brookita	$\text{TiO}_2$	~95%
Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	40-65%
Leucóxene	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$	>65%
Arizonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	-
Perovskita	$\text{CaTiO}_3$	-
Geikielita	$\text{MgTiO}_3$	-
Titania	$\text{CaTiSiO}_5$	-
Titaniferous magnetita	$(\text{Fe} \cdot \text{Ti})_2\text{O}_3$	-

Economicamente, o Ti começou a tornar-se mais interessante após a segunda guerra-mundial, no final da década de 40. Em 1948, a empresa DuPont foi a primeira a começar a produzir Ti comercialmente (LÜTJERING, 2010), (LEYENS, 2003).

Segundo o site do Departamento Nacional de Produção Mineral (Sumário Mineral, 2012) em sua 31ª edição do Sumário Mineral, em 2010 a produção mundial de concentrado de Ti foi de 6,4 Mt, sendo 91% obtido da ilmenita e o restante do rutilo. A Tabela 2.2 apresenta os valores mundiais para as reservas e produção de Ti do ano de 2010. Também segundo o DNPM, a produção de Ti no Brasil correspondeu a cerca de 2% do total mundial, sendo o maior produtor da América Latina.

Tabela 2.2: Principais valores de reservas e produção de Ti no mundo (DNPM).

Discriminação	Reservas-2010		Produção-2010			
	Ilmenita	Rutilo	Ilmenita		Rutilo	
Países	(10 <sup>3</sup> t)	(10 <sup>3</sup> t)	(10 <sup>3</sup> t)	%	(10 <sup>3</sup> t)	%
Brasil	3.000	50	123	2,1	3	0,5
África do Sul	63.000	8.300	1.120	19,3	130	22,5
Austrália	100.000	1.200	1.070	18,4	280	48,5
China	200.000	nd	600	10,3	nd	nd

Nota: (nd) dados não disponíveis

## 2.2 Principais aplicações do titânio

O Ti é utilizado em diversas áreas, mas as suas principais aplicações estão na indústria aeroespacial, em fuselagens e turbinas de aviões. Como exemplo, pode-se citar um Boeing 777, que possui quase dez por cento de sua fuselagem fabricada em Ti e o Boeing 787, no qual o Ti é utilizado para quebrar o contato entre ligas de alumínio e compósitos poliméricos de fibra de carbono, que são eletroquimicamente incompatíveis (LÜTJERING, 2010).

O Ti encontra aplicação também na indústria química e de energia, na qual é utilizado principalmente pela capacidade de resistência à corrosão, assim como em estruturas marítimas. Aplicações em construção, como em paredes exteriores e em material de cobertura também vêm destacando o uso do Ti, podendo ser citado, como exemplo, o Domo Fukuoka no Japão. Outra área na qual o Ti também vem aumentando sua aplicação é a de produtos de consumo, como armações de óculos, câmeras, relógios e vários tipos de artigos esportivos (LÜTJERING, 2010). No campo biomédico, diversas ligas de Ti têm sido pesquisadas, uma vez que o Ti permite a obtenção de diferentes fases e, assim, materiais com propriedades mecânicas distintas.

### **2.3 Propriedades e metalurgia física do titânio**

O Ti é um metal de transição cuja estrutura eletrônica apresenta uma camada *d* incompleta, permitindo que esse elemento forme soluções sólidas com muitos elementos substitucionais, com um fator de tamanho atômico de até 20%. O Ti é classificado como um metal de baixa densidade, que possui boa ductilidade, resistência específica elevada e excelente resistência à corrosão (RIUS, 1999), (LEYENS, 2003).

O Ti é também reativo com o oxigênio, formando uma camada de óxido (TiO<sub>2</sub>) protetora em sua superfície, o que lhe confere sua elevada resistência à corrosão. Entretanto, a reatividade com o oxigênio aumenta muito com o aumento da temperatura, tornando os custos para sua extração e produção muito elevados (RIUS, 1999). Apresenta, ainda, baixo coeficiente de condutividade e dilatação térmica e é excelente para aplicação como biomaterial por ser um material biocompatível, possuir boa relação resistência mecânica/peso, baixo módulo de elasticidade e resistência à corrosão (RIUS, 1999). A Tabela 2.3 resume algumas de suas propriedades.

Tabela 2.3: Propriedades do titânio (LEYENS, 2003).

<b>Propriedades:</b>	
Peso atômico (g/mol)	47,90
Número atômico	22
Temperatura de fusão (°C)	1668
Temp. de transformação alotrópica (°C)	882,5
Limite de escoamento (Mpa)	1000
Módulo de elasticidade (GPa)	115 (à temp. ambiente)
Densidade (g /cm <sup>3</sup> )	Fase $\alpha$ (20°C) = 4,51
	Fase $\beta$ (885°C) = 4,35
Parâmetros de rede cristalina (nm)	Fase $\alpha$ : a= 0,295 c=0,468
	Fase $\beta$ : a= 0,332 a 900°C

O Ti puro exibe transformação alotrópica a 882,5°C, temperatura na qual sua estrutura cristalina muda de cúbica de corpo centrado (CCC) para uma estrutura cristalina hexagonal compacta (HC) durante o resfriamento (Figura 2.2). A fase CCC, estável em altas temperaturas, é denominada fase  $\beta$ , enquanto a fase HC, estável em baixas temperaturas, é denominada fase  $\alpha$ . A temperatura exata de transformação é altamente influenciada por elementos intersticiais e substitucionais e, portanto, dependem da pureza do metal (LÜTJERING, 2010).

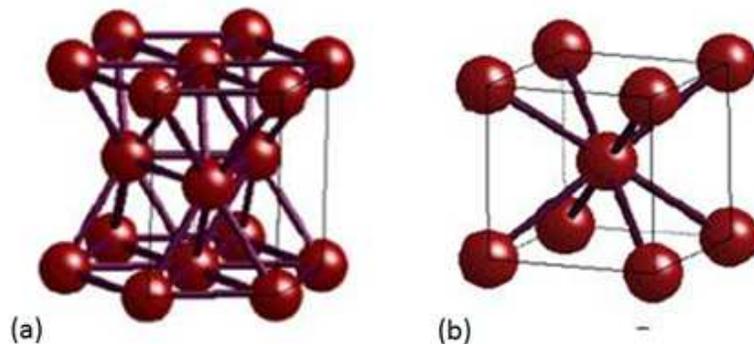


Figura 2.2: Representação das estruturas cristalinas hexagonal compacta (HC) (a) e cúbica de corpo centrado (CCC) (b).

A Figura 2.3 apresenta, em forma de diagrama de fases, a influência de diferentes elementos de liga na temperatura de transição (temperatura transus) das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . É possível observar que elementos de liga neutros, como o Sn e o Zr, não interferem na temperatura transus, que permanece a mesma (Figura 2.3a). Elementos de liga  $\alpha$ -estabilizadores, como o Al, O, N e o C, elevam o campo da fase  $\alpha$  para altas temperaturas, permitindo estabilizar essa fase (Figura 2.3b). Elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores permitem a estabilização da fase  $\beta$  em temperatura ambiente, aumentando o campo de estabilização dessa fase para temperaturas mais baixas. Esse grupo é dividido, ainda, em elementos  $\beta$ -isomorfos, como o Mo, V, Ta e Nb (Figura 2.3c), que tem maior solubilidade no titânio e elementos  $\beta$ -eutetóides como Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si e H (Figura 2.3d), que podem levar à formação de intermetálicos ( $A_xB_y$ ) através de reações eutetóides (LEYENS, 2003).

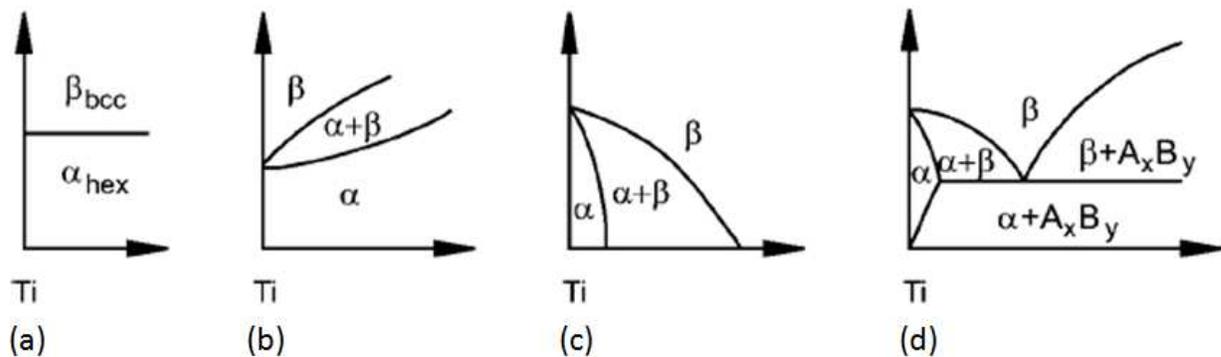


Figura 2.3: Efeito dos elementos de liga no diagrama de fases de ligas de titânio, representando o efeito de elementos neutros (a),  $\alpha$ -estabilizadores (b),  $\beta$ -estabilizadores isomorfos (c) e  $\beta$ -estabilizadores eutetóides (d) (LEYENS, 2003).

A transformação da fase  $\beta$  de estrutura CCC para a fase  $\alpha$  de estrutura HC no  $Ti_{CP}$  e ligas de Ti pode ocorrer martensiticamente ou por um processo de nucleação e crescimento controlado por difusão no estado sólido, dependendo da taxa de resfriamento e da composição da liga (LEYENS, 2003).

As ligas de Ti podem ser classificadas, portanto, de acordo com a fase estável em temperatura ambiente, produzida pela introdução de elementos de liga que têm a habilidade de

estabilizar a fase  $\alpha$  ou a fase  $\beta$  e por tratamentos térmicos aplicados. Os diferentes tipos de ligas de Ti são apresentados a seguir (BANERJEE, 2013), (ASM, 2004).

### Ligas $\alpha$

O grupo de ligas da fase  $\alpha$  apresenta reticulado cristalino hexagonal compacto (HC) em temperatura ambiente, essa fase é estável no  $Ti_{CP}$  e envolve vários graus de pureza que são classificados de acordo com a quantidade de oxigênio e outras impurezas, conforme especificado na Tabela 2.4. Quando são adicionados elementos de liga  $\alpha$ -estabilizadores nessas ligas, ocorre um aumento na temperatura  $\beta$ -transus, estendendo o campo de estabilidade da fase  $\alpha$  para altas temperaturas (ORÉFICE, 2006), (RIUS, 1999), (LEYENS, 2003). As ligas  $\alpha$ -Ti apresentam resistência mecânica que varia entre baixa e média, tem boa tenacidade ao entalhe e boa ductilidade. Ligas  $\alpha$  e próximas a  $\alpha$ , apresentam ótima resistência à fluência em altas temperaturas e resistência à oxidação (OREFICE, 2006). Ligas monofásicas  $\alpha$  são usadas para aplicações nas quais a alta tenacidade não é exigida, mas sim a proteção contra a corrosão (BANERJEE, 2013).

Tabela 2.4: Composição das principais ligas de  $Ti_{CP}$  (ASTM F67-2006).

Composição máx. (% em peso)	Elemento					
	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Ferro	Oxigênio	Titânio
<b>Grau 1</b>	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	Balanço
<b>Grau 2</b>	0,03	0,08	0,015	0,3	0,25	Balanço
<b>Grau 3</b>	0,05	0,08	0,015	0,3	0,35	Balanço
<b>Grau 4</b>	0,05	0,08	0,015	0,5	0,40	Balanço

Ligas  $\alpha$ , quando resfriadas a partir do campo  $\beta$  com relativas baixas taxas de resfriamento, se formam como agulhas. A adição de oxigênio, elemento  $\alpha$ -estabilizador intersticial, provoca o aumento da resistência mecânica, mas leva à redução de sua ductilidade (CREMASCO, 2013). A

liga Ti-8Al-1Mo-1V foi citada como a primeira liga tipo  $\alpha$ , desenvolvida para ser utilizada em altas temperaturas.

### **Ligas $\alpha + \beta$**

A estrutura do grupo de ligas  $\alpha+\beta$  consiste em uma mistura de fases  $\alpha$  e  $\beta$ , com uma proporção de fase  $\beta$  de 5 a 40% (RIUS, 1999), (LEYENS, 2003). Apresenta níveis de resistência que variam entre médio e alto, porém, apresenta menor resistência à fluência em altas temperaturas em relação às ligas  $\alpha$  (OREFICE, 2006). Dentro da classe  $\alpha+\beta$ , uma liga que contém menos que 2 a 3% de elementos  $\beta$  estabilizadores, como a liga Ti-8Al-1Mo-1V, pode também ser referenciada como liga near-  $\alpha$  (quase-  $\alpha$ ) (ASM, 2004), (LEYENS, 2003).

Essas ligas oferecem uma gama de combinações de força, resistência e propriedades de alta temperatura que as tornam atraentes para aplicações na indústria aeroespacial e outras que exigem propriedades específicas em altas temperaturas (BANERJEE, 2013). Segundo Hon (2003), o módulo de elasticidade de ligas  $\alpha+\beta$  ainda é considerado alto em relação ao osso humano (10-30 GPa). A liga Ti-6Al-4V é um exemplo clássico de liga do tipo  $\alpha+ \beta$  e foi concebida para ser aplicada na indústria aeroespacial (Qazi, 2003).

### **Ligas $\beta$ estável e metaestável**

As ligas do tipo  $\beta$  possuem reticulado cristalino cúbico de corpo centrado (CCC) e são formadas quando se adiciona ao Ti elementos  $\beta$ -estabilizadores com teores suficientes para reduzir a temperatura de transformação  $\beta$ -transus, estabilizando a fase  $\beta$  em temperaturas mais baixas (RIUS, 1999), (HON, 2003). Essas ligas fazem parte de uma das classes mais versáteis de materiais no que diz respeito a processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Fazem parte desse grupo as ligas  $\beta$  estáveis,  $\beta$  metaestáveis e  $\alpha+\beta$  ricas em  $\beta$ . Podem ser uma alternativa atrativa em relação às ligas  $\alpha+\beta$ , pois possuem resistência à fadiga superior e exibem melhores propriedades de entalhe e tenacidade, além de possuir menor módulo de elasticidade (NIEMEYER, 2008).

A metalurgia de ligas  $\beta$  permite o desenvolvimento de composições e vias de processamento que podem satisfazer diversas necessidades como a combinação de baixo módulo de elasticidade e resistência à fadiga (BANERJEE, 2013). As ligas  $\beta$  com teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores elevado caracterizam-se por não exibirem transformação martensítica quando resfriadas rapidamente a partir do campo  $\beta$  de altas temperaturas até a temperatura ambiente. Nesse caso, a microestrutura obtida apresenta apenas a fase  $\beta$  metaestável e ao se aumentar o teor de elementos  $\beta$ -estabilizadores tem-se a fase  $\beta$  estável.

Ligas do tipo  $\beta$  têm sido reportadas na literatura como ligas que possuem menor módulo de elasticidade quando comparadas às ligas do tipo  $\alpha$  e  $\alpha+\beta$ , como Ti-6Al-4V e outras ligas como a de aço inoxidável SUS e Co-Cr-Mo. Tornaram-se uma alternativa para a produção de biomateriais com melhores propriedades e menos prejudiciais ao organismo (NIINOMI, 2012), (HON, 2003).

O esquema da Figura 2.4 representa um diagrama parcial da influência do teor de elementos de liga na transformação de fases de ligas de Ti em função da temperatura. Para teores de elementos de liga até o limite da linha tracejada  $M_i$ , a fase  $\beta$  de alta temperatura pode transformar-se em fase  $\alpha$  ou  $\alpha'$  durante o resfriamento. Para teores de elementos de liga a partir de  $\beta_m$  até  $\beta_e$  a fase  $\beta$  pode ser completamente retida em temperatura ambiente no estado metaestável por resfriamento rápido ou pode ainda ser decomposta em outra estrutura. Para teores de elementos de liga acima de  $\beta_e$  a fase  $\beta$  é retida no resfriamento em temperatura ambiente na forma estável (KOUL, 1970). Quando realizados tratamentos térmicos de solubilização abaixo da temperatura  $\beta$ -transus, o resultado é uma microestrutura que consiste em uma estrutura equiaxial  $\alpha$  primário em uma matriz  $\alpha+\beta$  (LEYENS, 2003).

O grupo de ligas  $\alpha+\beta$  tem um intervalo no diagrama de fases a partir do limite de fase  $\alpha/\alpha+\beta$  até à intersecção da linha  $M_i$  com temperatura ambiente. Assim, ligas  $\alpha+\beta$  se transformam martensiticamente com o resfriamento rápido a partir do campo de fase  $\beta$  em temperatura ambiente (LÜTJERING, 2010).

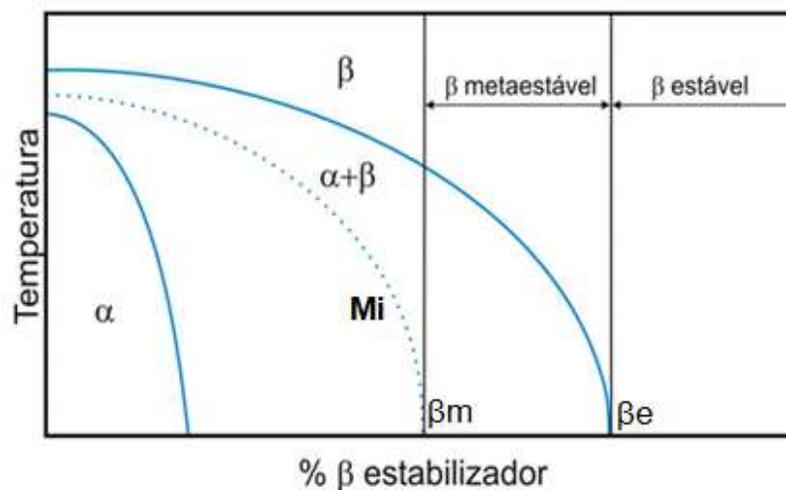


Figura 2.4: Diagrama de fases esquemático pseudo-binário de uma liga de Ti com elemento do tipo  $\beta$ -estabilizador.

Biomateriais são uma parte importante dos cerca de 300.000 produtos para uso na área da saúde. Dentre os materiais utilizados na fabricação desses produtos estão as ligas de Ti. Entretanto, a liberação de íons metálicos a partir de alguns elementos utilizados nessas ligas como alumínio, níquel, vanádio e cobalto, pode gerar efeitos biológicos adversos e afetar o metabolismo celular. A literatura reporta que o elemento vanádio, que é um elemento de liga  $\beta$ -estabilizador, reage fortemente com o tecido em animais, apresentando forte citotoxicidade e que o alumínio, elemento de liga  $\alpha$ -estabilizador, pode estar relacionado a desordens neurológicas e à doença de Alzheimer. Dessa forma, ligas de Ti livres de vanádio, como as ligas a Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe e livre de alumínio como a liga Ti-13Zr-13Nb foram desenvolvidas de modo a evitar reações no organismo humano (HON, 2003), (RAMÍREZ, 2011).

Além da não toxicidade, os metais e as ligas metálicas utilizados como materiais de implantes requerem, além das propriedades anteriormente citadas como resistência mecânica e resistência à corrosão, um baixo módulo de elasticidade que seja o mais próximo possível ao do osso humano (10-30 GPa). O módulo de elasticidade (E) é considerado como uma rigidez ou resistência do material à deformação elástica, sendo que quando maior o módulo, mais rígido será o material ou menor será a deformação elástica que resultará da aplicação de uma dada tensão (CALLISTER, 2002). Quando materiais com módulo de elasticidade muito superior são

aplicados como próteses, principalmente as ortopédicas, a transferência de carga do implante artificial para o osso adjacente é insuficiente, podendo ocorrer a reabsorção óssea e um eventual afrouxamento do dispositivo protético, causando o efeito chamado de *stress shielding*. Assim, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de novas ligas que possuam elementos de liga  $\beta$ -estabilizadores não tóxicos, como o Nb, Ta e Zr e que permitam satisfazer os requisitos mecânicos (NIINOMI, 2008).

A dureza, definida como uma medida de resistência de um material a uma deformação plástica, também é um fator que se deve avaliar quando se deseja alterar a rigidez de um material (CALLISTER, 2002). Ligas de Ti do tipo  $\beta$  podem ser endurecidas por meio da adição de elementos de liga em determinadas concentrações conferindo, ainda, melhor resistência ao desgaste (LOPES, 2011).

## **2.4 O sistema titânio-nióbio**

O Nb é um elemento estabilizador de fase  $\beta$ , encontrado no pirocloro e na columbita-tantalina, dos quais se obtém o pentóxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) ou nióbia e é adicionado às ligas principalmente para melhorar a resistência à oxidação em altas temperaturas (ASM, 2004). O Brasil possui as maiores reservas de nióbio (98,43%) no mundo, seguido pelo Canadá (1,11%) e Austrália (0,46%) e é também o maior produtor mundial (97,08%). As aplicações de nióbio variam desde aços microligados, com aplicações na construção civil, até a indústria mecânica, aeroespacial, naval e automobilística (Sumário Mineral, 2012).

Em 2010 o Brasil não importou produtos à base de Nb, sendo que toda a demanda brasileira foi suprida pela reserva de Minas Gerais e a receita gerada pelas exportações da liga Fe-Nb foram de aproximadamente US\$ 1,84 milhões e pela venda de óxido de nióbio US\$ 60.630,00 (Sumário Mineral, 2012). A Tabela 2.5 apresenta algumas propriedades do Nb (NIEMEYER, 2008), (ROESER, 2010).

Tabela 2.5: Algumas propriedades do nióbio.

<b>Propriedades:</b>	
Ponto de fusão	2477°C
Estrutura cristalina	CCC
Parâmetro de rede	a= 0,331 nm
Densidade	8,57 g/cm <sup>3</sup>

O Nb vem sendo estudado como alternativa para ligas de Ti em aplicações biomédicas que contém alumínio e vanádio, pois além de não ser um elemento tóxico ao organismo, apresenta excelente resistência à corrosão (MATSUNO, 2001), (MCMAHON, 2012). Matsuno e colaboradores (2001) estudaram a biocompatibilidade do Nb como fios implantados na região subcutânea abdominal de ratos e relataram que, após quatro semanas, esse fio foi encapsulado por tecido fibroso, sem reação inflamatória e sem dissolução do metal no organismo. Demonstraram também a formação de osso ao redor do Nb, constatando assim sua boa biocompatibilidade e osteogênese.

O sistema Ti-Nb é caracterizado como um sistema isomorfo, no qual existe uma única fase sólida acima de 882,5°C, atuando o Nb como elemento de solução sólida substitucional. Esse sistema apresenta quase todos os tipos de transformação de fases reportadas para ligas de Ti exibindo, além das fases em equilíbrio  $\alpha$  e  $\beta$ , as três fases fora de equilíbrio  $\alpha'$  (martensita de estrutura hexagonal),  $\alpha''$  (martensita de estrutura ortorrômbica) e  $\omega$ , que pode ser obtida por têmpera a partir de altas temperaturas ( $\omega$  atérmica) ou por envelhecimento em temperaturas intermediárias ( $\omega$  isotérmica), sendo que as transformações ocorrerão de acordo com o teor de elementos de liga adicionados e de tratamentos térmicos adequados (PATHAK, 2014). O diagrama de fases representado na Figura 2.5 apresenta as transformações de fases que ocorrem em equilíbrio para ligas de Ti-Nb.

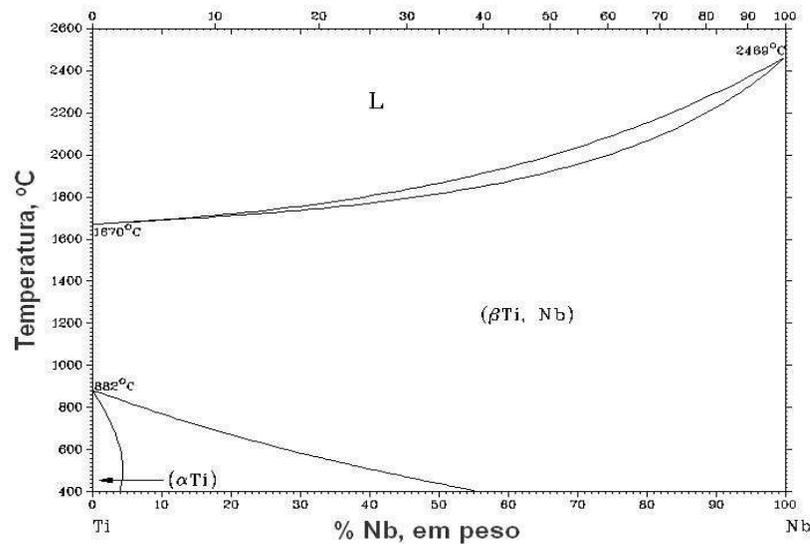


Figura 2.5: Diagrama de fases no equilíbrio do sistema binário Ti-Nb (ASM, 1996).

Uma fase  $\beta$  metaestável ( $\beta_m$ ) pode ser formada quando uma amostra em altas temperaturas, no campo da fase  $\beta$ , é resfriada em água. Essa fase  $\beta_m$  pode ser parcialmente ou completamente transformada em martensita hexagonal ( $\alpha'$ ), com baixos teores de elementos de liga ou martensita ortorrômbica ( $\alpha''$ ), em ligas com altos teores de Nb. Nas ligas Ti-Nb a transformação da fase  $\alpha'$  para  $\alpha''$  ocorre com teores de Nb próximos a 12% e se a concentração de nióbio na liga exceder um valor de aproximadamente 25% em massa, a fase  $\beta_m$  pode não ser transformada em  $\alpha''$ , ficando retida na microestrutura final (ZHOU, 2011), (LOPES, 2011).

Os grãos da fase  $\beta$  são formados durante a solidificação da liga. Se a solidificação for lenta, esses grãos  $\beta$  serão maiores. A fase  $\alpha$  se formará ao longo dos contornos de grãos da fase  $\beta$  e geralmente apresentará forma de placas. As colônias de placas  $\alpha$  são produto da transformação de fases no estado sólido que ocorre a partir da fase  $\beta$ , quando a amostra é resfriada abaixo da temperatura  $\beta$ -transus (CREMASCO, 2008). No resfriamento lento, as placas de fase  $\alpha$  são arranjadas em colônias ou pacotes e possuem uma orientação cristalográfica alinhada. Em certas condições, para algumas ligas no resfriamento lento, forma-se, ainda, a estrutura *basketweave* de Widmanstätten, semelhante a uma trama de cesta com placas de fase alfa em uma matriz de fase  $\beta$ . O tamanho dos grãos de fase  $\beta$  variam entre 0,5 e 5 mm e grãos de fase  $\alpha$  variam entre 1 e 3  $\mu\text{m}$ , ambos em resfriamento lento (ASM, 2004).

Aleixo e colaboradores (2008) estudaram diversas ligas de Ti-Nb em diversas condições de tratamentos térmicos e observaram que para amostras resfriadas em água um teor de 35% de Nb é necessário para estabilizar a fase  $\beta$ , apresentando, ainda, a presença de estrutura martensítica. Hon e colaboradores (2003) demonstram que a fase  $\alpha$  diminui com o aumento da massa de nióbio na liga e essa estrutura se transforma gradualmente em estrutura  $\beta$ . Com variação da massa de nióbio acima de 34% a fase  $\alpha$  desaparece totalmente, restando apenas fase  $\beta$ . Para ligas com teor de nióbio entre 30 e 34% em massa, pode surgir também uma fase ômega ( $\omega$ ), que torna as ligas Ti-Nb frágeis.

Ligas Ti-Nb com determinados teores possuem baixo módulo de elasticidade, menor que a metade em comparação a ligas biomédicas comuns, como o aço inoxidável SUS (~200 GPa), ligas Cr-Co-Mo (~210 GPa) e a liga Ti-6Al-4V (~108 GPa), o que reduz a possibilidade de *stress shielding* (MCMAHON, 2012), (HON, 2003). Aleixo e colaboradores (2008) demonstraram a influência do teor de Nb e da taxa de resfriamento sobre o módulo de elasticidade. Através da Figura 2.6 mostraram que para teor de Nb entre 5 e 10% a liga apresenta altos valores de módulo de elasticidade, devido a presença de fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ . Quando o teor de Nb chega a 15%, o módulo cai com o surgimento de fase  $\beta$  na liga. Entre 20 e 30% de Nb o módulo volta a subir, alcançando valores de 90 GPa, em razão da formação de fase  $\omega$ , mas volta a cair com 35% de Nb, quando a fase  $\beta$  é estabilizada em temperatura ambiente.

Um fenômeno semelhante foi observado por Hon e colaboradores (2003), que estudaram ligas Ti-Nb com teores de Nb variando entre 14 a 40% em massa laminadas a quente, recozidas e resfriadas em forno. Os autores reportam que a adição de Nb em uma faixa de 14 a 26% em massa faz com que o módulo de elasticidade seja reduzido, porém volta a subir até 34% de Nb em massa, voltando a diminuir com o aumento do teor de Nb.

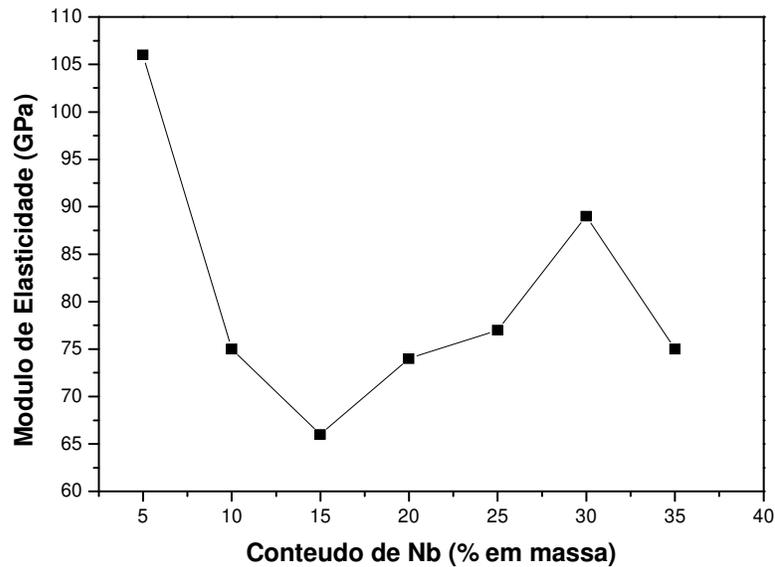


Figura 2.6: Efeito da adição de Nb no módulo de elasticidade para ligas Ti-Nb resfriadas em água a partir do campo  $\beta$  (ALEIXO, 2008).

## 2.5 Tratamentos superficiais

Apesar de possuir propriedades mecânicas favoráveis, como visto anteriormente, Ti e suas ligas ainda não satisfazem todos os requisitos necessários para aplicações biomédicas. Dessa forma, com o objetivo de adequar suas propriedades, modificações superficiais podem ser empregadas para alterar a composição química e as propriedades mecânicas da superfície, conferindo melhor resistência ao desgaste, resistência à corrosão, melhora nas características biológicas e reduzido módulo de elasticidade, dependendo do tipo de tratamento utilizado (LIU, 2004).

Os tratamentos superficiais se situam no campo da engenharia de superfícies, que objetiva desenvolver e aplicar processos que confirmam a uma determinada peça ou componente as propriedades desejadas por meio do controle das características da sua superfície (BELL, 1990). Técnicas de engenharia de superfície têm sido aplicadas em ligas de Ti com êxito e podem ser

divididos em diferentes categorias: tratamentos mecânicos, tratamentos termoquímicos, formação de revestimentos e tratamentos termomecânicos.

Os tratamentos mecânicos visam alterar as propriedades mecânicas superficiais de um material através da deformação plástica por impacto. Um exemplo aplicado em Ti e suas ligas é o *shot peening*, utilizado para melhorar as propriedades tribológicas, de fadiga e a resistência à trinca por corrosão sob tensão, endurecendo a camada de superfície e introduzindo uma tensão residual de compressão subsuperficial que retarda o crescimento de fissuras superficiais nucleadas (THOMAS, 2012).

Os tratamentos térmicos são citados na literatura com diferentes aplicações, buscando melhorar as propriedades tribológicas em ligas de Ti. O principal objetivo de alguns destes tratamentos é alterar a microestrutura das camadas superficiais dos materiais (sem alterar a química) através do aquecimento elevado e das taxas de resfriamento, ou pelo efeito da fusão da superfície através da técnica de laser (ZHECHEVA, 2005).

A técnica de formação de revestimentos consiste na deposição de material sobre a superfície de ligas de Ti com o objetivo de adaptar sua superfície para determinada aplicação, existindo uma variedade de tipos de revestimentos que podem ser aplicados sobre o Ti e suas ligas. Algumas técnicas de deposição de revestimentos são a galvanização, a deposição física de vapor (PVD) e o *sprayed coating*.

Os tratamentos termoquímicos também são utilizados para melhorar as propriedades mecânicas de Ti e suas ligas. Hoje em dia, há um crescente aumento no interesse por esses tratamentos que estão ligados com a saturação de difusão da superfície do material com diferentes elementos. Esses tratamentos podem aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão, diminuir o coeficiente de atrito e endurecer a superfície do material. Alguns exemplos são os processos de oxidação, nitretação e carburização (ZHECHEVA, 2005).

Dentre os tipos de técnicas possíveis, as técnicas de tratamentos de superfície com laser permitem incidir altas densidades de energia que geram temperaturas elevadas na superfície em

tempos muito curtos e com mínima alteração térmica do metal base (PUERTOLAS, 2010). Esta técnica encontra uma vasta aplicabilidade, sendo utilizado tanto para criar tensões residuais de compressão (*laser peening*), com profundidade de 5 a 10 vezes maior que o *shot peening* convencional, quanto para introduzir elementos de liga na superfície do material, alterando sua composição e melhorando suas propriedades mecânicas superficiais (*laser surface alloying*). Dessa forma, apresenta vantagens que o tornam uma técnica adequada para tratamentos superficiais em ligas de Ti (WATANABE, 2009).

## 2.6 Laser em tratamentos superficiais

O LASER (*Light Amplified by Stimulated Emission Radiation*) tem encontrado, desde sua descoberta, uma vasta aplicabilidade cobrindo desde pesquisas científicas mais fundamentais até aplicativos na área médica. Este equipamento permite tratar materiais com precisão geométrica, fato que cria inúmeras possibilidades para suas aplicações, que constituem uma das mais ativas áreas de investigação científica. São fontes de radiação monocromática, coerente e com baixa divergência, produzindo ondas com o mesmo comprimento, em fase e na mesma direção, que vão desde o ultravioleta ao infravermelho. Podem entregar potência concentrada desde muito baixa (~mW) até muito alta (kW) com um tamanho/dimensão de ponto preciso e tempo de interação/pulso ( $10^{-3}$  a  $10^{-15}$  s) para qualquer tipo de substrato através de qualquer meio (BAGNATO, 2008), (GOIA, 2010).

A história do laser começa em 1916, quando Albert Einstein previu que elétrons podiam ser estimulados para emitir luz em um comprimento de onda específico. Em 1951 ocorreu a primeira proposta conhecida para estimulação amplificada, feita em um pedido de patente soviético. Em 1954, Charles H. Townser desenvolveu o primeiro MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) e em 1960, Theodore H. Maimann construiu a primeira máquina de laser de rubi (HECHT, 1998).

A partir de então, o laser passou a desempenhar diversos papéis, encontrando amplas aplicações desde as mais triviais (scanner de código de barras) às mais sofisticadas (holografia tridimensional), a simples comercial (gravação de áudio) para puramente científica (espectroscopia), da rotineira (impressora) à futurista (computador óptico), do salvar a vida (cirurgia) a colocar a vida em risco (armas/guia). É útil em metrologia (medição do comprimento, velocidade e rugosidade), no entretenimento (laser show de luzes), no campo médico (diagnósticos, terapia e cirurgias) e em comunicação óptica e computação (MAJUMDAR, 2003).

Os lasers industriais são geralmente classificados pelo meio ativo, que pode ser gasoso, sólido, semiconductor ou líquido. Possuem uma fonte de energia externa, que excita o meio ativo e um oscilador óptico (GOIA, 2010). Os lasers comerciais típicos disponíveis são exibidos no fluxograma da Figura 2.7.

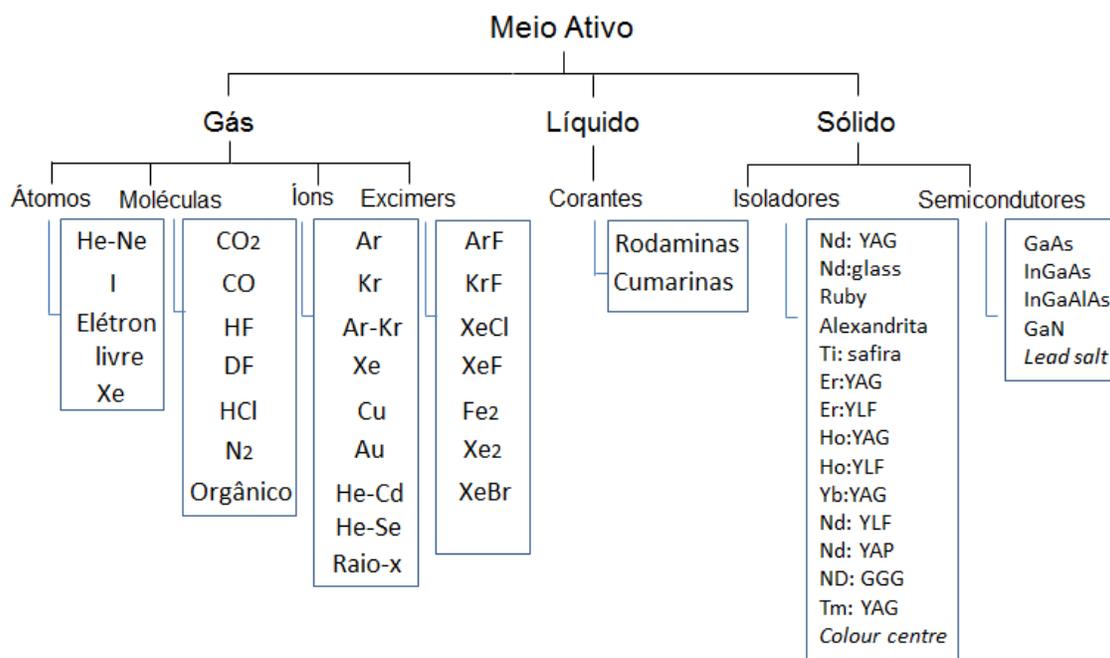


Figura 2.7: Classificação dos lasers industriais quanto ao meio ativo (ION, 2005).

Em comparação com os lasers de gás, lasers de estado sólido não necessitam de dispositivos mecânicos para a circulação de meios de comunicação, trocadores de calor

complexos ou sistemas de vácuo e de abastecimento com gás. No entanto, a condutividade térmica do material hospedeiro determina a quantidade de calor gerado, o que limita a eficiência do meio devido às lentes térmicas. Os hospedeiros adequados são materiais cristalinos e vidros que são estáveis e opticamente isotrópicos e determinam as características dos níveis de energia disponíveis, e, por conseguinte, o comprimento de onda exato da luz gerada. Os vidros podem ser dopados em concentrações elevadas, com boa uniformidade, e pode ser produzido em tamanhos maiores, com uma maior variedade de geometrias. Os vidros são particularmente adequados para lasers pulsados (ION, 2005).

Os lasers de fibra, do tipo utilizado neste trabalho, quando comparado a outros lasers, possuem relativa alta eficiência energética, relativo baixo custo por Watt e é livre de manutenção por 20000 h. O meio ativo é a própria fibra óptica que é dopada, geralmente, com terras raras (GOIA, 2010).

A aplicação de feixes de laser para a modificação superficial de materiais tem aumentado seu uso em anos recentes, particularmente na fabricação de revestimentos, uma vez que a interação laser-matéria dentro da região próxima da superfície atinge taxas de aquecimento e resfriamento extremas ( $10^3 - 10^{10}$  K/s) enquanto que a energia total depositada (tipicamente  $0,1 - 10$  J/cm<sup>2</sup>) é insuficiente para afetar, de forma significativa, a temperatura do material base. Isto permite que a região próxima da superfície seja tratada sob condições extremas, com pouco efeito sobre as propriedades gerais. Exemplos da aplicação de feixes de lasers em processamento de materiais são exibidos na Figura 2.8, em função da mudança ou não mudança de fases/estados (TIAN, 2005), (MAJUMDAR, 2003).

Damborenea (1998) cita três aplicações típicas para laser em processamento de materiais: sistema de corte tridimensional, soldagem e tratamento de superfícies. Para o caso de tratamento de superfícies, cita ainda que esses tratamentos requerem o uso de feixes de lasers com alta energia específica para modificar o substrato, sendo que o sucesso da aplicação dessa ferramenta vem da combinação de densidade de potência, velocidade e distribuição espacial da densidade de potência.

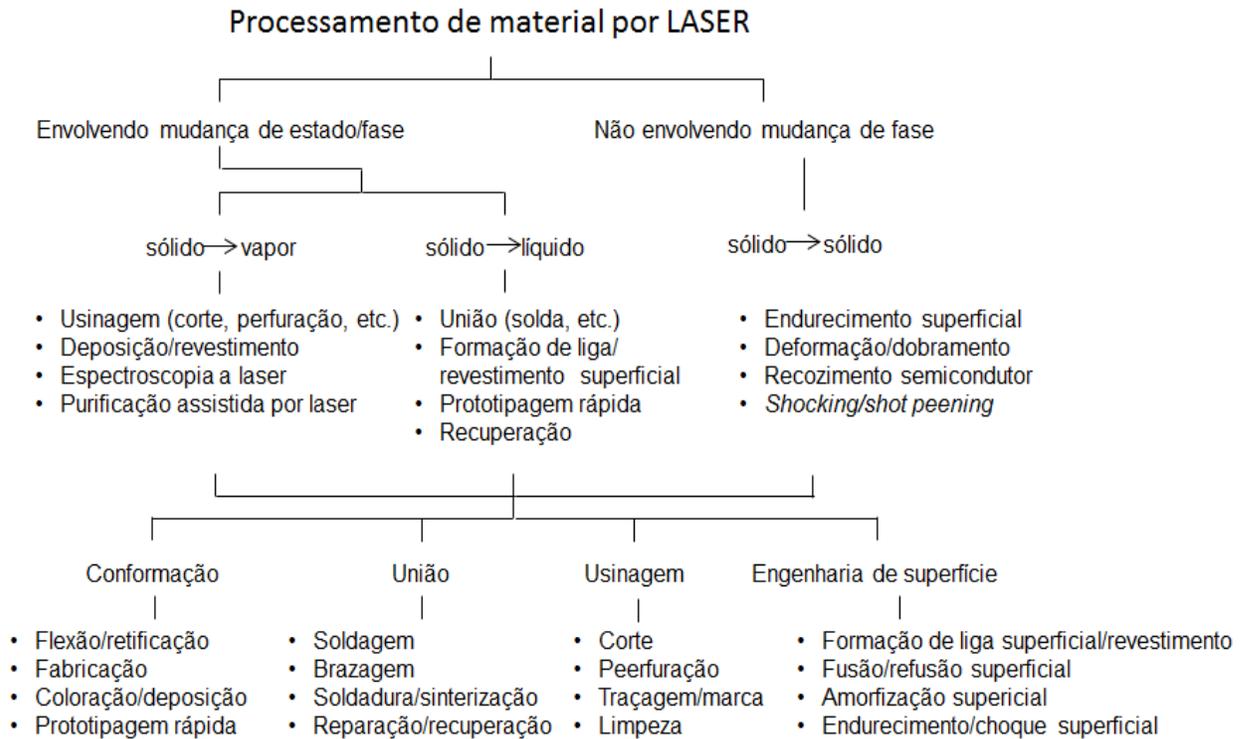


Figura 2.8: Exemplos de aplicações no processamento de materiais por laser (ION, 2005).

A modificação na superfície de Ti por laser se torna uma alternativa para modificar suas propriedades mecânicas e aumentar o seu campo de aplicação. O processo de modificação de superfície por laser é projetado para alterar a composição e microestrutura de camadas superficiais e assim melhorar e adaptar as propriedades de superfície (SUDARSHAN, 1989).

Os tratamentos superficiais por laser podem ser classificados como:

- a. **Refusão superficial por laser (*laser surface remelting*):** Utiliza um feixe de laser de alta potência para fundir a superfície da amostra a ser tratada. A poça fundida solidifica rapidamente após o movimento do feixe e uma camada de martensita fina e um filme de dióxido de Ti são produzidos na superfície de uma chapa de Ti, ambos com excelente resistência à corrosão e ao desgaste (TIAN, 2005).

- b. Formação de ligas na superfície por laser (*laser surface alloying*):** Uma camada de pó previamente colocada sobre a superfície da amostra ou por alimentação direta durante o tratamento é dissolvido na poça fundida gerada e reações químicas acontecem entre os aditivos e o substrato fundido. Com a solidificação dessa poça fundida, uma camada de liga de 0,5 a 1,0 mm de espessura é então produzida na superfície do substrato (TIAN, 2005).
- c. Formação de ligas na superfície por laser com uso de gás (*laser gas surface alloying*):** Utiliza um gás na formação de uma camada superficial, geralmente o gás nitrogênio. Essa nitretação na superfície da liga Ti-6Al-4V mostrou que espessuras de 400 a 500 um de TiN são formadas na superfície, aumentando a dureza de 370 HV para 750 HV e elevando a resistência à erosão (TIAN, 2005).
- d. Cladagem por laser (*laser cladding*):** Utiliza um feixe de laser desfocado para fundir o pó ou fio metálico sobre a superfície do Ti e suas ligas. A energia do laser funde o material de revestimento e uma fina camada do substrato, formando uma liga sobre esse substrato. Possibilita altas taxas de deposição, baixa diluição do substrato, altas taxas de resfriamento e baixa distorção. Lasers tem a habilidade de revestir materiais similares e não similares, melhorando propriedades de desgaste, corrosão e fadiga de partes de máquinas (TIAN, 2005).
- e. Formação de ligas na superfície por laser com adição de pós (*laser powder surface alloying*):** Processo semelhante ao *laser surface alloying* e ao *laser cladding* (STEEN, 1981). Nesse processo, o pó é também pré-depositado sobre a superfície do substrato de Ti e em seguida é feita a varredura com o laser, conforme representado na Figura 2.9. A fusão desse substrato e do pó permite que ocorra a formação de uma liga superficial.

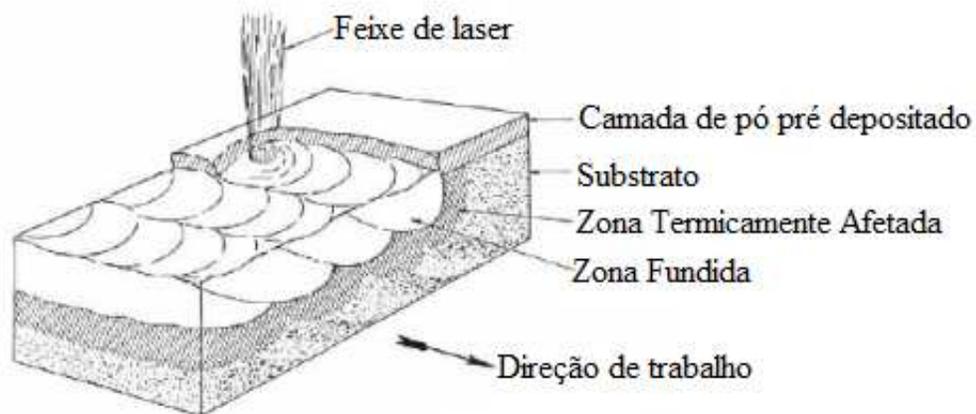


Figura 2.9: Representação esquemática da técnica de formação de ligas na superfície com laser e adição de pós (RODRIGUES, 2013).

O calor intenso que o laser pode produzir em matéria sólida permite vários tipos de processamentos ultrarrápidos, novos e econômicos de material. Os tratamentos de superfície com laser tem atraído muita atenção devido à possibilidade de se aquecer a superfície localmente sem afetar o volume total do material e em altas taxas de resfriamento, que possibilitam gerar novas microestruturas.

## 2.7 Obtenção de ligas superficiais com laser e adição de pós

A técnica utilizada para a obtenção de liga superficial por laser e adição de pós é uma técnica ainda pouco descrita pela literatura, sendo também relacionada ao processo de cladagem com pó pré-colocado sobre o substrato. Essa técnica é, ainda, promissora quando se deseja modificar camadas superficiais em peças de  $Ti_{CP}$ , pois as altas taxas de aquecimento e resfriamento alcançadas com a técnica minimizam os problemas relacionados com a alta reatividade do Ti. Além disso, permite a modificação de áreas previamente selecionadas, o que é vantajoso quando não se deseja a substituição da peça inteira (FALLAH, 2010).

Quando o feixe de laser chega à superfície opaca do substrato, uma parte da radiação é refletida e uma parte remanescente é absorvida e transferida para o retículo cristalino. O processo de absorção irá depender do comprimento de onda do feixe e da constituição do material, sendo que comprimentos de ondas curtos, temperaturas elevadas e superfícies rugosas levam a uma alta absorvidade em materiais metálicos. A região próxima à superfície atinge o ponto de fusão e uma interface líquido-sólido começa a se mover para dentro do metal. Ocorrem vários processos de transferência de calor, como condução para dentro do material e radiação em direção à superfície (DAMBORENEA, 1998), (Z. LIU, 2010).

Quando se adiciona o pó de um elemento de liga na poça fundida formada, esse pó se difunde pelo substrato. Ao término do pulso de laser se inicia o processo de ressolidificação, que parte da interface líquido-sólido em direção à superfície. Como a difusão no estado sólido pode ser dificultada pela alta taxa de resfriamento, há a formação de uma microestrutura de solidificação homogênea e fina (DAMBORENEA, 1998).

Tian e colaboradores (2005), para melhorar a resposta da liga Ti-6Al-4V em condições severas de desgaste e oxidação, trabalharam com a deposição de uma camada de uma mistura de pó de TiN-B-Si-Ni previamente colocada sobre a superfície do substrato e utilizando uma fonte de laser de CO<sub>2</sub>, o que resultou em uma camada com alta dureza e melhor resistência à oxidação.

Fallah e colaboradores (2010) modificaram a superfície de uma placa de Ti-6Al-4V utilizando uma pré-mistura de pós de Ti e Nb e laser de fibra com 1,1 kW de potência nominal, através da técnica de cladagem. Reportaram que foi possível a formação de multicamadas de Ti-Nb sobre uma superfície de Ti-6Al-4V, com microestrutura dendrítica de fase  $\beta$ . Reportaram ainda que com uma taxa de sobreposição de cordões de 60% foi possível substituir os elementos nocivos Al e V na camada superficial, melhorando a biocompatibilidade dessa superfície em contato com o ambiente corporal.

Fogagnolo e colaboradores (2013) estudaram a modificação superficial por laser em placas de Ti<sub>cp</sub> a fim de melhorar a resistência à fadiga com a obtenção de uma camada superficial menos rígida que o substrato. Para tanto, empregaram a técnica de formação de liga na superfície (LSA),

utilizando  $Ti_{cp}$  grau 2 como substrato e pó de Nb como elemento de liga. O tipo de laser empregado foi o laser com fonte de fibra de vidro dopado com itérbio (*Yb:glass*), variando a potência do laser entre 200W e 400W e utilizando diâmetro do feixe de laser de 1,6 mm e velocidade de varredura de 10 mm/s. Os autores relataram que houve um aumento na área da ZF com o aumento da potência de 200 para 400W, porém, a amostra tratada com 200W apresentou teores de Nb variando entre 25 e 29% em massa, enquanto a massa de Nb na amostra tratada com 400W variou entre 9 e 11%. Em relação às propriedades mecânicas, estudaram o efeito da incorporação de Nb na redução do módulo de elasticidade e aumento da dureza. Observaram que para ambas as amostras a dureza aumentou em 100% e que houve uma redução de aproximadamente 30% no módulo de elasticidade do cordão para a amostra tratada com 200W. Os autores explicaram que o aumento da dureza pode estar relacionado ao endurecimento por solução sólida devido a elementos intersticiais como o oxigênio, presente como contaminação durante o processamento, ou por elementos substitucionais (Nb). Já a redução do módulo de elasticidade foi explicada pela formação de fases influenciadas pelo teor de Nb e, uma vez que a amostra tratada com 200W apresentou estrutura de fase  $\beta$  e  $\alpha''$ , que possuem menor módulo que a fase  $\alpha$  do  $Ti_{cp}$ , essa redução pode ser observada.

Neste trabalho busca-se, através do tratamento superficial com laser e adição de pós, encontrar um conjunto de parâmetros de processamento adequados, de forma a se obter um cordão superficial com as características mais próximas o possível do desejado e a partir da sobreposição desses cordões obter revestimentos superficiais. Dessa forma, será possível manipular propriedades mecânicas na superfície de um substrato sem alterar seu núcleo e se obter superfícies com menor rigidez, visando, em um futuro trabalho, estudar suas propriedades de fadiga, conforme trabalho proposto por Fogagnolo (2013).

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Preparo das amostras

O presente trabalho envolveu a modificação da superfície de uma placa de  $Ti_{CP}$ , com aplicação de laser e adição de pó de Nb, resultando em uma liga formada sobre a superfície dessa placa. Para facilitar o estudo, este trabalho foi dividido em duas etapas:

- a. Obtenção de cordões isolados: a primeira etapa deste trabalho é composta pela obtenção de cordões isolados através da variação de parâmetros de processamento como potência do laser, diâmetro do feixe de laser e velocidade de varredura, visando estudar a interferência da variação desses parâmetros e, assim, determinar as melhores condições de trabalho para a execução da segunda parte, ou seja, para a obtenção de revestimentos contínuos.
- b. Obtenção de revestimento contínuo: a segunda etapa deste trabalho é composta pela obtenção de revestimentos contínuos sobre a superfície da placa de  $Ti_{CP}$ , através da sobreposição de cordões, utilizando os parâmetros de processamento mais adequados encontrados na primeira etapa.

Nas duas etapas as amostras resultantes foram caracterizadas e foram realizadas medidas de módulo de elasticidade e dureza.

### 3.2 Obtenção de cordões isolados

A primeira etapa desse trabalho constitui da obtenção de cordões isolados através de tratamento superficial por laser a aplicação de pó de Nb para a produção de uma liga. A Tabela 3.1 apresenta o grau de pureza e a procedência das matérias-primas utilizadas.

Tabela 3.1: Elementos utilizados na obtenção de ligas superficiais, seus graus de pureza e procedência.

<b>Elemento</b>	<b>Grau de pureza (%)</b>	<b>Procedência</b>
Titânio	99,86	Titânio Brasil LTDA
Nióbio	99,8	CBMM

Como substrato foi utilizada uma placa de Ti<sub>CP</sub> grau 2 de 5 mm de espessura. Essa placa foi previamente lixada com lixa de SiC com granulometria de 1500 µm para remoção do óxido formado na superfície e, após, limpa com álcool isopropílico. Foi, então, depositada uma camada de Nb em pó, com diâmetro médio de  $39,9 \pm 0,1$  µm, previamente misturado com acetona P. A. para facilitar essa deposição (Figura 3.1). A determinação do tamanho médio das partículas do pó de Nb foi realizada por análise de granulometria por difração a laser. O equipamento utilizado foi um Analisador de Tamanho de Partículas por Difração a Laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005 da marca Malvern, com capacidade para análise de partículas com tamanho situado na faixa de 0,05 a 900 micrômetros, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química (LRAC/FEQ) da Unicamp.



Figura 3.1: Placa de  $Ti_{CP}$  recoberta com pó de Nb.

O equipamento de laser utilizado neste experimento foi um laser de fibra de alta potência, do tipo fibra de vidro dopada com itérbio (*Yb:vidro*), fabricado pela *IPG Photonics Ltda.*, modelo YLR-2000, instalado no Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento e Aplicações de Lasers e Óptica (DEDALO), do Instituto de Estudos Avançados (IEAv). Possui 2 kW de potência máxima e opera em modo contínuo. O laser é gerado dentro de uma fibra de vidro dopada com Itérbio, de 50  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 5 metros de extensão. A qualidade do feixe  $M^2$  de aproximadamente 12 e distribuição de intensidade aproximadamente gaussiana (TEM00). Uma unidade de acoplamento faz a conexão com uma fibra de processo com 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 10 metros de comprimento. Essa fibra de processo é acoplada a um conjunto de colimador e sistema de focalização que fazem parte da cabeça de processo. Um diagrama da estação de trabalho de laser é apresentado na Figura 3.2. Um bico de gás argônio com fluxo de 6 l/min foi ajustado sobre a peça para reduzir a reação de oxidação do material em tratamento e um fluxo de gás nitrogênio foi utilizado para proteger a óptica de respingos e fuligem produzidos durante o processamento.

A placa de  $Ti_{CP}$  foi posicionada em uma mesa de processo CNC (controle numérico computadorizado), controlada por computador e acionada por motores de passo (Figura 3.3) e os parâmetros velocidade de varredura, diâmetro do feixe e potência do laser foram variados de acordo com a Tabela 3.2, para que houvesse um aumento regular nas densidades de energia (DE) resultantes de acordo com a Equação 3.1 e para que pudesse ser analisado o efeito da variação dos parâmetros de processo dentro dessa faixa de densidades de energia sobre o material.

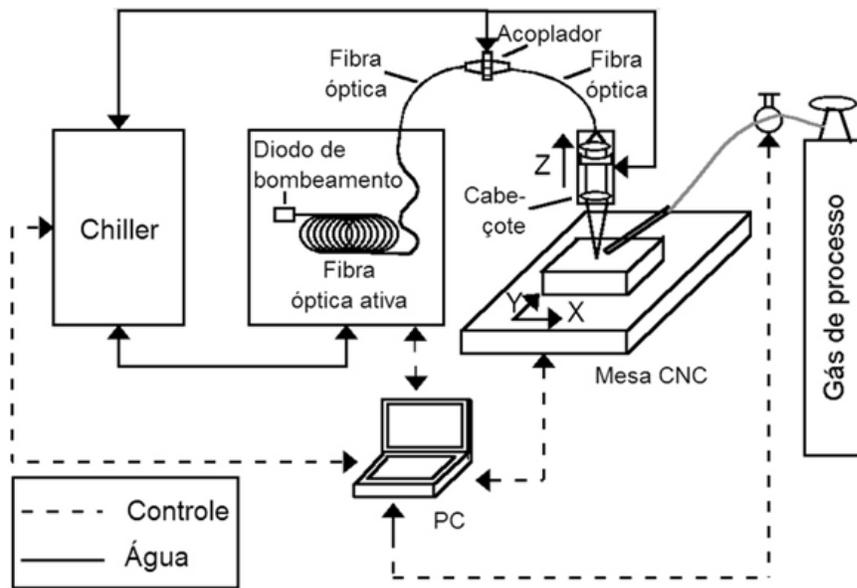


Figura 3.2: Diagrama da estação de processamento de materiais com laser a fibra (GOIA, 2010).

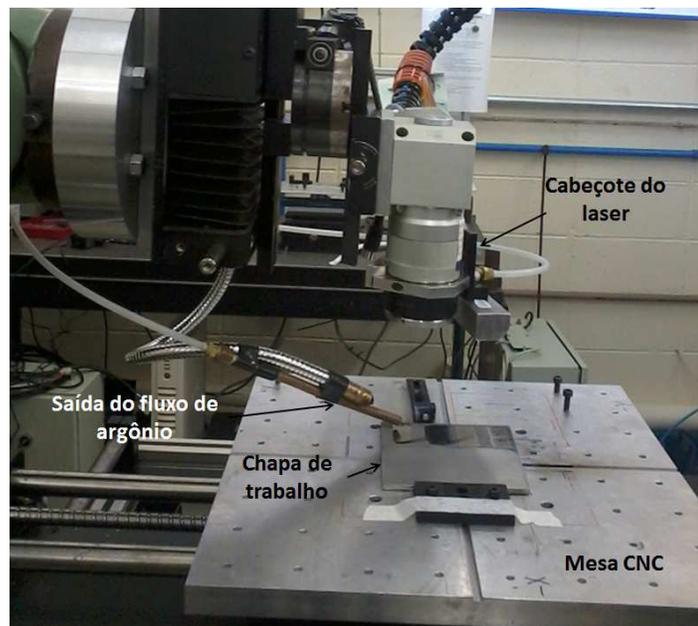


Figura 3.3: Placa de  $TiCP$  posicionada sobre a mesa CNC na estação de trabalho.

O diâmetro do feixe de laser foi alterado através da desfocalização desse feixe em relação à peça de trabalho, sendo referenciado o tamanho do diâmetro na superfície da peça. Dessa forma, usando uma distância de 10 mm entre o ponto focal do feixe de laser e a peça, obtém-se um feixe

de laser com diâmetro de 1,64 mm, enquanto uma distância de 5 mm entre o ponto focal do feixe de laser e a peça gera um diâmetro de feixe de 0,82 mm.

Tabela 3.2: Parâmetros de laser utilizados no tratamento superficial.

Amostra	Potência do laser (W)	Distância do foco (mm)	Diâmetro do feixe (mm)	Velocidade de varredura (mm/s)	DE (J/mm <sup>2</sup> )
1	200	10	1,64	10	12,2
2	200	10	1,64	7,5	16,3
3	400	10	1,64	10	24,4
4	300	10	1,64	5	36,6
5	400	10	1,64	5	48,8
6	400	5	0,82	7,5	65,0
7	300	5	0,82	5	73,2
8	400	5	0,82	5	97,6

$$DE = \frac{\text{Potência (W)}}{\text{Veloc.de varredura } \left(\frac{\text{mm}}{\text{s}}\right) \times \text{diâmetro do feixe (mm)}} \quad (\text{Equação 3.1})$$

O comprimento de cada cordão formado sobre a placa de Ti<sub>cp</sub> foi de 20 mm devendo-se, no momento do preparo das amostras, desconsiderar os cantos dos cordões devido ao tempo de varredura ser menor nesses locais.

### 3.3 Obtenção de revestimento contínuo

Com o objetivo de formar um revestimento contínuo sobre a placa de Ticp, foram selecionadas as melhores condições de trabalho encontradas na obtenção de cordões isolados. Esses parâmetros foram selecionados levando em consideração as dimensões da zona fundida formada, que devem ter o formato mais próximo possível de um semicírculo e devendo-se evitar

o formato *keyhole*; o teor de nióbio difundido da zona fundida, buscando-se concentrações em torno de 35% de Nb, valor este citado na literatura como suficiente para estabilizar a fase  $\beta$ ; resultados de módulo de elasticidade menores do que aqueles encontrados no  $Ti_{CP}$ , o mais próximo possível ao do osso e resultados de dureza mais elevados. As condições selecionadas, portanto, são exibidas na Tabela 3.3 e estão de acordo com os resultados exibidos e discutidos na seção “resultados e discussões”. Para a identificação das amostras com revestimentos contínuos a partir da sobreposição de cordões isolados, foram mantidos os mesmos números equivalentes às condições selecionadas de processamento dos cordões isolados (3 a 6), como será descrito no próximo capítulo. Acrescentou-se a letra “R” para designar as amostras como revestimento contínuo.

Tabela 3.3: Parâmetros utilizados na obtenção de revestimento sobre  $Ti_{CP}$ .

<b>Amostra</b>	<b>Potência do laser (W)</b>	<b>Distância do foco (mm)</b>	<b>Diâmetro do feixe (mm)</b>	<b>Velocidade de varredura (mm/s)</b>	<b>DE (J/mm<sup>2</sup>)</b>
<b>3R</b>	400	10	1,64	10	24,4
<b>4R</b>	300	10	1,64	5	36,6
<b>5R</b>	400	10	1,64	5	48,8
<b>6R</b>	400	5	0,82	7,5	65,0

Todos os materiais, incluindo a placa de  $Ti_{CP}$  utilizada como substrato e o pó de Nb utilizado como elemento de liga foram materiais com as mesmas características e origens dos utilizados na obtenção de cordões isolados, conforme Tabela 3.1. As condições de tratamento, além dos parâmetros do equipamento de laser, incluíram fluxo de argônio de 10 l/min ajustado sobre a peça para reduzir a reação de oxidação do material em tratamento e o gás nitrogênio, utilizado novamente para proteger a óptica de respingos e fuligem produzidos durante o processamento.

Para que houvesse a obtenção de um revestimento a partir de um feixe de laser, foram feitos vários cordões sobre o substrato, com uma taxa de sobreposição de 50% entre eles, de modo que na região inferior entre os cordões restasse uma área mínima sem tratamento. O valor definido para sobreposição foi de 0,6 mm, obtido através da média aproximada da largura da

zona fundida dos cordões isolados, como será posteriormente relatado. Foram feitos 15 cordões, em sentidos opostos, com comprimento de 4 cm cada, como demonstrado na Figura 3.4. A placa de  $Ti_{CP}$  com os revestimentos obtidos após tratamento por laser pode ser observada na Figura 3.5.

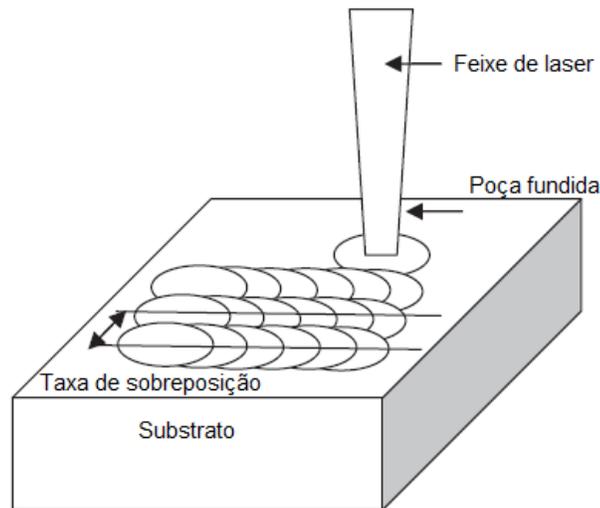


Figura 3.4: Esquema de sobreposição de cordões para a obtenção de revestimento sobre  $Ti_{CP}$  (GUAN, 2013).

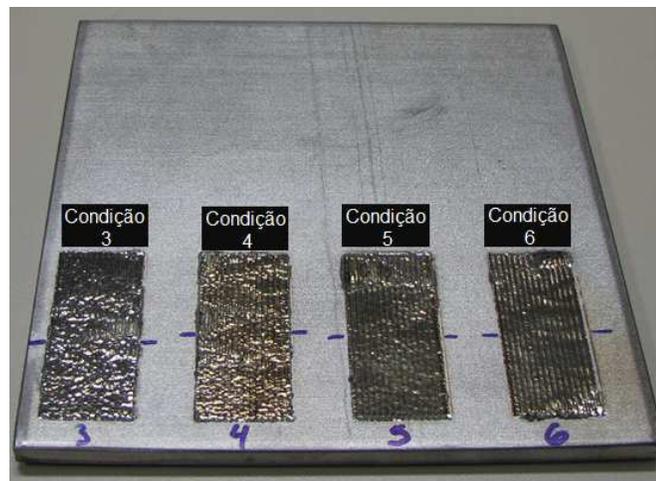


Figura 3.5: Revestimentos formados sobre placa de  $Ti_{CP}$ , através da sobreposição de cordões.

### 3.4 Caracterização das amostras

As técnicas utilizadas para a caracterização de todas as amostras resultantes do tratamento com laser tanto na obtenção de cordões isolados, como na obtenção de revestimentos foram:

- a. Microscopia óptica (MO);
- b. Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- c. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS);
- d. Espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS);
- e. Difração de raios-X (DRX).

#### 3.4.1 Microscopia óptica

Antes que as amostras fossem analisadas, as mesmas foram devidamente preparadas com base na norma de metalografia ASTM E3 (2001), que constitui das etapas de corte, embutimento, lixamento com lixas de SiC até a granulometria 1500  $\mu\text{m}$ , polimento até granulometria de 0,03  $\mu\text{m}$ , ataque ácido com solução de Kroll, sendo cada etapa sempre seguida da devida limpeza das amostras.

A microestrutura de solidificação foi, então, primeiramente observada através de um microscópio óptico, modelo Olympus BX60M (Figura 3.6), que conta com câmera digital de aquisição de imagens (*Evolution LC Color*) e programa de análise de imagens (*Image-Pro Plus* e *Materials-Pro*), de modo a se avaliar alterações nas regiões tratadas e a efetiva formação dos cordões isolados e revestimentos.



Figura 3.6: Microscópio óptico Olympus BX60M.

### 3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura, EDS e WDS.

A análise por MEV foi realizada para avaliar a alteração microestrutural causada pela incidência do feixe de laser na camada superficial, assim como nas regiões do substrato próximas a essa camada. As amostras foram limpas com álcool e secas, recobertas com ouro para condução elétrica e observadas no microscópio modelo EVO-MA15, fabricado pela Zeiss (Figura 3.7), pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp. A voltagem de aceleração utilizada nas análises foi de 20kV.

Através das imagens obtidas por MEV foi possível medir as áreas, larguras e profundidades das zonas fundidas e as profundidades das zonas termicamente afetadas dos cordões, que foram determinadas através da média de cinco medidas dessa região ao redor do cordão formado. Foi possível também medir as profundidades das zonas fundidas e termicamente afetadas dos revestimentos, cujos valores obtidos também são expressos em forma de média e desvio-padrão.

As composições químicas dos cordões foram analisadas através de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplado ao MEV e a análise química dos revestimentos foi realizada por espectroscopia por comprimento de onda dispersivo (WDS). Na técnica de EDS, as medidas foram realizadas em diversos pontos da amostra, considerando as regiões próximas à superfície, centrais e próximas ao substrato, de forma a se obter resultados significativos de todo o cordão. Na técnica de WDS áreas maiores foram utilizadas para determinação das composições químicas, levando-se também em conta todas as regiões do cordão. As zonas termicamente afetadas também foram analisadas de modo a verificar a introdução de elementos de liga nessa região, durante o tratamento.



Figura 3.7: Microscópio Eletrônico de Varredura EVO-MA15, marca Zeiss.

### 3.4.3 Difração de raios-X

Com o objetivo de confirmar as fases presentes nas zonas fundidas formadas após o tratamento superficial com laser foi empregada a técnica de difração de raios-X. Para tanto, foi utilizado um equipamento modelo X'Pert Powder fabricado pela Panalytical com ânodo de Cu e detector PIXcel ultra rápido em geometria Bragg-Brentano, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp (Figura 3.8).

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e curtos comprimentos de onda. Em uma estrutura cristalina os átomos estão dispostos em uma rede periódica tridimensional sendo a célula unitária o menor período de identidade. As ondas eletromagnéticas de raios-X têm comprimentos de onda da mesma ordem de tamanho do espaçamento interatômico das células unitárias e são, portanto, adequadas para investigar as propriedades dos materiais (DITTRICH, 2009).

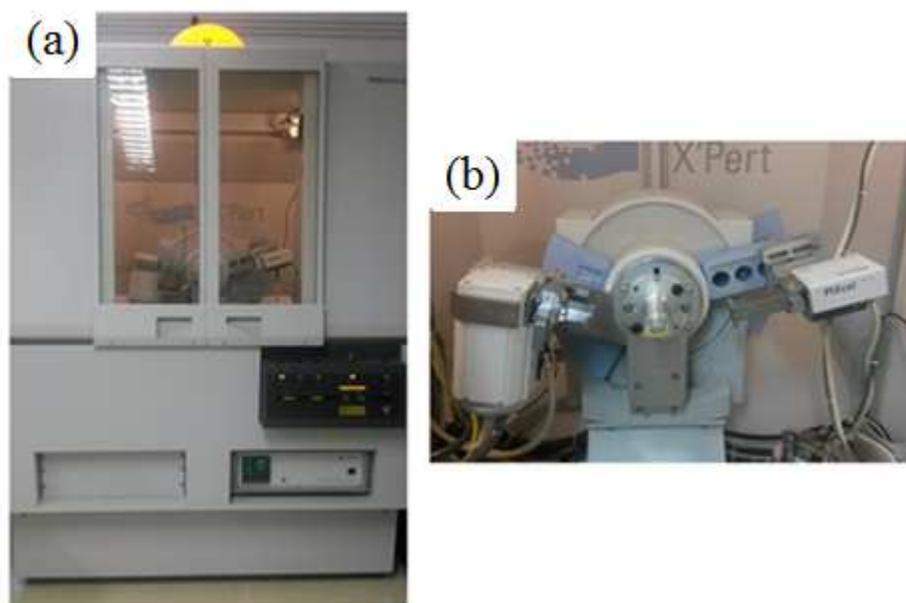


Figura 3.8: Difrator de raios-X modelo X'Pert Powder fabricado pela Panalytical (a), com detalhe interno do equipamento (b).

Na difração de raios-X o feixe eletromagnético incide sobre um átomo isolado e seus elétrons são excitados causando o espalhamento dos raios-X com o mesmo comprimento de onda e frequência. O arranjo periódico e regular da estrutura cristalina dos metais provoca uma interferência construtiva em algumas direções e as condições geométricas necessárias para que ocorra essa interferência construtiva é dada pela lei de Bragg (Equação 3.2), onde  $d$  é a distância entre planos idênticos na estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos de rede e  $\lambda$  é o comprimento de onda de ordem  $n$ . A lei de Bragg especifica que a interferência construtiva resulta apenas quando a diferença no comprimento do percurso dos feixes refletidos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 3.2})$$

Cada conjunto de planos de rede (hkl) na estrutura reflete em um ângulo de incidência específico  $2\theta$ , correspondente à distância interplanar  $d_{hkl}$  e com uma intensidade específica, correspondente ao tipo de arranjo atômico disposto neste plano. A intensidade do feixe de raios-X difratado,  $I$ , é correlacionada com a seção transversal de dispersão de um elétron. A seção transversal de dispersão dos átomos é diferenciada pelo número de elétrons nos orbitais atômicos que conduzem aos fatores de forma atômicos de elementos específicos. O arranjo periódico dos átomos e sua distribuição espacial da densidade de elétrons são responsáveis pela distribuição da intensidade medida de raios-X refletidos. A rotação de um único cristal em um feixe de raios-X monocromáticos produz uma matriz tridimensional de reflexões individuais. A posição e a intensidade de cada reflexão são definidas pela geometria da célula unitária e o tipo e as posições dos átomos. Assim, as reflexões contêm a informação estrutural completa. O conjunto de todas as reflexões observáveis, projetadas para uma dimensão e impressos como diagrama de intensidade versus  $2\theta$  é, então, uma impressão digital específica de um composto cristalino (DITTRICH, 2009).

O ensaio de difração de raios-X é realizado empregando-se um equipamento chamado difratômetro. Nesse equipamento a amostra é colocada em um porta amostras e o ângulo de incidência ( $2\theta$ ) do feixe é variado. Os feixes de raios-X difratados pelo material são recebidos em um detector. Através dessa técnica é possível determinar a estrutura cristalina, tamanho e geometria da célula unitária, arranjo dos átomos dentro da célula unitária, orientações cristalinas de monocristais, identificação química qualitativa e quantitativa, tensões residuais e tamanhos de cristais (CALLISTER, 2002).

As amostras tratadas com laser para a obtenção de cordões isolados e revestimentos foram analisadas por difração de raios-X na região superficial, onde o feixe de laser incidiu. As superfícies foram lixadas para retirar a irregularidade superficial e expor uma região mais representativa da zona fundida. A técnica de incidência de raios-X utilizada nos cordões isolados foi a técnica foco ponto, que incide um feixe estreito sobre a amostra, próprio para analisar

pequenas áreas, como é o caso dos cordões formados nesse trabalho. Já para a análise dos revestimentos foi utilizada a técnica de foco em linha.

#### **3.4.4 Nanoindentação instrumentada**

A técnica de nanoindentação instrumentada foi utilizada neste trabalho com o objetivo de se obter valores de módulo de elasticidade e dureza Vickers das amostras tratadas com laser, uma vez que o tamanho das mesmas não era suficiente para a realização de outras técnicas, como a técnica de emissão acústica. O equipamento utilizado foi o da marca CSM Instruments, modelo TTX-NHT, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da Unicamp (Figura 3.9). Esse equipamento é composto por um indentador de diamante tipo Berkovich, trabalhando com coeficiente de Poisson de 0,30 e carga máxima de 200 mN.

A técnica de nanoindentação instrumentada permite a determinação dos valores tradicionais de dureza e módulo de elasticidade sem a necessidade de se medir o tamanho da marca de penetração produzida pela força aplicada. Permite medições precisas da variação contínua da carga como uma função da profundidade de penetração do indentador,  $h$ , até níveis de nanômetros. É, portanto, uma abordagem mais simples para medir as propriedades mecânicas de estruturas, podendo-se avaliar uma gama de materiais, incluindo pequenos filmes finos, além de não demandar muito tempo de análise (LUCCA, 2010).



Figura 3.9: Equipamento de nanoindentação instrumentada da marca CSM Instruments, modelo TTX-NHT.

Essa técnica se baseia na gravação contínua de uma força aplicada e da profundidade resultante da penetração de um indentador ao longo de um ciclo de carga e descarga. Há diversos tipos de materiais utilizados como indentador, como diamante, tungstênio, carboneto e safira e as geometrias do indentador comumente utilizadas incluem: piramidal com base quadrada (Vickers), piramidal com base triangular (Berkovich e canto de cubo) e esférico. O penetrador do tipo Berkovich possui forma de pirâmide com um triângulo equilátero como base e um ângulo de  $65,03^\circ$  entre os eixos da pirâmide e as três faces, como é mostrado na Figura 3.10 (LUCCA, 2010), (OLIVER, 2003).

A norma ISO 14577 fornece as informações necessárias para realização das análises e a norma ISO 14577-1 define três faixas de aplicação de testes de indentação instrumentada: faixa nano, com profundidade de indentação máxima ( $h_{max}$ ) de 200 nm; faixa micro, com  $h_{max}$  maior que 200 nm e força de ensaio máxima ( $F_{max}$ ) menor que 2N; e faixa macro, com  $F_{max}$  maior ou igual a 2N e menor ou igual a 30 kN (LUCCA, 2010).

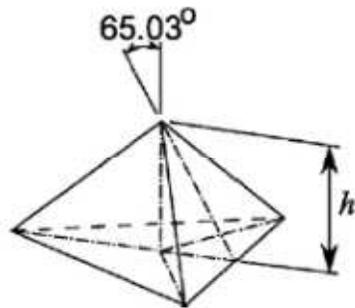


Figura 3.10: Representação do indentedor tipo Berkovich.

Neste trabalho o método utilizado para análise dos dados e cálculo dos valores de dureza e módulo de elasticidade foi o método de Oliver-Pahr. Segundo Oliver e Pahr (2004), um ciclo de carga e descarga durante o ensaio de nanoindentação instrumentada gera uma curva chamada de curva carga-deslocamento (P-H) (Figura 3.11). Através da representação dessa curva pode-se notar que há dois fatores principais que devem ser considerados: a força máxima aplicada ( $F_{max.}$ ) e o deslocamento máximo ( $h_{max.}$ ). Ainda na curva carga-deslocamento, pode-se identificar fatores como a profundidade final ( $h_p$ ), que corresponde a indentação permanente depois que se remove a força de ensaio. A partir do gráfico gerado durante o ensaio, pode-se obter alguns valores que serão utilizados para calcular o módulo de elasticidade em MPa e a dureza Vickers.

Primeiramente, é necessário avaliar e medir as profundidades geradas na indentação, que são exibidas na Figura 3.12. Ao se pressionar o indentedor contra a superfície, é gerada uma profundidade de indentação  $h$ .  $H_c$  representa a profundidade de contato do indentedor com a amostra,  $h_s$  a profundidade abaixo da superfície sem contato com o indentedor e finalmente,  $h_p$  representa a profundidade de indentação permanente depois de se remover toda a carga.

A determinação precisa dessas profundidades requer uma avaliação também precisa do ponto zero da profundidade. A norma ISO 14577 especifica que a incerteza na determinação do ponto zero deve ser menor que 1% da profundidade de indentação máxima para uma variação

macro e micro. Para uma variação nano a incerteza pode ser maior que 1%, entretanto deve ser avaliada e gravada (LUCCA, 2010).

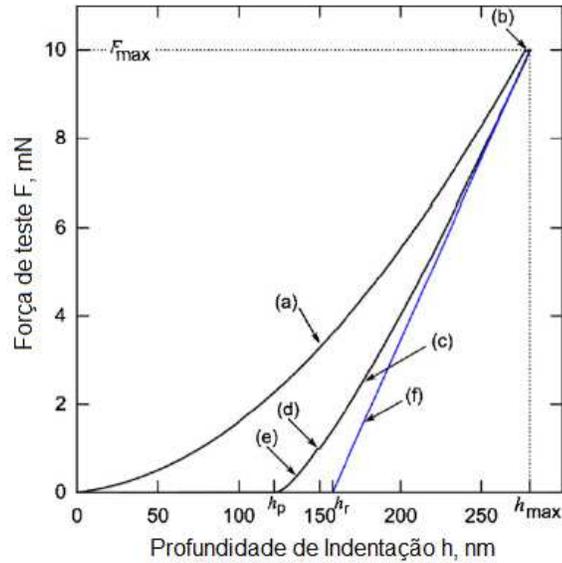


Figura 3.11: Curva Carga x Deslocamento ou Força x Profundidade referente a um ciclo de carregamento-descarregamento mostrando a aplicação da carga de teste (a), a retenção na força máxima (b), a primeira parte do descarregamento (c), a permanência em 10% da força máxima (d), o descarregamento final (e) e a linha tangente à curva de descarregamento (f).

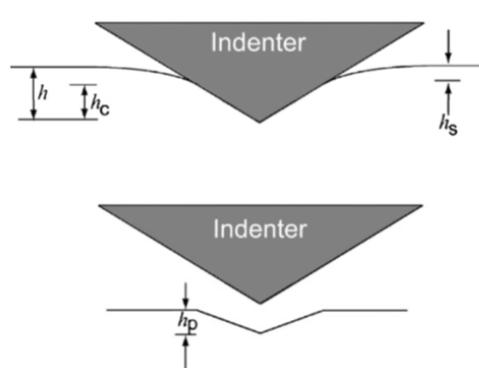


Figura 3.12: Esquema do processo de descarregamento mostrando parâmetros que caracterizam a geometria de contato.

Deve-se conhecer também a área de contato entre o indentador e a amostra, a qual pode ser determinada conhecendo-se a geometria do indentador e aprofundidade de contato,  $h_c$ , através da função de área do penetrador.

A função de área do penetrador fornece a área do penetrador em função da distância a partir de sua ponta. A profundidade de contato,  $h_c$ , pode ser obtida na curva Carga x Deslocamento, utilizando-se a inclinação da curva de descarregamento (Figura 3.11c) da seguinte maneira: 80% da curva Carga x Deslocamento é ajustada à equação

$$F = k(h - h_p)^m \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde  $F$  corresponde à força aplicada,  $h$ , corresponde à profundidade,  $h_p$ , corresponde à profundidade plástica permanente,  $k$  e  $m$  são constantes. Essa equação é, então, diferenciada com respeito à profundidade para se obter a inclinação da curva de descarregamento que é avaliada no ponto de força máxima. A interceptação do eixo de profundidade pela linha tangente à curva de descarregamento (Figura 3.11f) fornece a profundidade  $h_r$ . Dessa forma, a profundidade de contato,  $h_c$ , pode ser calculada pela Equação 3.4. Para o indentador Berkovich  $\varepsilon = 0,75$  (LUCCA, 2010).

$$h_c = h_{\text{máx}} - \varepsilon (h_{\text{máx}} - h_r) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Assumindo que  $F(d)$  seja a função área que descreve a área projetada (ou seção transversal) do indentador a uma distância  $d$  de sua ponta, a área de contato pode ser finalmente calculada como mostra a Equação 3.5.

$$A = F(h_c) \quad (\text{Equação 3.5})$$

Para o cálculo da dureza ( $H_{it}$ ) utilizam-se os mesmos dados obtidos pela curva de carga-deslocamento e o valor de área de contato, aplicando-se a fórmula da Equação 3.6 (LUCCA, 2010).

$$Hit = \frac{Fmax}{Ap(hc)} \quad \text{(Equação 3.6)}$$

onde  $Fmax$  é a força de teste máxima e  $Ap(hc)$  é a área projetada de contato do penetrador avaliada a uma profundidade  $hc$ . Uma vez que esta definição de dureza é baseada na área de contato com carga, pode-se desviar da dureza tradicional medida a partir da área da impressão de dureza residual, se houver recuperação elástica significativa durante a descarga. No entanto, isto é, geralmente, importante apenas em materiais com valores extremamente pequenos de  $E/H$ .

O módulo de elasticidade pode ser calculado como uma relação com a rigidez de descarga ( $S$ ) (Equação 3.7) onde  $\beta$  é uma unidade que tem sido usada para contabilizar os desvios na rigidez causada pela falta de simetria axial em penetradores piramidais. O módulo elástico efetivo ( $E_{eff}$ ) é o definido pela Equação 3.8. Rigidez e coeficiente de Poisson são definidos por  $E$  e  $\nu$ , respectivamente. Essas mesmas grandezas referentes ao indentador equivalem a  $Ei = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$  (OLIVER, 2004).

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad \text{(Equação 3.7)}$$

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{(Equação 3.8)}$$

A norma ISO 14577 estabelece ainda que a peça de teste deve ser livre de impurezas e devem estar alinhadas de tal forma que a superfície seja perpendicular à direção da força de teste. A rugosidade da superfície,  $Ra$ , da peça de teste deve ser menor que 5% da profundidade de indentação máxima para variação macro e micro. Na ordem nano isso pode não ser possível. Para excluir a influência do apoio da peça de teste na medida de dureza e módulo de elasticidade a espessura da peça de teste deve ser maior que 10 vezes a profundidade de indentação máxima ou três vezes o diâmetro máximo de indentação, o que for maior (LUCCA, 2010).

Foram feitas indentações na seção transversal de cada amostra para analisar a região modificada (zona fundida), a região afetada pelo calor do laser (zona termicamente afetada) e o

metal base, para se dispor de valores de referência. Na zona fundida 15 indentações foram realizadas, de modo a se obter valores em uma maior área possível dessa região. Na zona termicamente afetada foram realizadas 10 indentações e no metal base mais 10 indentações. Foi mantida uma distância de 0,05 mm entre cada endentação, conforme esquema da matriz de indentações representada na Figura 3.13.

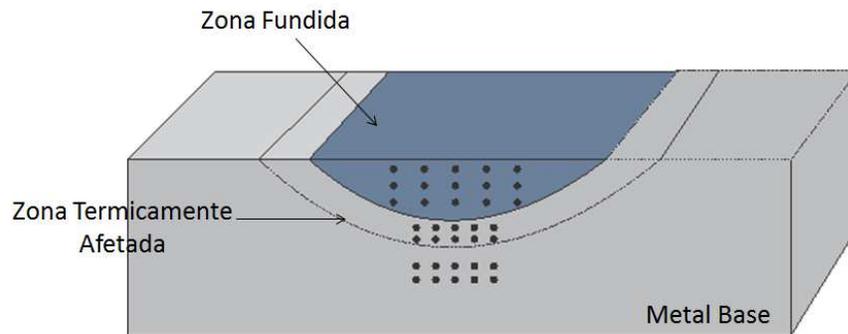


Figura 3.13: Matriz de indentações produzidas nas seções transversais das amostras de cordões isolados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados e discutidos a seguir referem-se às amostras produzidas na obtenção de ligas Ti-Nb na superfície de  $Ti_{CP}$ , através da técnica de laser com adição de pó de nióbio e a avaliação da alteração da rigidez e dureza superficial, através de caracterização por nanoindentação. Inicialmente, serão descritos os resultados relacionados com a obtenção de cordões isolados e, posteriormente, os resultados dos revestimentos contínuos obtidos através da sobreposição de cordões isolados.

### 4.1 Caracterização dos cordões isolados

Para que se pudesse assegurar a formação de um revestimento contínuo na superfície de  $Ti_{CP}$  foram previamente definidas as condições de tratamento através da variação dos parâmetros do equipamento na obtenção de cordões isolados, conforme demonstrado na Tabela 3.2. Para definir as melhores condições de trabalho, foram feitas análises microestruturais, medidas dimensionais das zonas fundidas e termicamente afetadas, assim como medidas de módulo de elasticidade e dureza. Neste trabalho, a obtenção de uma liga Ti-Nb na superfície de placas de  $Ti_{CP}$  é esperada, estudando-se o efeito da variação dos parâmetros do laser como potência, velocidade de varredura e diâmetro do feixe.

#### 4.1.1 Microscopia óptica

A caracterização por microscopia óptica (MO) da seção transversal dos cordões isolados possibilitou revelar as regiões afetadas pela energia do laser quando esta é aplicada com diferentes parâmetros de processamento. As regiões modificadas são classificadas em zona

fundida (ZF) e zona termicamente afetada (ZTA), enquanto o metal base (MB) compõe o substrato, que não apresentou alteração. A Figura 4.1 mostra a seção transversal das amostras tratadas com laser com os diversos parâmetros de processamento.

As amostras obtidas com as menores densidades de energia (Figuras 4.1a e 4.1b), ou seja, as amostras 1 e 2, tratadas com densidade de energia de 12,2 e 16,3 J/mm<sup>2</sup>, respectivamente, não mostram alteração microestrutural significativa, ocorrendo, possivelmente, apenas a refusão de uma fina camada da superfície do substrato, com pouca ou nenhuma incorporação do elemento de liga. No entanto, observa-se nessas, uma ZTA em forma de calota, com alteração no formato dos grãos.

As amostras obtidas com densidades de energia intermediárias (Figuras 4.1c a 4.1f), ou seja, as amostras 3, 4, 5 e 6, tratadas com densidade de energia de 24,4, 36,6, 48,8 e 65 J/mm<sup>2</sup>, respectivamente, exibem a formação de uma região com formato aproximado a uma calota bem delineada na camada superficial da amostra, que representa a ZF. Também, nessas amostras, é possível observar as ZTAs, que aparentemente apresentam a mesma espessura para todas as amostras.

As amostras obtidas com as maiores densidades de energia (Figura 4.1g e 4.1h), ou seja, as amostras 7 e 8, tratadas com densidade de energia de 73,2 e 97,6 J/mm<sup>2</sup>, respectivamente, mostram uma alteração brusca no formato da ZF, podendo-se notar uma camada superficial saliente acima da superfície devido ao efeito de ablação, que corresponde à remoção do material por vaporização devido à irradiação produzida pelo feixe de laser. Com relação às ZTAs, observa-se, como nas amostras anteriores, uma espessura praticamente constante com pequena alteração na morfologia dos grãos.

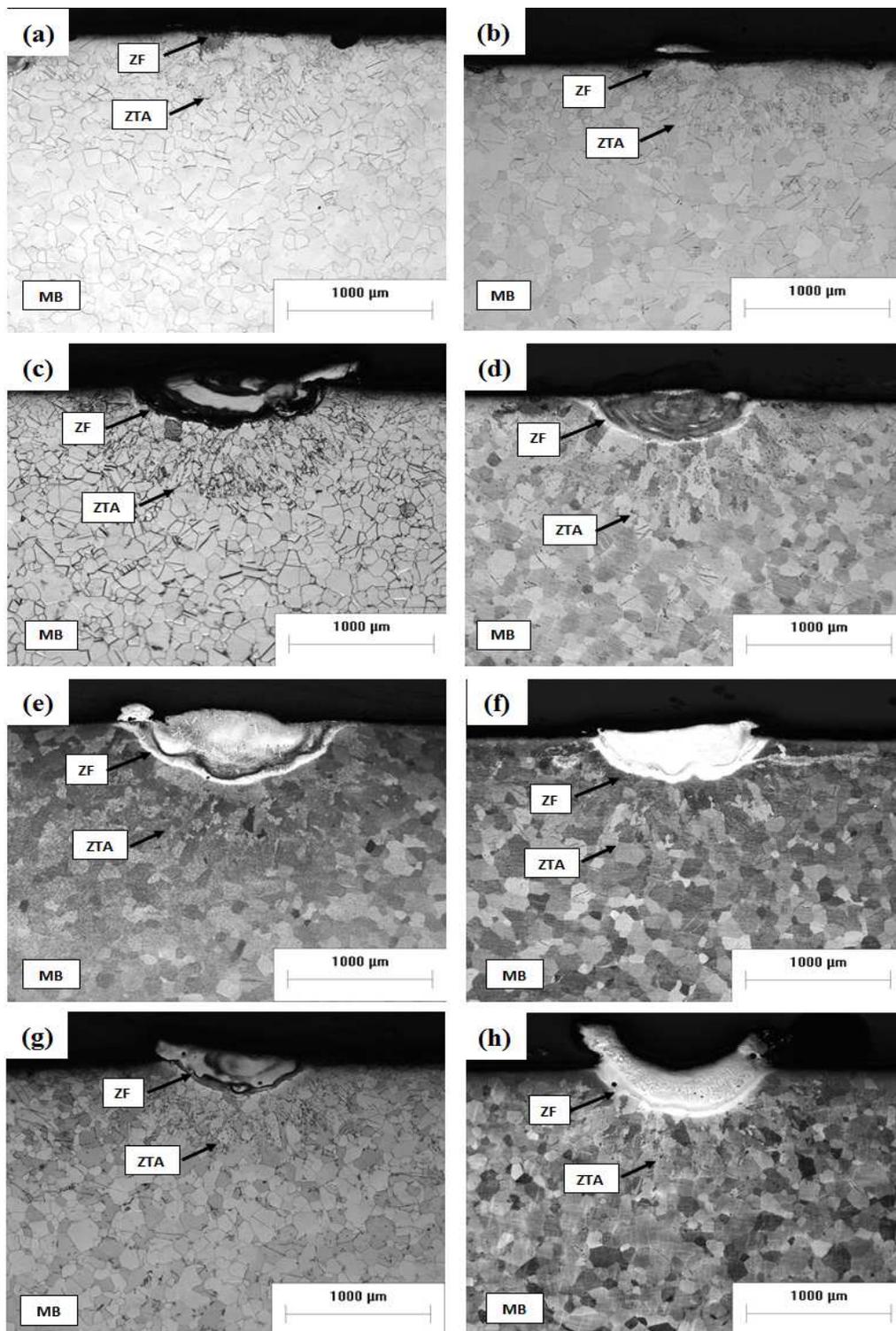


Figura 4.1: Microestruturas obtidas por MO da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de cordões isolados, com densidade de energia (DE) de 12,2 (a), 16,3 (b), 24,4 (c), 36,6 (d), 48,8 (e), 65 (f), 73,2 (g) e 97,6 J/mm<sup>2</sup> (h).

#### 4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para ampliar a caracterização feita por MO, avaliando as alterações composicionais e estruturais das ZFs, provocadas pelo tratamento por laser e adição de pós e permitindo uma análise mais precisa das alterações dimensionais das ZFs e ZTAs. As microscopias eletrônicas resultantes podem ser observadas na Figura 4.2. As análises por MEV corroboram as observações feitas por MO, especialmente quanto ao formato de calota das ZFs das amostras 3 a 6 e do formato com excesso de saliência das amostras 7 e 8.

Como foi utilizado o modo de elétrons retroespalhados (*back-scattered electrons*, BSE), as imagens da Figura 4.2 permitem a observação de contraste químico pela massa do elemento presente. Como o Nb é mais pesado que o Ti, as regiões mais claras indicam a incorporação de Nb na ZF.

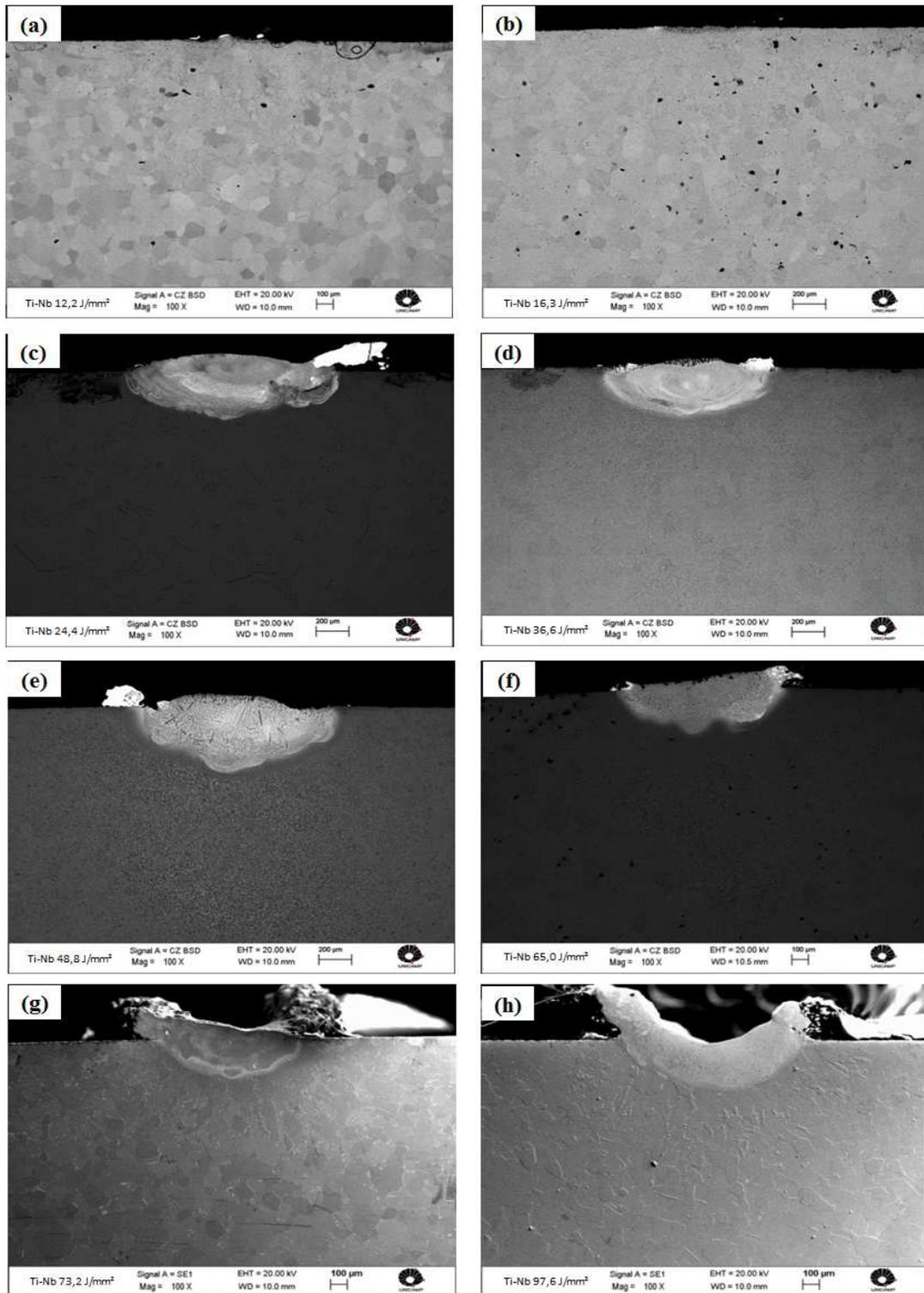


Figura 4.2: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de cordões isolados, com DE de 12,2 (a), 16,3 (b), 24,4 (c), 36,6 (d), 48,8 (e), 65 (f), 73,2 (g) e 97,6 J/mm<sup>2</sup> (h).

#### 4.1.2.1 Alterações dimensionais dos cordões isolados

Através das medidas das áreas, larguras e profundidades das ZFs e das ZTAs, apresentadas na Tabela 4.1, é possível correlacionar as alterações causadas pelo aumento da densidade de energia, através da variação dos parâmetros de trabalho.

Tabela 4.1: Medidas de área, profundidade e largura das zonas fundidas (ZF) e profundidade das zonas termicamente afetadas (ZTA), com a variação da densidade de energia (DE).

Amostras	DE (J/mm <sup>2</sup> )	ZF			ZTA
		Área (mm <sup>2</sup> )	Largura (mm)	Profund. (mm)	Profund. (mm)
1	12,2	0,03	0,74	0,05	0,4±0,1
2	16,3	0,03	0,65	0,05	0,5±0,2
3	24,4	0,39	1,33	0,44	0,5±0,1
4	36,6	0,29	1,09	0,36	0,6
5	48,8	0,45	1,19	0,51	0,6±0,1
6	65	0,26	1,12	0,37	0,5±0,2
7	73,2	0,24	0,85	0,30	0,5±0,2
8	97,6	0,44	1,14	0,32	0,4

A Figura 4.3 mostra a relação entre a DE com as dimensões obtidas das ZFs e das ZTAs. Os valores de potência do feixe de laser estão plotados para posterior discussão desses resultados. Era esperado que o aumento da DE produzisse um aumento das dimensões das ZFs dos cordões produzidos pela técnica. No entanto, observa-se que o aumento da DE não produziu um aumento correspondente das dimensões das ZFs. Por exemplo, o aumento de 24,4 para 36,6 J/mm<sup>2</sup> produziu um decréscimo tanto na profundidade quanto na largura do cordão e, conseqüentemente, na área da seção transversal das ZFs. O mesmo fenômeno volta a ocorrer com o aumento de 48,8 para 65,0 e para 73,2 J/mm<sup>2</sup>.

O aumento nas dimensões observado no gráfico da Figura 4.3, para as amostras 7 e 8, principalmente quando se aumenta a potência na amostra 8, intensificando a DE, é explicado pelo efeito de ablação que ocorreu no material, que como explicado anteriormente, causou a vaporização do Nb e de parte do substrato de TiCp. Mesmo com a formação de uma depressão na superfície o aumento da área na amostra 8 é significativo devido à formação de uma saliência nas regiões laterais da ZF.

Pode-se observar também que nas ZFs as larguras são sempre maiores que as profundidades, evidenciando o formado de calota produzido nos cordões, o que é satisfatório quando se deseja formar um revestimento superficial contínuo através da sobreposição de tais cordões. Quanto às profundidades das ZTAs, assim como observado nas imagens de microscopia óptica, nota-se no gráfico da Figura 4.3 valores quase constantes entre todas as amostras.

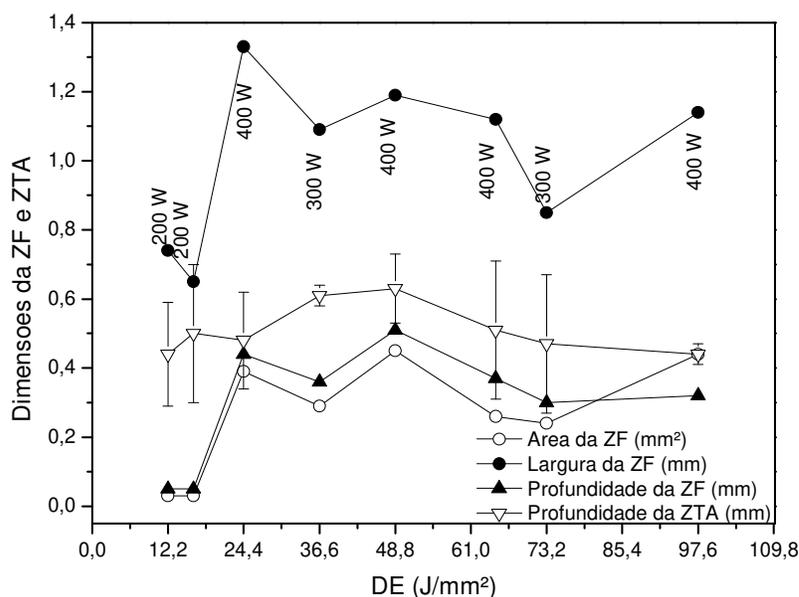


Figura 4.3: Alterações dimensionais da ZF e ZTA provocadas por diferentes aplicações de DE no tratamento de cordões isolados e as potências do laser utilizadas em cada amostra.

Uma vez que não foi possível observar uma correlação entre os resultados dimensionais e as densidades de energia, torna-se necessário a análise individual do efeito de cada parâmetro de

processamento sobre o formato da ZF. Tal análise é realizada sobre a área da ZF, pois a largura e a profundidade estão relacionadas com esse valor.

Para analisar isoladamente o efeito da variação da potência do feixe de laser sobre a área da ZF, foram comparados três pares de condições nos quais foi variado apenas esse parâmetro, enquanto os demais foram mantidos constantes. A Tabela 4.2 mostra os pares de condições analisados, as correspondentes variações da potência do feixe de laser e da DE e as consequentes variações da área da ZF. O mesmo método de análise será posteriormente utilizado para a análise da velocidade de varredura e do diâmetro do feixe de laser.

Observa-se que entre as amostras 1 e 3 houve um aumento de 100% na potência do feixe de laser e esse aumento produziu um aumento de mais de 1000% na área da ZF. Entre as amostras 4 e 5 houve um aumento de 33% na potência do feixe de laser e a consequente produção de um aumento de 55% na área da ZF. Finalmente, entre as amostras 7 e 8 o mesmo aumento de 33% na potência do feixe de laser produziu um aumento de 83% na área da ZF.

Tabela 4.2: Pares de amostras nos quais variaram apenas a potência, com os valores de velocidade de varredura (Vv) e diâmetro do feixe (Df) utilizados e a consequente variação da área da ZF através da variação da DE.

<b>Amostras</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Variação da potência (%)</b>	<b>DE (J/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Variação da DE (%)</b>	<b>Área da ZF (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Variação da área da ZF (%)</b>
1 e 3 Vv: 10 mm/s Df: 1,64 mm	200 400	100	12,2 24,4	100	0,03 0,39	1293
4 e 5 VV: 5 mm/s Df: 1,64 mm	300 400	33	36,6 48,8	33	0,29 0,45	55
7 e 8 VV: 5 mm/s Df: 0,82 mm	300 400	33	73,2 97,6	33	0,24 0,44	83

Em relação à amostra 8, na qual se observa que o perfil da ZF apresenta forma de uma cavidade, provavelmente devido ao efeito de ablação e vaporização de parte do material da

superfície quando a poça fundida foi formada, ocorreu um deslocamento de material induzido pela pressão do metal líquido na região de ablação, explicando, assim, o formato côncavo da ZF e o conseqüente aumento da área.

Desse modo, nota-se que um pequeno aumento na DE (33%) produzido pelo aumento da potência do feixe de laser (33%) produziu aumentos significativos sobre a área da ZF (55 e 83%). Já um aumento de 100% na DE produziu um aumento ainda mais significativo da área da ZF (1293%). Assim, observa-se uma forte influência da potência do feixe de laser sobre as dimensões da ZF, sendo que quanto maior o aumento da potência, maior foi o aumento da ZF.

De forma análoga, analisou-se a influência isolada da velocidade de varredura do feixe de laser no formato da ZF. Aqui deve ser considerado que o aumento da velocidade de varredura produz uma diminuição da DE e assim, seria esperado que a diminuição da velocidade de varredura do feixe de laser produzisse um aumento na ZF. Foram então comparados três pares de condições nos quais variou-se apenas a velocidade de varredura, enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes. A Tabela 4.3 mostra os pares de condições analisados, as correspondentes variações da velocidade de varredura e da DE e as conseqüentes variações da área da ZF.

Nota-se que entre as amostras 1 e 2 houve uma diminuição de 25% na velocidade de varredura do feixe de laser com o correspondente aumento da DE (33%), não produzindo aumento na área da ZF. Entre as amostras 3 e 5, houve uma diminuição de 50% na velocidade de varredura do feixe de laser (100% de aumento da DE) com conseqüente aumento de apenas 16% na área da ZF. Já entre as amostras 6 e 8 uma diminuição de 33% na velocidade de varredura do feixe de laser (50% de aumento da DE) produziu um aumento de 69% na área da ZF, aumento esse que pode ser novamente explicado pela formação de uma cavidade na amostra 8 devido ao efeito de ablação produzido pelo feixe de laser na superfície do material. Dessa forma, descartando-se o par de amostras 6 e 8, já que a vaporização do material deve ser evitada, nota-se que enquanto um pequeno aumento da DE (33%) provocado por uma pequena redução da velocidade de varredura (25%) não produziu uma variação na área da ZF, observa-se que o

aumento da DE em 100% produzido por uma maior redução da velocidade de varredura (50%), provocou um pequeno aumento na área da ZF.

Tabela 4.3: Pares de amostras nos quais variaram apenas a velocidade de varredura (Vv), com os valores de potência (P) e diâmetro do feixe (Df) utilizados e a consequente variação da área da ZF através da variação da DE.

Amostras	Vv (mm/s)	Varição da Vv (%)	DE (J/mm <sup>2</sup> )	Varição da DE (%)	Área da ZF (mm <sup>2</sup> )	Varição da área da ZF (%)
1 e 2 P: 200 W Df: 1,64 mm	10 7,5	-25	12,2 16,3	33	0,03 0,03	0
3 e 5 P: 400 W Df: 1,64 mm	10 5	-50	24,4 48,8	100	0,39 0,45	16
6 e 8 P: 400 W Df: 0,82 mm	7,5 5	-33	65,0 97,6	50	0,26 0,44	69

Seguindo o mesmo raciocínio, analisou-se a influência isolada do diâmetro do feixe de laser no formato da ZF. Aqui, seria esperado que o aumento da DE com a diminuição do diâmetro do feixe de laser produzisse um aumento da ZF. Foram então comparados dois pares de condições nos quais foi variado apenas o diâmetro do feixe de laser, enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes. A Tabela 4.4 mostra os pares de condições analisados, as correspondentes variações do diâmetro do feixe de laser e da DE e as consequentes variações da área da ZF.

Observa-se que em ambos os pares de amostras, uma diminuição de 50% do diâmetro do feixe de laser correspondeu a um aumento de 100% da DE. Entretanto, este aumento reduziu a área da ZF em 17,2%, entre as amostras 4 e 7 e entre as amostras 5 e 8 provocou uma diminuição da área da ZF de apenas 2,2%.

Uma vez que as amostras 7 e 8 foram aquelas que apresentaram a formação de uma saliência nas laterais da ZF, com um possível efeito de ablação, pode-se concluir que, nesse caso, a redução do diâmetro do feixe aparece como um fator que proporcionou a alteração da interação

entre o feixe de laser e o material base, não sendo possível fazer uma correlação direta entre a variação desse parâmetro e a variação da área da ZF, pois a própria morfologia desta também foi alterada.

Tabela 4.4: Pares de amostras nos quais variaram apenas o diâmetro do feixe (Df), com os valores de potência (P) e velocidade de varredura (Vv) utilizados e a consequente variação da área da ZF através da variação da DE.

<b>Amostras</b>	<b>Df (mm)</b>	<b>Varição do Df (%)</b>	<b>DE (J/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Varição da DE (%)</b>	<b>Área da ZF (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Varição da área da ZF (%)</b>
4 e 7 P: 300 W Vv: 5 mm/s	1,64 0,82	-50	36,6 73,2	100	0,29 0,24	-17,2
5 e 8 P: 400 W Vv: 5 mm/s	1,64 0,82	-50	48,8 97,6	100	0,45 0,44	-2,2

Pode-se concluir que entre os três parâmetros de processamento analisados individualmente, a potência do feixe de laser é o parâmetro que afeta mais significativamente a área da ZF, seguido pela velocidade de varredura, que apesar de influenciar menos em relação à potência, também deve ser considerada. Assim, aumentos de potência foram acompanhados por aumentos significativos na área da ZF, enquanto a redução da velocidade de varredura produziu aumento menos significativo na área da ZF, possivelmente porque a alteração desse parâmetro interfere na dissipação térmica, já que o tempo de interação entre o feixe e o material aumenta com a diminuição da velocidade de varredura. Por fim, o aumento da DE com a diminuição do diâmetro do feixe de laser não é uma comparação considerável, pois o surgimento do efeito de ablação alterou a morfologia do cordão, levando à formação de uma cavidade na superfície do material.

Assim, os diferentes parâmetros de processamento interferem de maneira distinta sobre as dimensões da ZF. Como neste trabalho utilizou-se uma variação crescente da DE, porém obtida através da variação de diferentes parâmetros de processamento, não se observou uma relação diretamente proporcional entre a DE e o volume da ZF. Independente da DE, do diâmetro e da

velocidade de varredura do feixe de laser, todo aumento da DE provocado pelo aumento da potência do feixe de laser (Figura 4.3) produziu aumento do volume da ZF. Além disso, comparando as amostras 3 e 4 ou as amostras 5 e 7, observa-se uma diminuição do volume da ZF mesmo tendo havido um aumento da DE, corroborando a preponderância desse parâmetro sobre os demais.

Fogagnolo e colaboradores (2013), através do tratamento superficial de  $Ti_{cp}$  com laser e adição de pós, também observaram que um aumento na potência do feixe de laser de 200 para 400 W causava um aumento na ZF. Entretanto, utilizando distância focal de 10 mm, velocidade de varredura de 10 mm/s e potência de 400W, verificaram que a morfologia da poça fundida tende ao modo keyhole, o que não ocorre no presente trabalho, para as mesmas condições.

#### **4.1.2.2 Composição química dos cordões isolados**

A análise por EDS foi realizada para estimar a porcentagem em massa de Nb diluída na poça fundida e, portanto, introduzida como elemento de liga na camada modificada. Os resultados da composição química da ZF são apresentados na Figura 4.5, na qual estão expressos pelos valores mínimos e máximos encontrados na ZF das amostras obtidas pelas diferentes DE e também na Figura 4.4, na qual se plota, para efeitos de comparação, a largura dos cordões em função da DE.

A Tabela 4.5 mostra claramente que há uma grande heterogeneidade composicional em todas as amostras, com variação do teor de Nb dependente da região analisada. Pode-se observar através da Figura 4.4, que não há uma dependência entre os teores de Nb e a DE utilizada para a obtenção das amostras, o que repete a não correlação verificada entre a DE e o volume da ZF. Porém, em todas as situações em que se aumentou simultaneamente a DE e a potência do feixe de laser, observou-se um aumento do teor de Nb introduzido como elemento de liga na região modificada, também de forma similar ao observado com o volume das ZFs.

Tabela 4.5: Teores de nióbio dissolvido na ZF para as diferentes DE, apresentados em valores mínimos e máximos.

Amostras	Densidade de Energia (J/mm <sup>2</sup> )	Composição química na ZF (% em massa de Nb)
1	12,2	1-10
2	16,3	1-12
3	24,4	16-53
4	36,6	5-11
5	48,8	13-22
6	65	12-41
7	73,2	22-30
8	97,6	45-62

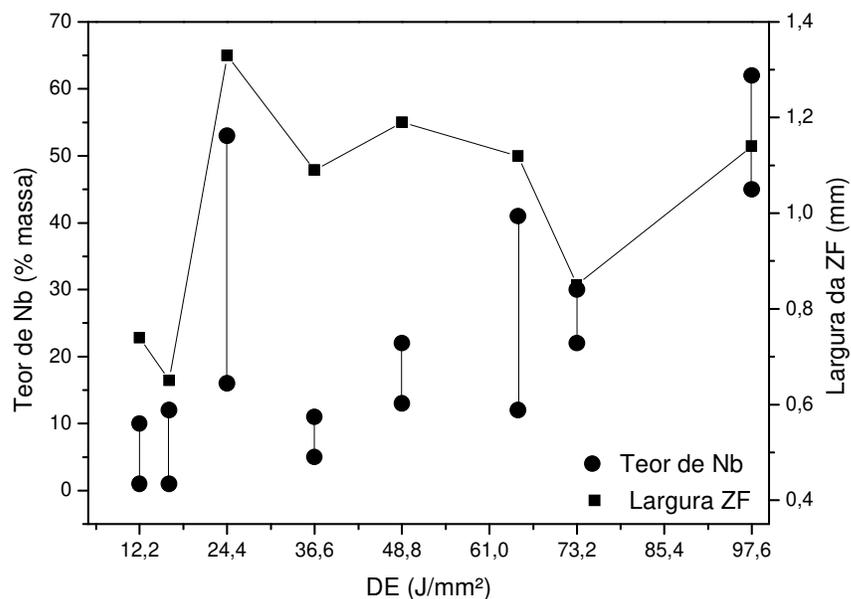


Figura 4.4: Teores de nióbio dissolvido na ZF, apresentados em valores mínimos e máximos para cada amostra em função da DE e a correlação com a largura da ZF.

Comparando-se a curva da largura da ZF com a curva de teores de Nb introduzidos nas regiões modificadas (Figura 4.4) observa-se que os aumentos de potência não apenas aumentaram o volume das ZFs, mas também e de forma mais significativa aumentaram a largura do cordão.

Esse aumento da largura do cordão possibilitou a fusão de uma maior quantidade de pó de Nb, o que conseqüentemente produziu uma maior introdução desse elemento na ZF.

Fognolo e colaboradores (2013) trataram uma superfície de  $Ti_{cp}$  com laser e adição de pó de Nb, variando a potência do laser entre 200W e 400W e observaram uma correlação entre o teor de Nb difundido na poça fundida e a potência aplicada. Relataram que os maiores teores de Nb foram encontrados para a menor potência utilizada, uma vez que essa potência gerou uma menor área de ZF, diluindo possivelmente a mesma quantidade de pó, mas em uma menor área, obtendo-se, assim, uma maior quantidade de Nb em relação ao Ti fundido.

#### **4.1.2.3 Microestrutura de solidificação**

A microestrutura de solidificação das amostras tratadas por laser pode ser fortemente influenciada por diversos fatores, especialmente pela taxa de solidificação e pela composição do material. Várias microestruturas podem ser obtidas se a energia incidente do laser e o tempo de interação com o material forem variados, conduzindo a várias profundidades de fusão, gradientes de temperatura e taxas de resfriamento, e, conseqüentemente, a várias taxas de solidificação. A solidificação rápida, característica de tratamentos superficiais por laser, pode produzir microestruturas finas e com fases estáveis e metaestáveis (PELLETIER, 1991), (GUO, 1998).

As microestruturas obtidas após a modificação superficial por laser e adição de pó de Nb podem ser analisadas a partir de imagens feitas por MEV, com maiores aumentos. Assim, através da Figura 4.5, pode-se observar as seções transversais das amostras 1 e 2, tratadas com densidades de energia de 12,2 (Figura 4.5a e b) e 16,3 J/mm<sup>2</sup> (Figura 4.5c e d). Nota-se que para ambas as amostras a microestrutura mais próxima à superfície apresenta-se em forma de agulhas e na região correspondente ao limite inferior, próxima à interface ZF/ZTA, ocorre a microestrutura tipo Widmanstätten.

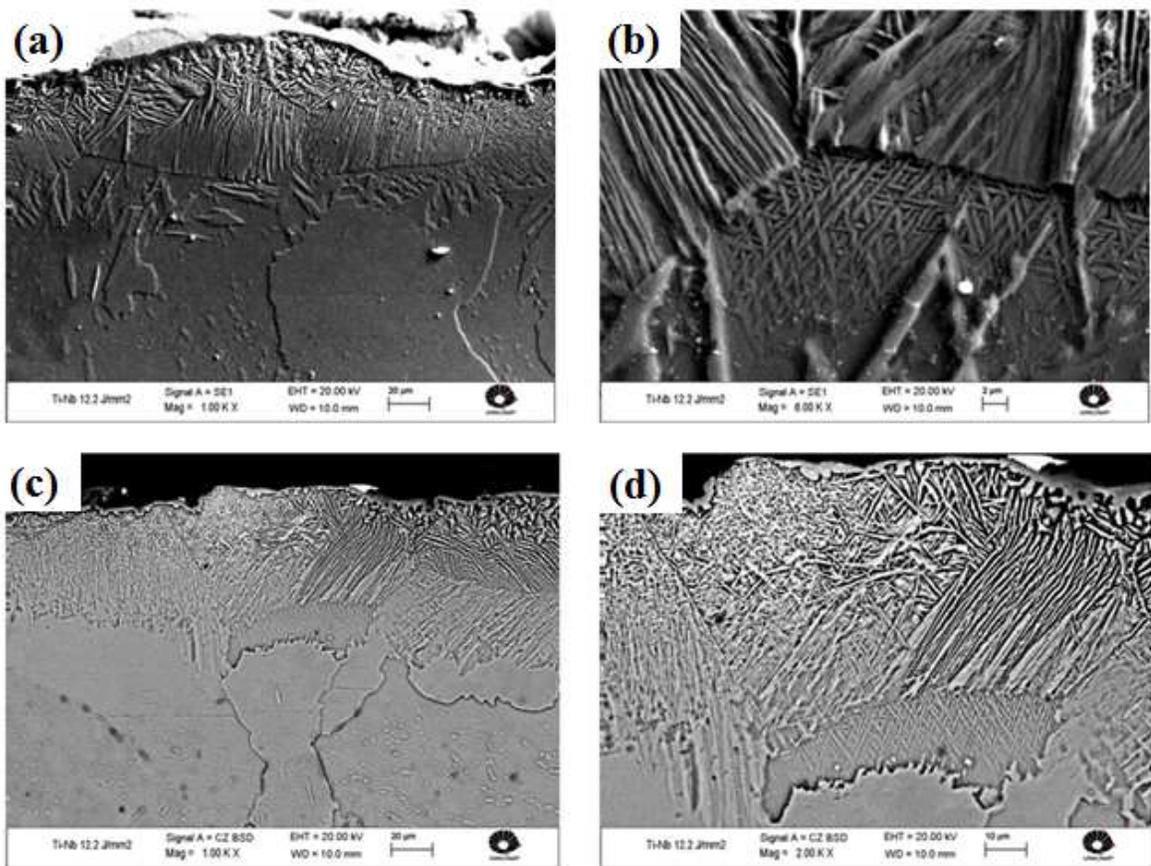


Figura 4.5: Microscopia eletrônica de varredura dos cordões isolados obtidos com DE de 12,2 J/mm<sup>2</sup> (a e b) e de 16,3 J/mm<sup>2</sup> (c e d).

Estas microestruturas são indícios da formação de uma estrutura bifásica  $\alpha + \beta$ , o que só é obtido com a introdução de Nb, que é um elemento estabilizador da fase  $\beta$  (AHMED, 1996). A variação da concentração de nióbio nessas amostras na faixa de 1 a 12% permite concluir que, de acordo com o diagrama de fases Ti-Nb apresentado na Figura 2.5, não é possível estabilizar totalmente a fase  $\beta$  em temperatura ambiente, sendo possível apenas a presença de fase  $\alpha$  com pequena quantidade de fase  $\beta$ . Devido ao resfriamento rápido, a fase martensítica  $\alpha'$  também pode se formar.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas obtidos a partir da superfície modificada com os cordões isolados, para as amostras 1 e 2. Nesses difratogramas é possível observar apenas os

picos característicos da fase  $\alpha$ , que são identificados como fase  $\alpha/\alpha'$ , pois ambas as fases possuem a mesma estrutura atômica e, portanto, apresentam os mesmos picos de difração.

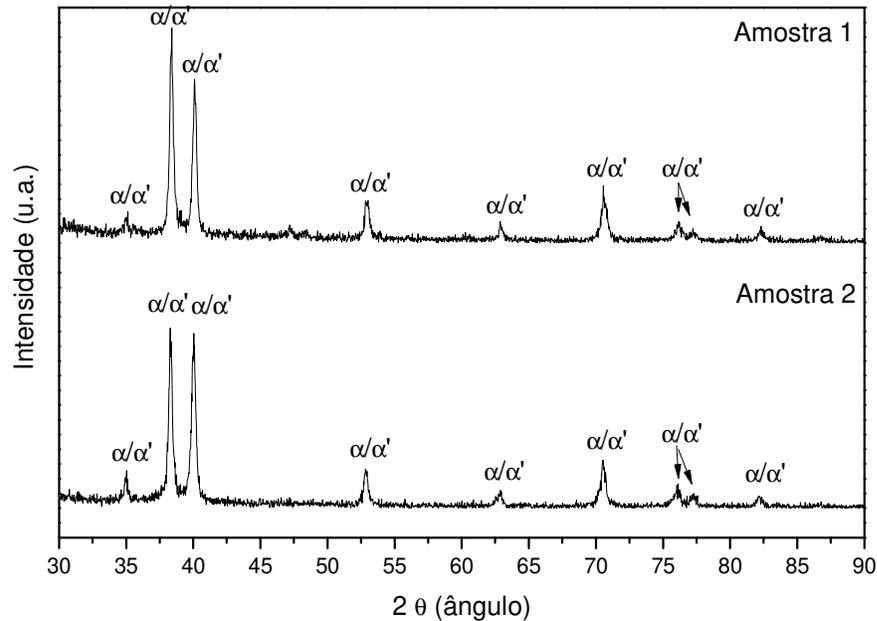


Figura 4.6: Difratograma de raios-X revelando fases presentes na ZF dos cordões 1 e 2.

Xu e colaboradores (2009) investigaram amostras de Ti-Nb como fundidas, com teores de Nb iguais a 5, 10, 15 e 20%. Observaram uma mudança microestrutural com o aumento do teor de Nb, sendo que quando esse teor era de 5% havia a presença de estrutura  $\alpha$  acicular e com 10%, além da estrutura  $\alpha$  acicular observaram também grãos equiaxiais. Com 15% de Nb somente grãos equiaxiais foram observados e com 20% de Nb, grãos equiaxiais e dendritas de fase  $\alpha$ . Segundo Dobromyslov e colaboradores (2001) uma quantidade mínima de 23% em átomo de Nb é necessária para estabilizar a fase  $\beta$  em amostras resfriadas em água, ou seja, em resfriamento rápido. Ainda segundo Dobromyslov, ligas com baixo teor de Nb e resfriadas em água tendem a apresentar estrutura martensítica  $\alpha'$ .

Reis e colaboradores (2013) estudaram o comportamento de ligas Ti-6Al-4V através da nitretação superficial por laser Nd:YAG. Estes autores observaram a presença de agulhas

semelhante à martensita  $\alpha'$  na ZTA e explicaram que, uma vez que durante o tratamento com laser essa região alcança facilmente temperaturas do campo da fase  $\beta$ , pode haver transformação martensítica durante o resfriamento rápido a partir desse campo.

Observando-se as amostras com baixo aumento na Figura 4.2, pode-se perceber que as amostras de 3 a 8, tratadas com maiores densidades de energia, apresentaram uma mudança significativa na superfície tratada do  $Ti_{CP}$ . Uma vez que essas amostras apresentam grande heterogeneidade composicional e, portanto, microestrutural, para facilitar o estudo e análise, as zonas fundidas dessas amostras foram divididas em região superior, intermediária e inferior.

A Figura 4.7 mostra as diferentes microestruturas obtidas na amostra 3, tratada com 24,4 J/mm<sup>2</sup>. Pode-se observar, na região superior do cordão, representada na Figura 4.7a, a presença de dendritas escuras, que indicam baixa quantidade de nióbio em solução. Estas cresceram em direção perpendicular à superfície da amostra. Na Figura 4.7b, na qual é apresentada uma região central da amostra, também é possível observar uma grande quantidade de dendritas dispersas sobre uma região mais clara. Através da análise composicional por EDS pode-se concluir que nas regiões mais claras, nas quais há a presença de grande quantidade de dendritas, correspondente às análises 1, 2 e 3, há uma grande concentração de Nb, com valores de 45,5, 46,3 e 46,4%. Já as regiões mais escuras possuem menores teores de Nb, com valores de 32,3, 28,9 e 27,8%, referentes às análises 4, 5 e 6.

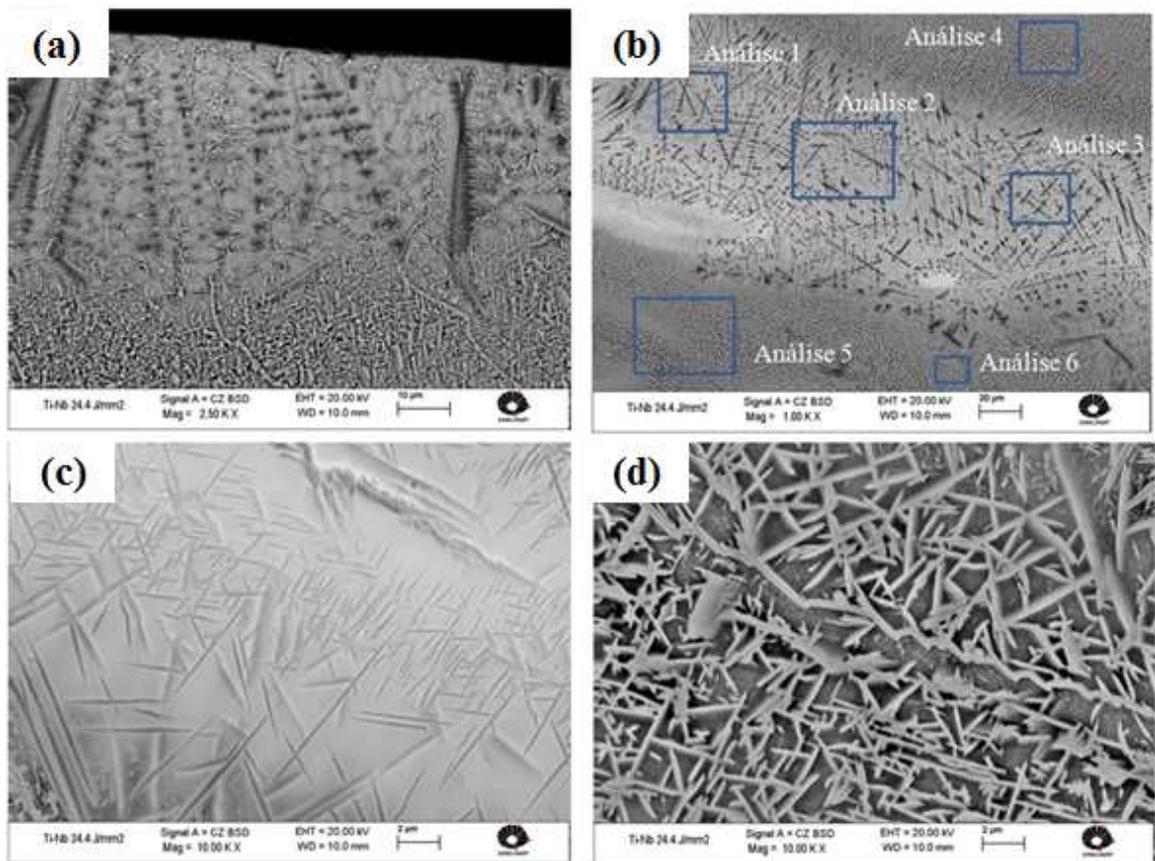


Figura 4.7: Microscopia eletrônica de varredura da amostra 3, tratada com DE de 24,4 J/mm<sup>2</sup>, revelando microestruturas da região superior (a) e da região central (b, c e d).

A presença de grande quantidade de estruturas da fase  $\alpha$  na amostra 3, nas regiões onde o teor de Nb é mais elevado, pode ser explicada pela presença de oxigênio na poça fundida que estava adsorvido no próprio pó de Nb ou, ainda, que foi introduzido durante o processamento, pois o controle da atmosfera de trabalho, feito por fluxo de argônio sobre a zona fundida, pode não ter sido suficiente para evitar a oxidação do material.

Em relação à contaminação por oxigênio através do pó de Nb, de acordo com o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-O, apresentado na Figura 4.8, a partir de certos teores de oxigênio introduzidos na liga é esperado que seja formado, em altas temperaturas, a fase  $\alpha$ , que é estabilizada e mantida com o resfriamento, uma vez que o oxigênio é um elemento  $\alpha$  estabilizador. Como não foi possível medir o teor de oxigênio nas ligas obtidas nesse trabalho,

supõe-se que quanto maior a presença de pó e conseqüentemente de oxigênio, em uma determinada região da ZF, maior pode ser a formação de dendritas de fase  $\alpha$  nessas regiões.

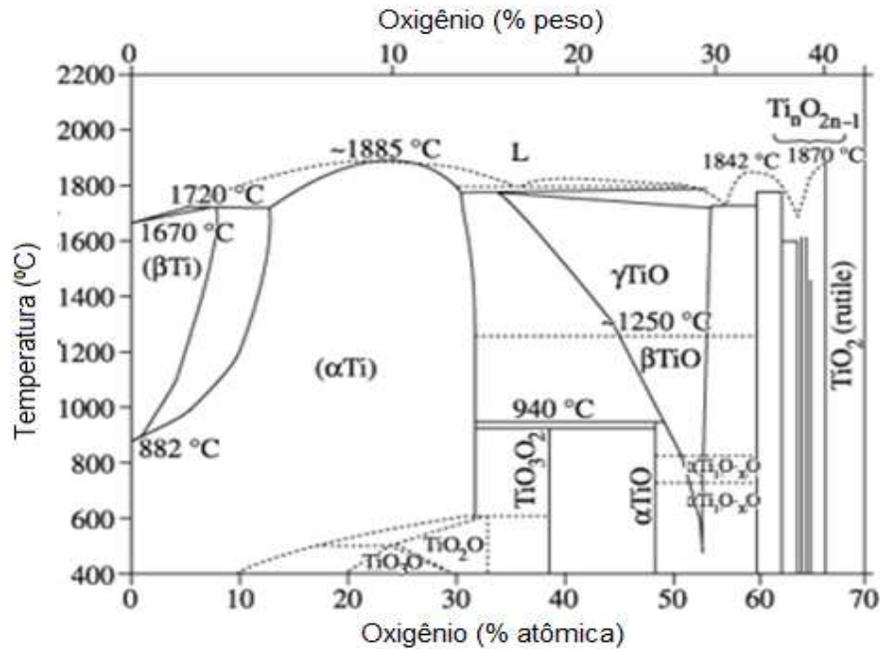


Figura 4.8: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ti-O (SEEBER, 2010).

Imagens com maiores aumentos da região central da ZF da amostra 3 (Figura 4.7 c e d), permitiram observar a presença de agulhas finas e grossas que provavelmente indicam a formação da fase martensítica  $\alpha''$ , dada a alta concentração de Nb nessas regiões. Segundo consta na literatura, para ligas Ti-Nb com teores de Nb acima de 12% em massa ou 7,2% em átomos resfriadas em água, ou seja, em resfriamento rápido, como é o caso dessa amostra, a estrutura martensítica  $\alpha''$  tende a se formar (PING, 2006), (AHMED, 1996). Essas agulhas estão dispersas por uma única fase, que se presume ser a fase  $\beta$ , uma vez que o teor de Nb dissolvido na ZF está em torno de 16-53%, concentrações suficientes para estabilizar essa fase em temperatura ambiente.

Ahmed e Rack (1996) estudaram a transformação martensítica em ligas Ti-Nb com porcentagem de massa de nióbio variando entre 17 e 25%, tratadas termicamente por 168 horas a 800°C e resfriadas em forno e novamente aquecidas a 1000° por 30 minutos e resfriadas em água.

Observaram que para as ligas que continham um teor de nióbio entre 17 e 23%, a microestrutura final era composta por agulhas de fase martensítica dispersa em fase  $\beta$ , ocorrendo a redução da fase martensítica, conforme se aumentava o teor de nióbio. Já para as ligas com teor de nióbio variando entre 24 e 26% apenas a fase  $\beta$  foi observada. Relataram ainda que as ligas com 17 a 21% de Nb continham placas de martensita primárias longas e relativamente grossas, com um grande número de placas finas secundárias, assim como observado na imagem da região intermediária nas Figuras 1.7c e d.

Contudo, Hon e colaboradores (2003), analisando amostras de Ti-Nb com variação de massa de Nb entre 14 e 40% e resfriadas em forno, observaram que a microestrutura dessas ligas se tornava inteiramente  $\beta$  quando o teor de Nb excedia 34% em massa. Observaram ainda a presença de fase  $\alpha+\beta$  com 14% de Nb em massa e a redução de fase  $\alpha$  e aumento da fase  $\beta$  com o aumento do teor de Nb na liga.

Ainda, Mantani e colaboradores (2006) observaram as microestruturas de ligas Ti-Nb resfriadas em água gelada e relataram que as amostras com teor de Nb igual a 25% em massa apresentavam agulhas finas de martensita que cresceram a partir da borda de grãos de fase  $\beta$ . Com 30 e 35% de massa de Nb observaram a redução dessas agulhas dispersas em fase  $\beta$  com o aumento do teor de Nb e verificaram apenas fase  $\beta$  com teor de Nb equivalente a 40% em massa.

Assim, pode-se observar que é possível, para os teores de liga encontrados na amostra 3, a existência das fases  $\alpha$  e  $\beta$  e martensíticas, como é confirmado através do difratogramas de raios-X dessa amostra, apresentado na Figura 4.9, no qual se pode observar picos de difração em  $2\theta=38,66^\circ$  e  $2\theta=70,02^\circ$ , que estão próximos aos picos de maior intensidade da fase  $\beta$ . Assim, confirma-se a presença dessa fase e, ainda, das fases martensíticas  $\alpha/\alpha'$  e  $\alpha''$ . Pode-se observar também um pico em  $2\theta=68,9^\circ$ , valor próximo ao pico de  $\text{TiO}_2$ , formado provavelmente durante o tratamento pela incorporação de oxigênio, como citado anteriormente.

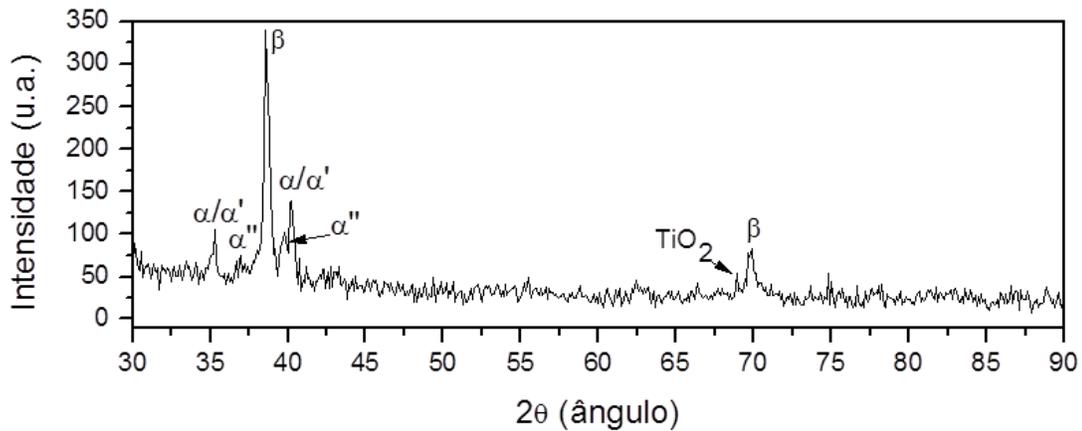


Figura 4.9: Difratoograma de raios-X revelando fases presentes na ZF do cordão 3.

A Figura 4.10 apresenta as micrografias realizadas na seção transversal da amostra 4. A partir da Figura 4.10a pode-se observar que a ZF dessa amostra apresenta aspecto mais homogêneo em relação à amostra 3, porém com a presença de dendritas na região superior da amostra, como é mostrado com mais detalhe na Figura 4.10b, dendritas essas que podem ter sido formadas pela contaminação por oxigênio, como discutido anteriormente. Nas Figuras 4.10 c e d é possível observar que essa amostra é constituída principalmente de lamelas típicas de fase  $\alpha$ , o que pode ser explicado pelo baixo teor de Nb dissolvido na ZF dessa amostra. A técnica de difração de raios-X realizada na seção transversal permitiu observar através da Figura 4.11, a presença das fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ , que estão de acordo com as observações microscópicas.

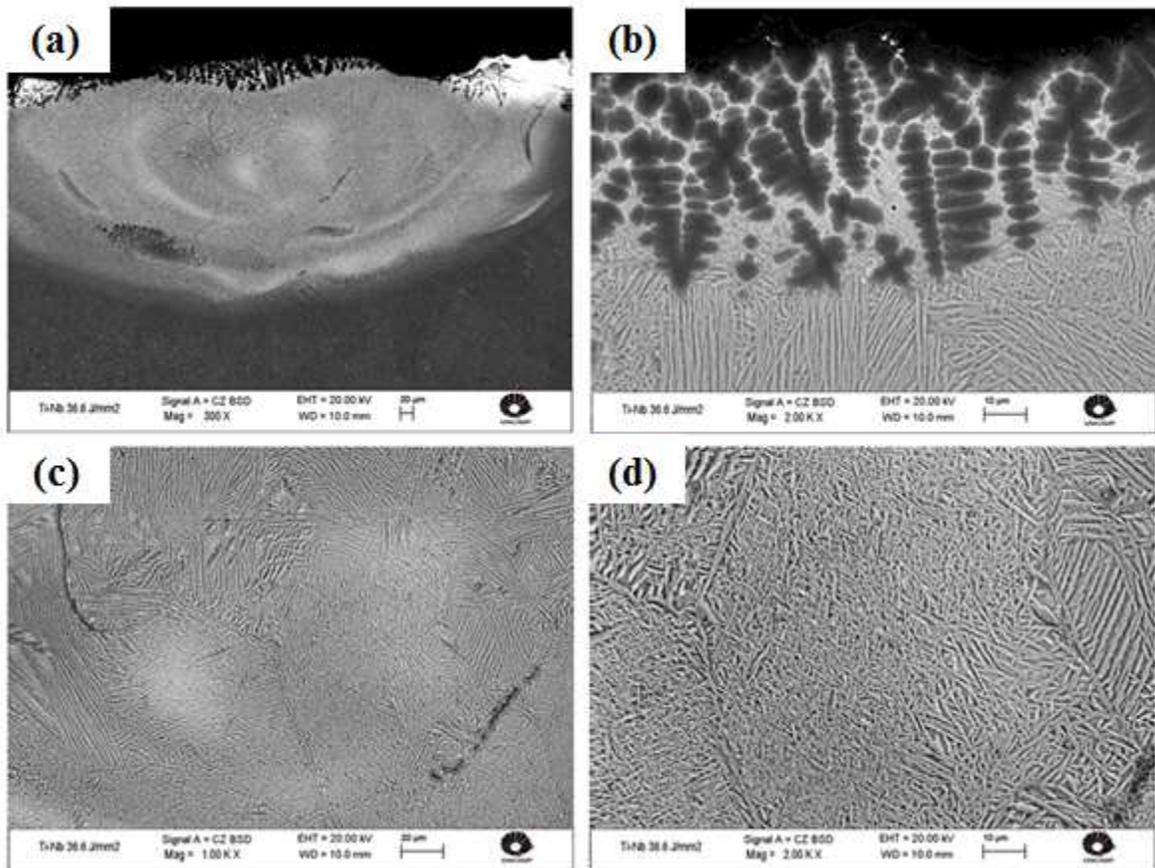


Figura 4.10: Microscopia eletrônica de varredura da amostra 4, tratada com DE de 36,6 J/mm<sup>2</sup>, revelando a ZF (a), a região superior da amostra com dendritas colunares (b) e estrutura de fase  $\alpha$  com menor (c) e maior (d) aumento.

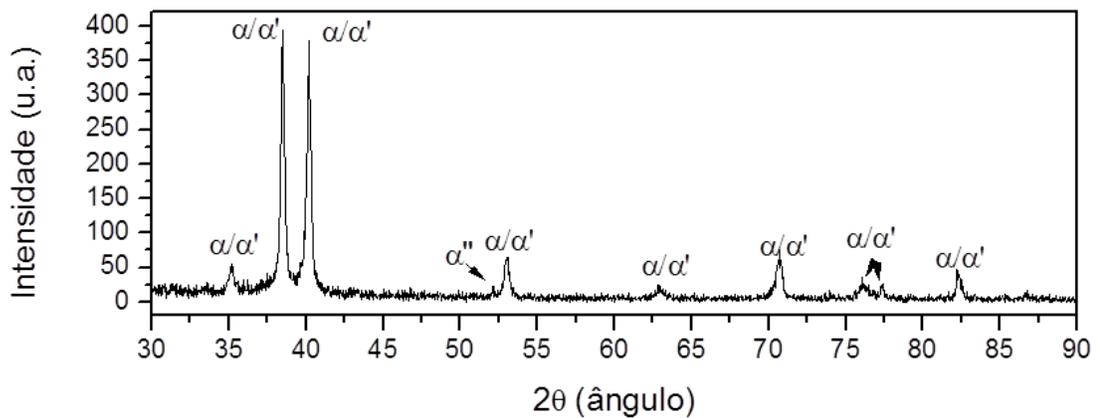


Figura 4.11: Difratoograma de raios-X revelando fases presentes na ZF do cordão 4.

A Figura 4.12 apresenta as microscopias com maiores aumentos das amostras 5, 6, 7 e 8. As microestruturas dessas amostras apresentam aspecto semelhante, mesmo com o aumento da densidade de energia e a variação de teor de Nb entre elas. Pode-se observar que as ZFs são compostas basicamente por uma grande quantidade de dendritas escuras que estão dispersas em uma fase mais clara, possivelmente de fase  $\beta$ , devido às concentrações de Nb encontradas nessas ligas. A ocorrência dessas dendritas pode ser explicada novamente pela contaminação por oxigênio, um elemento estabilizador de fase  $\alpha$ , na zona tratada. Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.13 revelam a presença de fases  $\alpha/\alpha'$  e  $\beta$  em todas as amostras. Tais fases estão presentes nessas liga devido a grande variação do teor de Nb na faixa de 12 a 41% em massa e permitem concluir que os parâmetros de processamento utilizados para a obtenção dessas amostras permitiram a formação de ligas com fases  $\beta$ , apesar da contaminação por oxigênio.

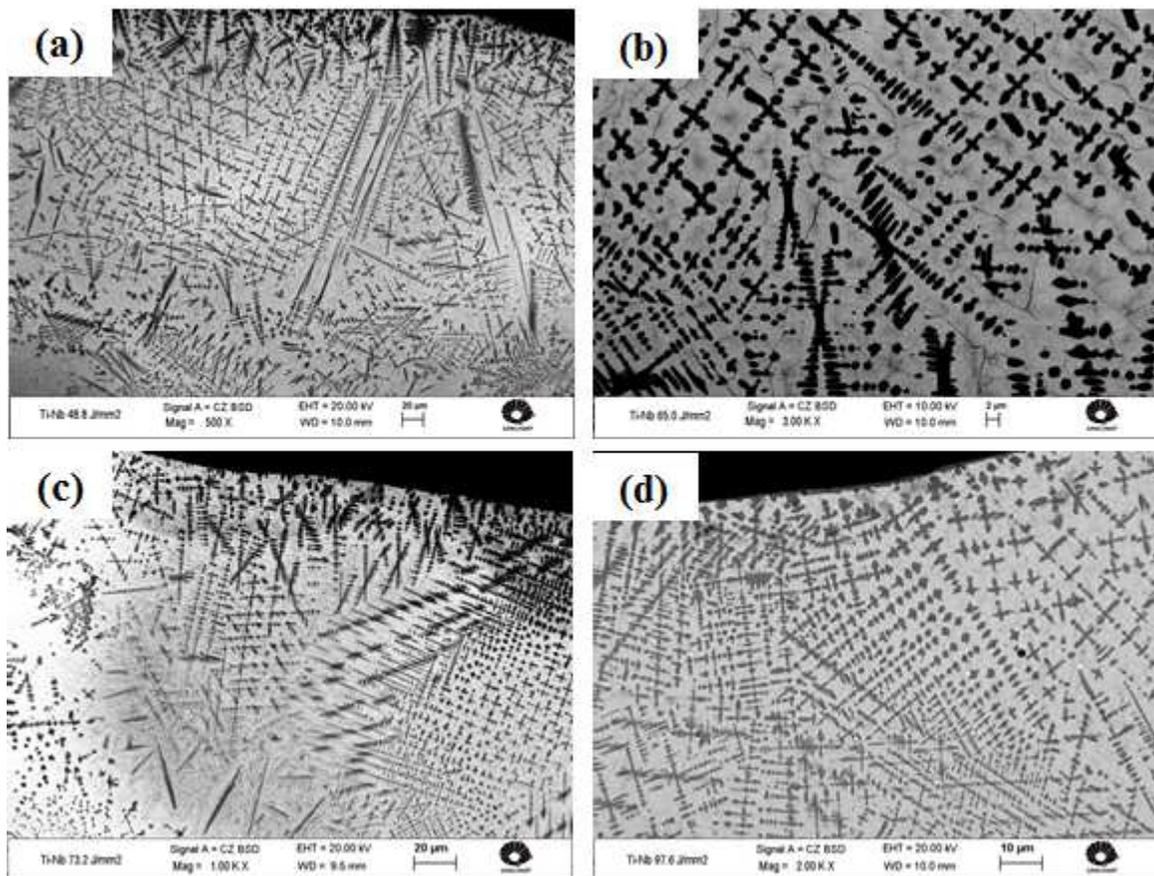


Figura 4.12: Microscopia eletrônica de varredura dos cordões 5 (a), 6 (b), 7 (c) e 8 (d), mostrando a presença de dendritas dispersas em uma única fase nas ZFs.

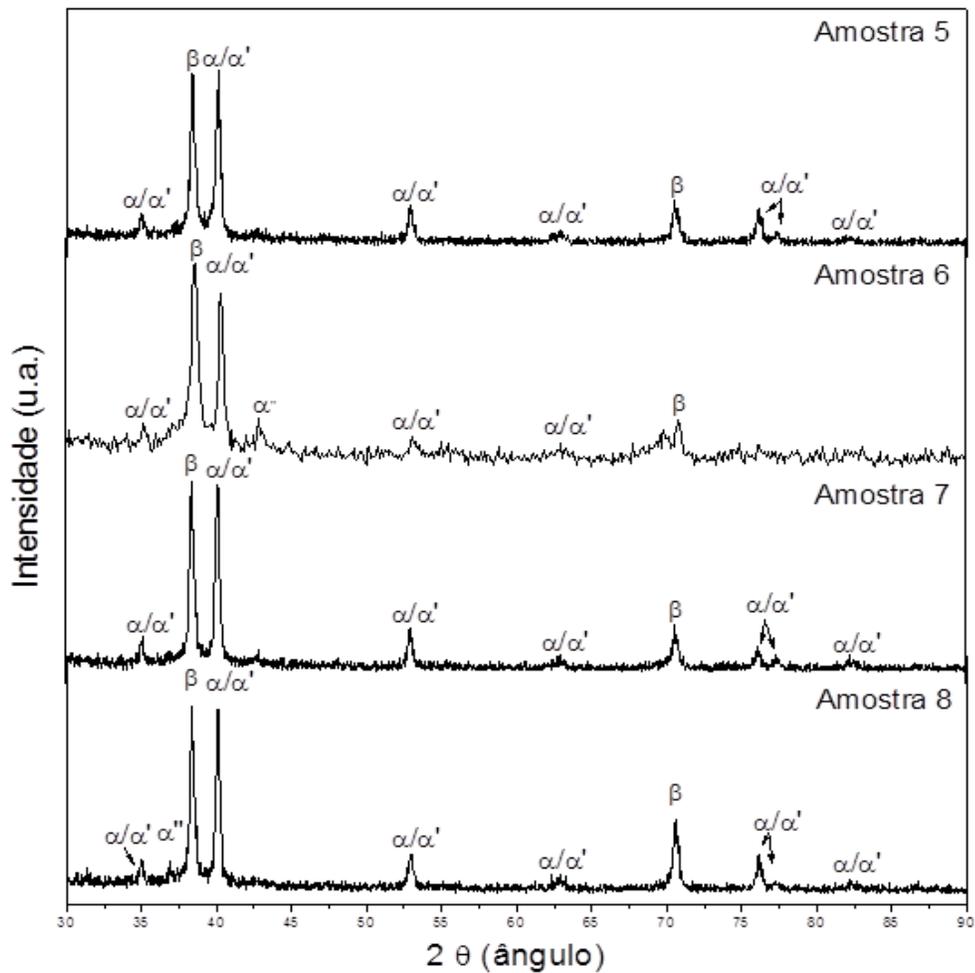


Figura 4.13: Difratogramas de raios-X revelando fases presentes nas ZFs dos cordões 5, 6, 7 e 8.

Uma vez que as fases presentes estão em função do teor de Nb, não é possível relacioná-las diretamente com a densidade de energia aplicada. Dessa forma, para as amostras que foram tratadas com maior potência (400W), essas apresentaram os maiores teores de Nb, seguidos pelas amostras tratadas com potência intermediária (300W) e revelaram, assim, as fases possíveis para essas composições. Já as amostras tratadas com baixa potência (200W) resultaram em menor quantidade de Nb difundido na ZF e conseqüentemente revelaram a presença de fases possíveis para baixos teores de Nb, ou seja, as fases  $\alpha$  e  $\alpha'$ . Esses resultados observados para os cordões isolados provavelmente estão influenciados pela largura do cordão, uma vez que, como já mencionado anteriormente, as maiores potências levaram a maiores larguras dos cordões,

possibilitando a dissolução de maior quantidade de pó de Nb na poça fundida e levando a concentrações de Nb que permitiram a mudança e estabilização de diferentes fases.

## **4.2 Propriedades mecânicas dos cordões isolados**

As propriedades mecânicas como módulo de elasticidade (E) e dureza (HV) foram realizadas nas amostras de 3 a 6, uma vez que estas apresentaram formação de uma calota bem delineada, o que é bastante adequado para a obtenção de um revestimento contínuo através da sobreposição de cordões, enquanto que as amostras 1 e 2 não chegaram a formar uma ZF satisfatória e as amostras 7 e 8 apresentam um perfil menos adequado para a mesma finalidade, podendo-se então definir como janela de processamento as densidades de energia entre 24,4 e 65 J/mm<sup>2</sup>, sendo assim descartadas as condições de menor e maior densidades de energia inicialmente propostas.

### **4.2.1 Módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade foi determinado nas três regiões afetadas dos cordões isolados, ou seja, na zona fundida (ZF), na zona termicamente afetada (ZTA) e no metal base (MB), conforme Figura 3.13 do capítulo de Materiais e Métodos. A Tabela 4.6 mostra os valores médios de módulo de elasticidade das ZFs e ZTAs. Para efeito de comparação, o valor médio obtido para o MB (substrato) foi de  $111 \pm 7$  GPa.

Nota-se que na ZF dos cordões não houve redução no módulo de elasticidade. Esperava-se que as amostras 3 e 6, que mostraram a presença de teores de Nb suficientes para estabilização de fase  $\beta$ , de menor módulo, apresentassem uma redução nesse valor. Provavelmente, mesmo com a presença de fase  $\beta$ , a grande quantidade de dendritas de fase  $\alpha$ , que apresenta módulo maior, impediu a diminuição do módulo pela presença de fase  $\beta$ . Nota-se ainda que o maior valor de

módulo de elasticidade para a ZF é referente à amostra 4, que apresentou menor teor de Nb e a presença de fases  $\alpha/\alpha'$ . Já para as ZTAs o módulo de elasticidade não foi afetado como era esperado, pois essas regiões apresentam a mesma estrutura do substrato.

Tabela 4.6: Módulo de elasticidade da ZF e ZTA dos cordões isolados selecionados.

Amostra	Densidade de Energia (J/mm <sup>2</sup> )	Módulo de elasticidade na ZTA (GPa)	Módulo de elasticidade na ZF (GPa)
3	24,4	117 ± 7	110 ± 9
4	36,6	111 ± 5	121 ± 5
5	48,8	116 ± 6	114 ± 5
6	65,0	nr*	110 ± 5

\*ensaio não realizado

#### 4.2.2 Dureza

A Tabela 4.7 exhibe os resultados de nanoindentação instrumentada para dureza das ZFs e das ZTAs dos cordões selecionados. Observa-se que enquanto as durezas das ZTAs praticamente permaneceram inalteradas, as durezas de todas as ZFs aumentaram significativamente em relação ao MB, cujo valor obtido foi de  $156 \pm 15$  HV. A amostra 4 apresentou a menor dureza, possivelmente devido a menor quantidade de dendritas de fase  $\alpha$ , que se concentraram apenas na região superior, próximas à superfície.

Um aumento na dureza Vickers também foi observado por Xu e colaboradores (2009), que analisaram a dureza de quatro ligas Ti-Nb como fundidas, com teores de Nb variando em 5%, 10%, 15% e 20%, em massa. Para a amostra de Ti-5Nb, a dureza encontrada foi de 319 HV, para a amostra Ti-10Nb, a dureza foi de 333HV, para a amostra Ti-15Nb a dureza foi de 335 HV e para a amostra Ti-20Nb a dureza foi de 341HV. Verificaram que ocorre um aumento da dureza com o aumento do teor de nióbio na amostra e justificaram essa alteração através da microestrutura formada, com a presença de diferentes fases para diferentes composições, sendo

encontrada  $\alpha$  acicular e grãos equiaxiais com menores teores de Nb, mudando para grãos equiaxiais e dendritas para os maiores teores de Nb.

Tabela 4.7: Dureza da ZF e da ZTA dos cordões isolados selecionados.

Amostra	Densidade de energia (J/mm <sup>2</sup> )	Dureza na ZTA (HV)	Dureza na ZF (HV)
3	24,4	193 ± 36	695 ± 73
4	36,6	157 ± 15	534 ± 20
5	48,8	171 ± 27	638 ± 49
6	65,0	nr*	606 ± 37

\*ensaio não realizado

Ahmed e colaboradores (1996) estudaram a alteração da dureza em ligas de Ti-Nb resfriadas em água com teor de Nb variando de 16,7 até 25,6% em átomo, com elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio e carbono). Relataram que a dureza diminui quando o conteúdo de elementos intersticiais é mantido constante e o teor de Nb é aumentado, da mesma forma que, a dureza aumenta mantendo o teor de Nb constante e aumentando o conteúdo de elementos intersticiais. O aumento da dureza nesse trabalho pode, então, ser explicado tanto pela alteração microestrutural causada pelo aumento do teor de Nb na liga, quanto pela presença de elementos intersticiais.

Fogagnolo e colaboradores (2013) estudaram o efeito de tratamentos superficiais por laser e adição de pós sobre a dureza na obtenção de ligas Ti-Nb superficiais e relataram que houve um aumento de 100% da dureza, em relação ao metal base (Ti<sub>CP</sub>). Os autores explicaram que os altos valores de dureza se devem ao endurecimento por solução sólida devido à introdução de defeitos intersticiais ocasionados pela introdução de oxigênio e substitucionais, ocasionados pelo pó de nióbio. Porém, o aumento da dureza por elementos intersticiais parece ter causado mais influência.

### **4.3 Caracterização dos revestimentos contínuos**

Após caracterização e avaliação dos cordões isolados e depois de se definir os parâmetros de tratamento considerados adequados, procedeu-se à obtenção de um revestimento contínuo sobre o substrato de  $Ti_{CP}$ . Após a obtenção desses revestimentos, cujo processo é descrito na seção de materiais e métodos desse trabalho, são apresentados nessa seção os resultados obtidos na caracterização desses revestimentos. As amostras resultantes serão nomeadas como 3R, 4R, 5R e 6R para distingui-las dos cordões isolados.

#### **4.3.1 Microscopia óptica**

A caracterização por MO da seção transversal dos revestimentos possibilitou revelar as regiões afetadas pela energia do laser quando aplicados os parâmetros de processamento selecionados. Através da Figura 4.14 é possível identificar as regiões modificadas, zona fundida (ZF) e zona termicamente afetada (ZTA) e o metal base (MB), que compõe o substrato e não apresentou alteração. Nota-se que em todas as amostras obtiveram-se revestimentos contínuos superficiais que, aparentemente possuem espessuras e morfologias diferentes.

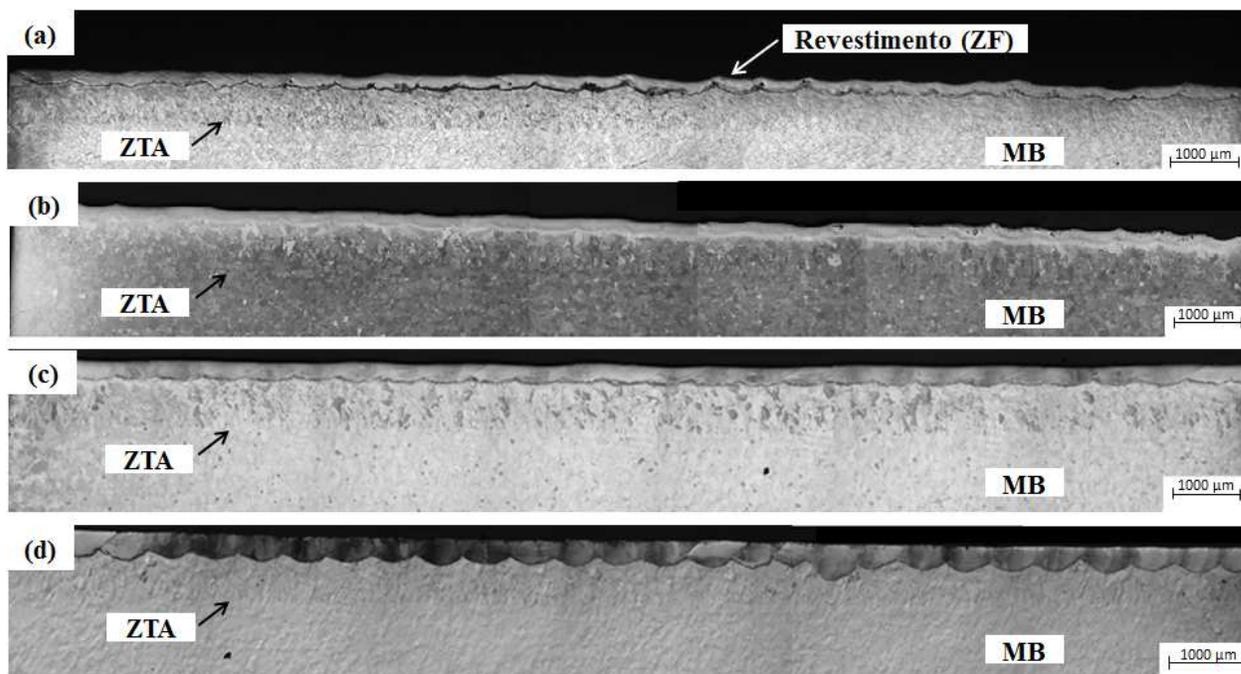


Figura 4.14: Microscopia ótica de amostras tratadas com laser revelando a formação de revestimento contínuo nas amostras tratadas com DE de 24,4 J/mm<sup>2</sup> (a), 36,6 J/mm<sup>2</sup> (b), 48,8 J/mm<sup>2</sup> (c) e 65,0 J/mm<sup>2</sup> (d).

#### 4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Através da análise de MEV foi possível avaliar os revestimentos através da análise da seção transversal das amostras quanto às dimensões das ZFs e ZTAs, microestruturas de solidificação e composição das ligas formadas através de WDS acoplado ao MEV. Novamente, através do modo de elétrons retroespalhados, é possível observar o contraste químico nos revestimentos, sendo que a região mais clara indica a presença de nióbio. Na Figura 4.15 é possível observar em baixo aumento o revestimento formado em cada amostra.

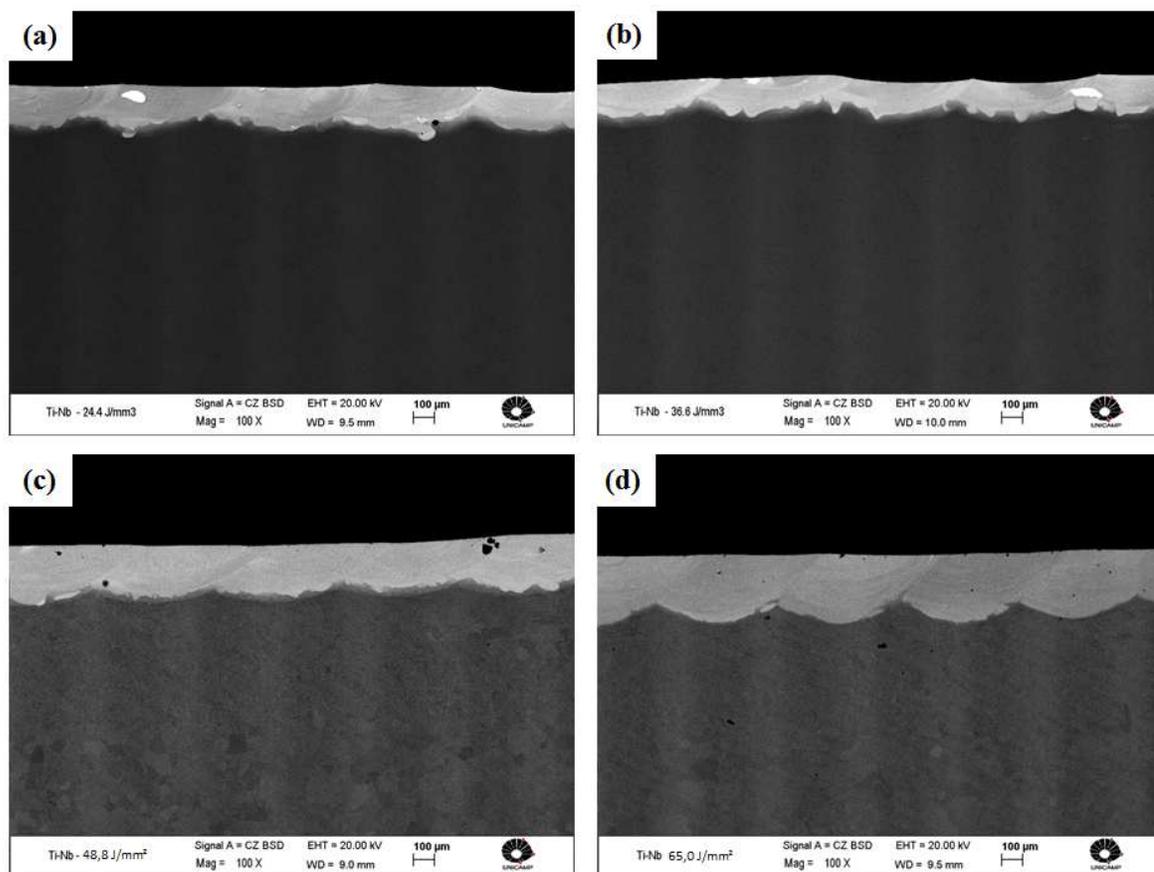


Figura 4.15: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal das amostras submetidas a tratamento por laser na obtenção de revestimento, com DE de 24,4 J/mm<sup>2</sup> (a), 36,6 J/mm<sup>2</sup> (b), 48,8 J/mm<sup>2</sup> (c) e 65,0 J/mm<sup>2</sup> (d).

#### 4.3.2.1 Alterações dimensionais dos revestimentos

A partir das medidas das profundidades das ZFs dos revestimentos, exibidas na Tabela 4.8 e realizadas levando-se em consideração a base dos cordões que formam os revestimentos, pode-se observar que essas reduziram em relação às profundidades das ZFs dos cordões. Pode-se observar que a morfologia dos cordões isolados é diferente da morfologia dos cordões que compõem os revestimentos. Nos cordões isolados, há uma elevação da ZF, acima da linha da superfície da placa de Tícp. Essa elevação não é observada nos revestimentos, que possuem a

superfície quase plana, exceto na amostra 4R, na qual há elevação nas laterais dos cordões, possivelmente sendo essa a razão da diferença entre as espessuras dos cordões e dos revestimentos.

Tabela 4.8: Profundidades das Zonas Fundidas dos revestimentos obtidos por laser.

Amostra	DE (J/mm <sup>2</sup> )	Profundidade (mm)	
		ZF	ZTA
<b>3R</b>	24,4	0,21	0,52
<b>4R</b>	36,6	0,16	0,52
<b>5R</b>	48,8	0,25	0,65
<b>6R</b>	65,0	0,33	0,54

Guan e colaboradores (2013) observaram que o aumento da sobreposição de cordões tende a achatar o fundo da poça fundida. Os autores, ao tratarem com laser uma liga AZ91D Mg, variando a taxa de sobreposição dos cordões em 25, 50, 75 e 90%, obtiveram revestimentos com morfologia dos cordões semelhantes às do presente trabalho, para taxas de sobreposição de 25 e 50%. Ainda, mostraram que para taxas de sobreposição de 75 e 90%, pode-se obter revestimentos com espessuras mais contínuas, com a interface entre a ZF e ZTA mais plana, sem as ondulações remanescentes da sobreposição dos cordões isolados. Entretanto, mesmo com esse fenômeno, observaram que as profundidades dos revestimentos não sofreram grandes alterações.

Já em relação às ZTAs dos revestimentos, observa-se que ocorreu pouca alteração entre as profundidades dessas regiões nos cordões isolados e nos revestimentos, que também permaneceram com valores quase constantes.

Através do gráfico da Figura 4.16 observa-se a distinção entre os valores obtidos para os cordões isolados e para os revestimentos. Nota-se que o padrão de alteração de profundidade entre as amostras 3, 4 e 5, dos cordões e revestimentos é o mesmo, exceto para a amostra 6, na qual a profundidade diminui nos cordões e aumenta nos revestimentos. Esse padrão segue a variação da potência do laser, mostrando que a profundidade tende a cair na amostra 4, possivelmente devido à redução da potência de 400W para 300W, como já discutido

anteriormente e volta a aumentar na amostra cinco, quando a potência volta a ser de 400W. Entretanto, nos cordões isolados a profundidade cai intensamente na amostra seis, quando ocorre aumento da densidade de energia através da redução do diâmetro do feixe, enquanto que para o revestimento obtido na amostra 6R a espessura aumenta.

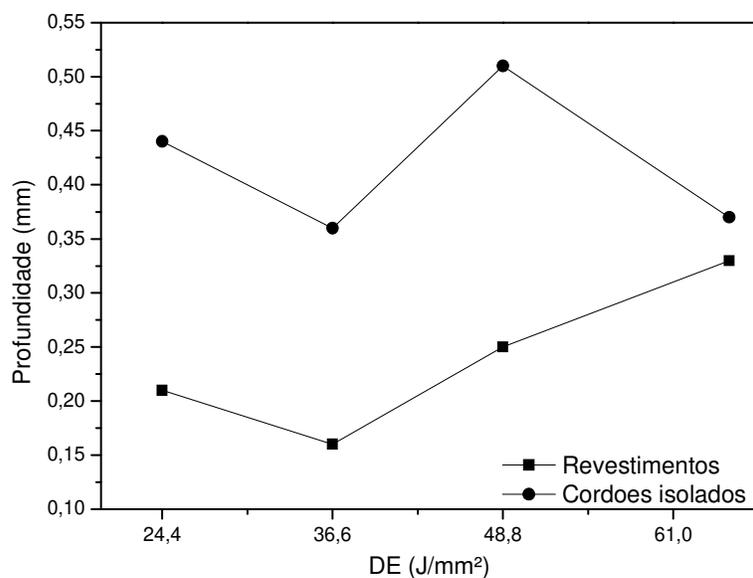


Figura 4.16: Profundidades das amostras 3, 4, 5 e 6, dos cordões isolados e revestimentos em função da DE.

#### 4.3.2.2 Composição química dos revestimentos

A análise química por espectrometria por comprimento de onda dispersiva (WDS), acoplada ao MEV, foi realizada para estimar a porcentagem em massa de Nb diluída na poça fundida que compõe o revestimento. Os resultados são apresentados na Tabela 4.9, na qual estão expressos pelos valores mínimos e máximos encontrados na ZF das amostras obtidas pelas diferentes DE.

Tabela 4.9: Composição química dos revestimentos formados sobre o Ti<sub>CP</sub>.

Condição	Densidade de energia (J/mm <sup>2</sup> )	Teor de Nb (% massa)
<b>3R</b>	24,4	19,3 – 26,2
<b>4R</b>	36,6	13,7 – 18,7
<b>5R</b>	48,8	9,5 – 10,1
<b>6R</b>	65,0	5,5 – 6,8

Pode-se observar, primeiramente, que o teor de Nb variou em função da DE, diferentemente do ocorrido nos cordões isolados, sendo encontrados maiores teores nas amostras 3R e 4R, tratados com menores densidades de energia e menores teores de Nb nas amostras 5R e 6R, tratadas com maiores densidades de energia. Parece que a sobreposição de cordões causou a refusão de regiões com maiores concentrações de Nb, causando melhor homogeneização da ZF durante o processo, não sendo observados valores extremos de Nb, como os encontrados nos cordões das amostras 3 e 6. A sobreposição de cordões possivelmente refundiu as regiões com maiores concentrações de Nb que, através da convecção no líquido, foi diluído na ZF de cada cordão sobreposto. Assim, a concentração de Nb tanto no cordão isolado quanto no revestimento contínuo, tratados com a condição 3, apresentou valor médio semelhante, alcançando no revestimento concentrações suficientes para a estabilização de fase  $\beta$  em temperatura ambiente.

Através das imagens de MEV da Figura 4.15 e das composições químicas apresentadas na Tabela 4.9, nota-se que os revestimentos apresentam melhor homogeneidade composicional em relação aos cordões isolados. Guan e colaboradores (2013) explicam que com a sobreposição de cordões a densidade de energia entregue às superfícies irradiadas aumenta significativamente devido ao fluxo de laser incidente, reduzindo os gradientes de temperatura médios. Isso faz com que a velocidade máxima do líquido diminua e as forças de tensão superficial aumentem, resultando em um aumento do efeito da convecção de Marangoni, que aumenta para elevadas taxas de sobreposição, resultando em uma microestrutura homogênea na poça fundida.

Na amostra 4R foi possível verificar que o teor de Nb encontrado difere muito daquele encontrado no respectivo cordão isolado (ver Tabela 4.5), cuja concentração foi menor, o que

pode ser explicado pela redução da espessura da ZF. Entretanto, na amostra 5R observou-se que o teor de Nb foi menor em relação ao cordão, assim como na amostra 6R.

#### 4.3.2.3 Microestrutura de solidificação

Através da observação das seções transversais das amostras por MEV foi possível analisar a microestrutura de solidificação dos revestimentos gerados. Pode-se observar que nessas amostras não há a presença das dendritas dispersas na ZF como foi observado nos cordões isolados, indicando que durante a formação dos revestimentos contínuos a contaminação por oxigênio provavelmente foi menor, o que poderia descartar a suspeita de introdução de oxigênio adsorvido no pó de Nb.

A microestrutura da amostra 3R é apresentada na Figura 4.17. Por meio da Figura 4.17a é possível ver que a ZF dessa amostra é formada por estruturas colunares, devido à segregação de solvente (Ti) para as regiões que se solidificam por último (região mais escura). Esta estrutura colunar se observa a partir do metal base e em direção à superfície. Na Figura 4.17b e c pode-se observar a ZF com maiores aumentos e nota-se entre as estruturas colunares a formação de uma fase em forma de agulhas, sendo possivelmente a fase  $\alpha''$  que se formou devido à menor concentração de Nb nessas regiões. Pode-se observar também a presença de alguns poros, que não foram observados nos cordões isolados. Ainda, na Figura 4.17d, é possível identificar alguns ramos dendríticos escuros, possivelmente de fase  $\alpha$ , provenientes da contaminação por oxigênio, como ocorreu nas amostras de cordões isolados.

Os grãos colunares observados na ZF na amostra 3R são formados com a incorporação de Nb que ocorre nas ligas Ti-Nb, devido ao coeficiente de distribuição de soluto (K) dessas ligas ser maior que a unidade, sendo a fração de soluto no sólido formado maior que a fração de soluto no líquido, ou seja, o teor de Nb nos braços dendríticos formados durante o resfriamento é maior. Ainda, como o processo ocorre fora do equilíbrio e com altas taxas de solidificação, durante o resfriamento, não há tempo para difusão do soluto no sólido formado e para distribuição de

elementos segregados no líquido remanescente, ocorrendo um perfil decrescente de teor de soluto na interface L/S. Esse gradiente de soluto causa uma redução na temperatura de solidificação, ocorrendo o super-resfriamento constitucional, dando condições para solidificação do líquido na interface. A instabilidade desse líquido sob influência do super-resfriamento causa uma desestabilização na interface S/L através do avanço de protuberâncias, ou seja, da formação de dendritas.

A presença de agulhas nas regiões escuras, onde há segregação de elementos, pode ser explicada pelos baixos teores de Nb nessas regiões. Com o resfriamento rápido a fase  $\beta$  de altas temperaturas se transformou martensiticamente em fase  $\alpha'$  ou  $\alpha''$ .

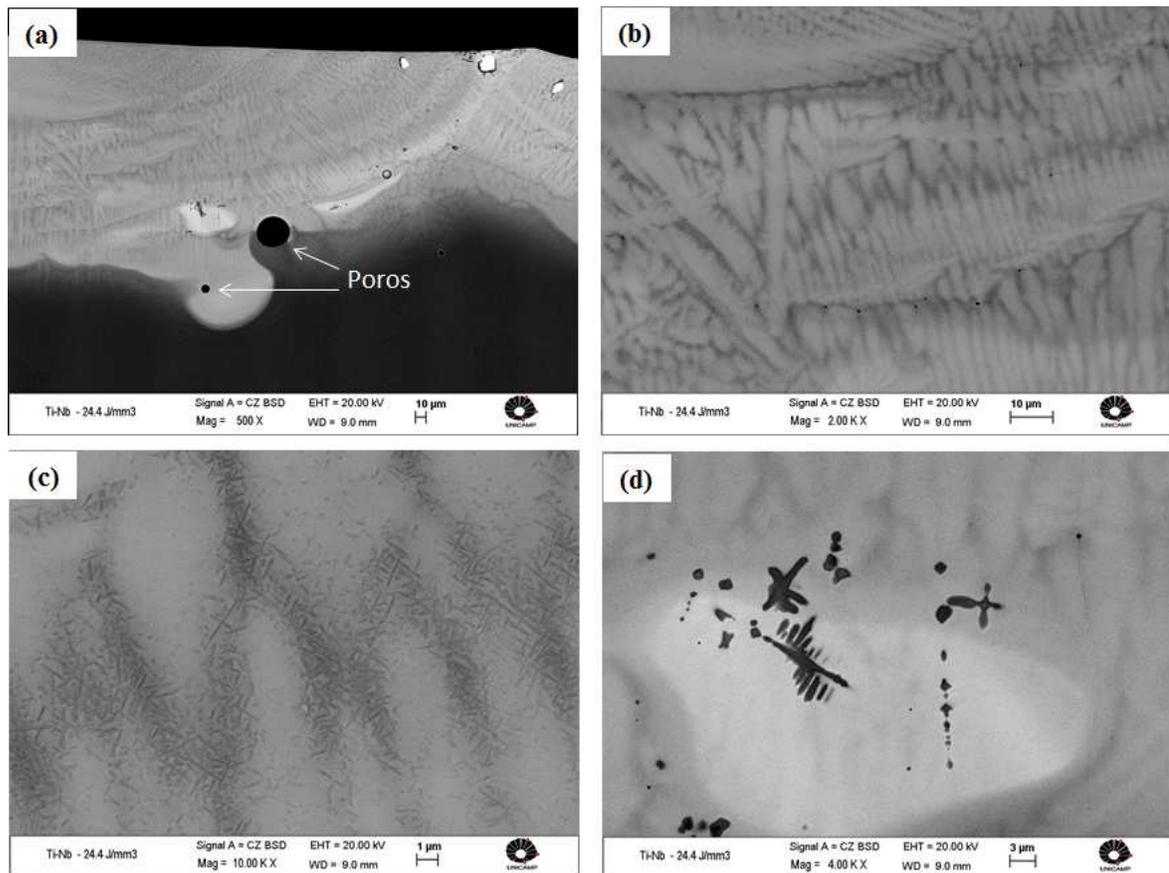


Figura 4.17: Microestruturas de solidificação da amostra 3R, mostrando estruturas colunares e poros (a), segregação de elemento (Ti) (b), agulhas presentes em regiões de segregação de elementos (c) e dendritas provenientes de contaminação por oxigênio (d).

A microestrutura da amostra 4R é revelada nas micrografias da Figura 4.18. Na Figura 4.18a, pode-se observar novamente a presença de estruturas colunares crescendo do MB em direção à superfície. Em 4.18b, com aumento maior, pode-se notar a segregação de elementos a partir dessas estruturas, tal como observado na amostra 3R, representada pelas cores mais escuras, onde há também a presença de agulhas finas. Porém na Figura 4.18c pode-se notar uma pequena quantidade de agulhas dispersas tanto nas regiões com menor concentração de Nb, quanto nas regiões com maiores teores. Na Figura 4.18d é possível visualizar uma região da interface entre a ZF e a ZTA, na qual se observam placas finas, presentes também nas interfaces dos cordões e como já mencionado, formadas provavelmente devido às altas temperaturas alcançadas na ZTA seguida por rápido resfriamento.

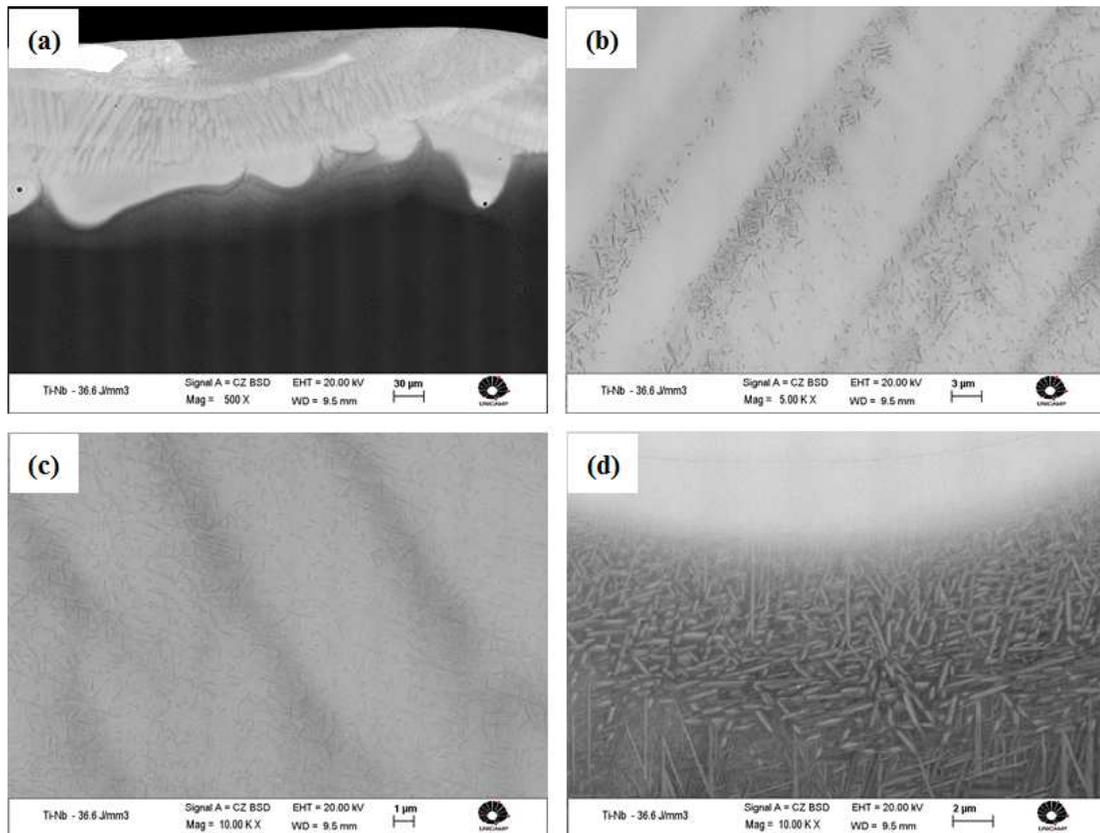


Figura 4.18: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal da amostra 4R submetidas a tratamento por laser na obtenção de revestimentos, revelando a presença de estruturas colunares na ZF (a), a segregação de elementos (b), presença de agulhas martensíticas na ZF (c) e a estrutura de Widmanstätten na interface ZF/ZTA (d).

Micrografias da amostra 5R, exibidas na Figura 4.19 mostram que ocorre novamente a presença de grãos colunares na ZF a partir do MB (Figura 4.19a). Pode-se observar também poros próximos a superfície. Na Figura 4.19b é possível observar os grãos colunares com maiores aumentos e contornos de grãos que interceptam esses grãos. Há novamente a presença de segregação e agulhas finas na ZF, presentes em maior quantidade tanto na região de segregação (mais escura), quanto nas regiões mais claras, que representam as dendritas (Figura 4.19c). O baixo teor de Nb nessa liga é um indicativo de que houve a transformação martensítica a partir da fase  $\beta$ , devido a altas taxas de resfriamento e teor de Nb menor que 36% em massa.

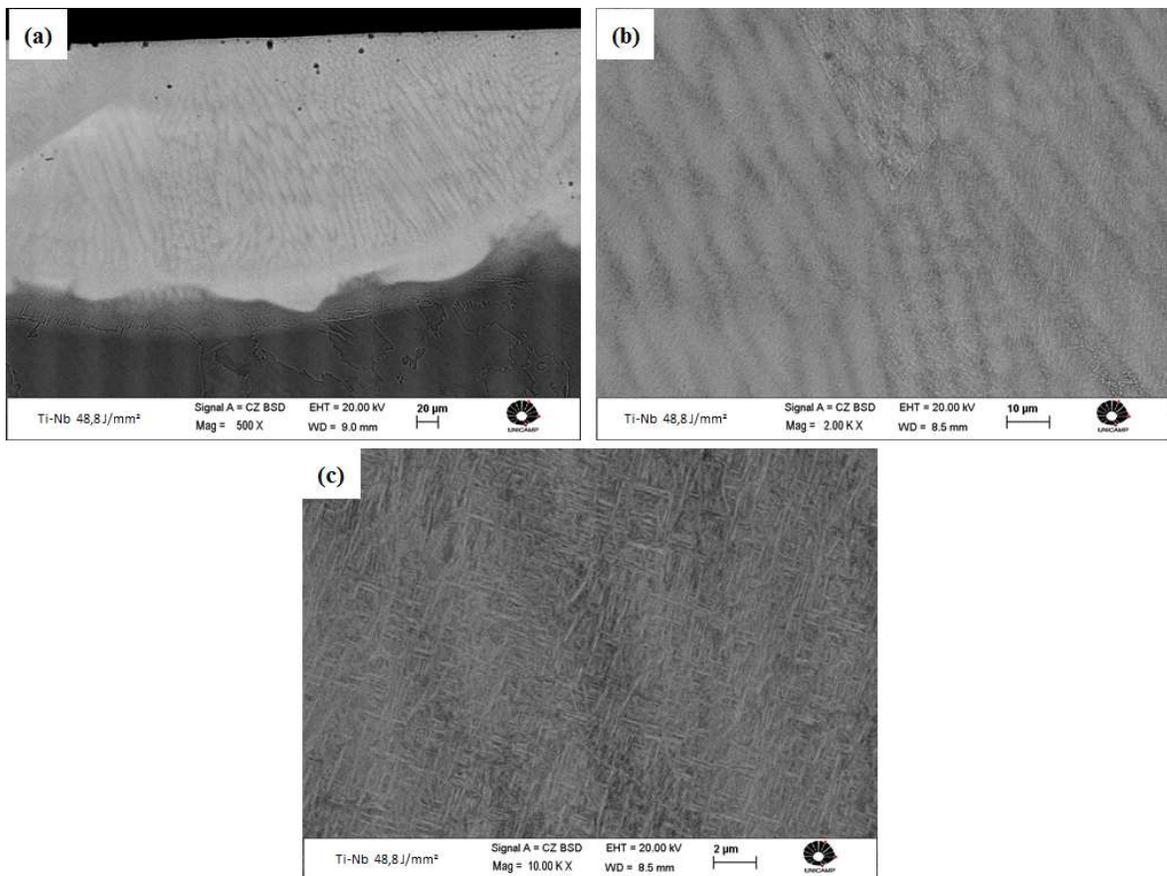


Figura 4.19: Microestruturas obtidas por MEV da seção transversal da amostra 5R submetida a tratamento por laser na obtenção de revestimentos, revelando a presença de estruturas colunares na ZF (a), a segregação de elementos e contornos de grãos (b) e agulhas de martensita dispersas na ZF (c).

Através da Figura 4.20, que exibe as microestruturas obtidas na amostra 6R, nota-se, na Figura 4.20a, as estruturas colunares que compõem a ZF, que são ainda exibidos com maior aumento na Figura 4.20b. Nota-se novamente que essas estruturas crescem em direção à superfície e através da Figura 4.20c observa-se a segregação de elementos nas regiões mais escuras e a presença de agulhas finas dispersas, vistas com mais detalhe na Figura 4.20d. Essa amostra apresentou o menor teor de Nb dissolvido na ZF, o que pode justificar a presença de agulhas finas de martensita.

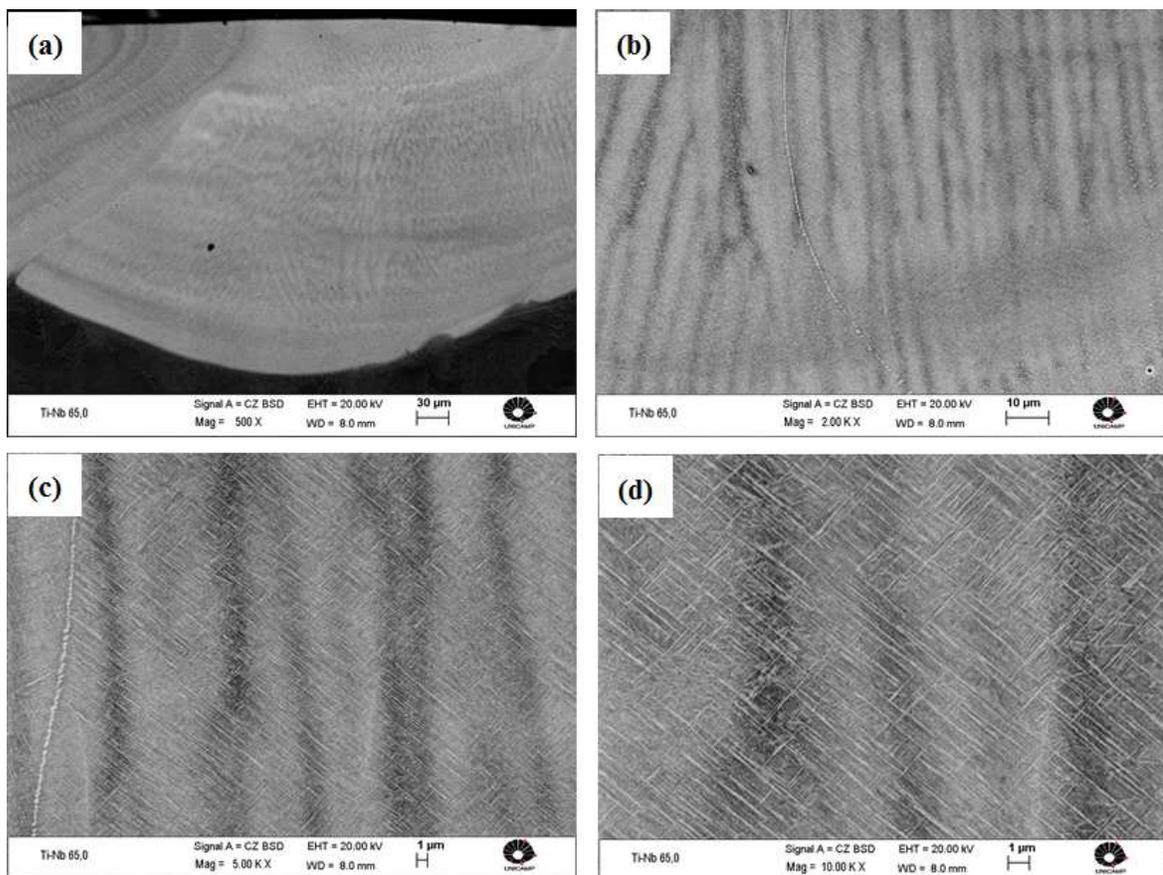


Figura 4.20: Micrografias da amostra 6R, revelando a direção de estruturas colunares na ZF (a e b), segregação entre braços dendríticos (c) e agulhas de martensita dispersas na ZF (d).

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 4.21 mostram a presença de picos de difração próximos aos picos de fase  $\beta$  para todas as amostras, incluindo as tratadas com maior densidade de energia, que apresentaram os menores teores de Nb. Em nenhuma das amostras foi

possível estabilizar a fase  $\beta$  completamente, o que é justificado pelos teores de Nb abaixo de 35% em todas as amostras e apesar da menor contaminação por oxigênio e pela reduzida presença de dendritas de fase  $\alpha$  como as observadas nos cordões isolados, ainda é possível ver, através dos difratogramas, que todas as amostras apresentam picos de fases  $\alpha/\alpha'$ . Na amostra 5R é possível observar também um pico em  $2\theta = 40,8$ , possivelmente de óxido de titânio formado na superfície durante o tratamento.

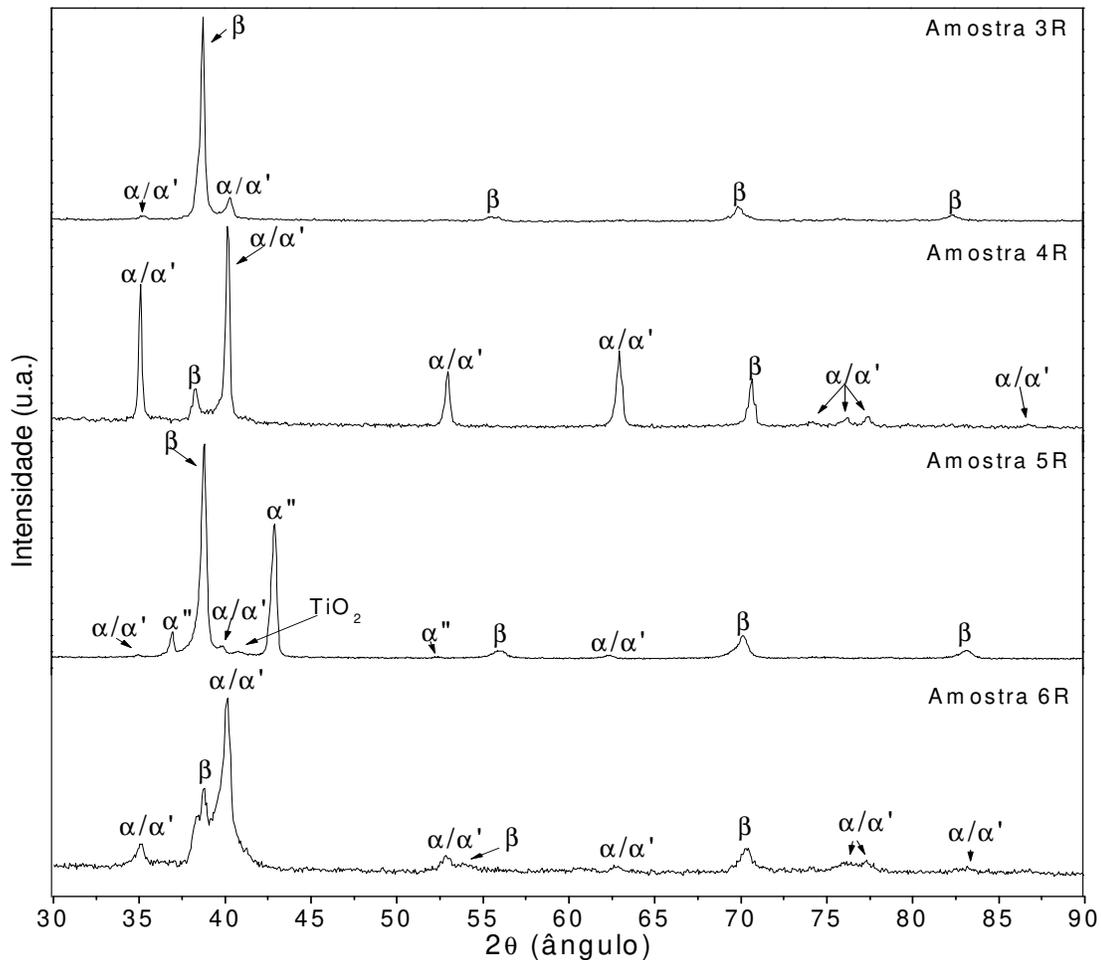


Figura 4.21: Difratogramas de raios-X dos revestimentos 3R, 4R, 5R e 6R.

A partir das microestruturas observadas nas seções transversais dos revestimentos e dos difratogramas de raios-X correspondentes, pode-se concluir que uma vez que houve uma alteração na composição química dos revestimentos, em relação aos cordões com as mesmas condições de tratamento, houve também uma alteração de fases presentes, não sendo encontradas,

nos revestimentos, as condições de tratamento adequadas para a obtenção de ligas superficiais com apenas a presença de fase  $\beta$ .

#### 4.4 Propriedades mecânicas dos revestimentos

O módulo de elasticidade e a dureza foram determinados nos revestimentos através de nanoindentação instrumentada nas duas regiões afetadas pelo calor do laser (ZF e ZTA) e no metal base (MB). Os resultados e discussões são apresentados nessa seção.

##### 4.4.1 Módulo de elasticidade

Os resultados de módulo de elasticidade da região transversal das ZFs e ZTAs das amostras tratadas com laser na obtenção de revestimentos são apresentados na Tabela 4.10. Os resultados são apresentados como média e desvio-padrão das indentações realizadas, lembrando que o valor médio obtido para o MB (substrato) foi de  $111 \pm 7$  GPa.

Tabela 4.10: Módulos de elasticidade das ZFs e ZTAs dos revestimentos obtidos por laser, representados em média e desvio-padrão.

Amostra	DE (J/mm <sup>2</sup> )	Módulo de elasticidade na ZTA (GPa)	Módulo de elasticidade na ZF (GPa)
3R	24,4	$113 \pm 5$	$89 \pm 5$
4R	36,6	$107 \pm 4$	$80 \pm 4$
5R	48,8	$128 \pm 8$	$95 \pm 2$
6R	65,0	$117 \pm 10$	$89 \pm 6$

Observa-se que houve redução do módulo de elasticidade na ZF de todos os revestimentos formados, porém parece não haver uma relação entre os maiores teores de Nb e os menores

resultados de módulo de elasticidade, levando-se em consideração os desvios-padrão. Não foram observados valores semelhantes àqueles encontrados nos cordões isolados, possivelmente devido à ausência das dendritas de fase  $\alpha$  na ZF, que possuem maior módulo. A presença de uma fração de fase  $\beta$  nas amostras, que possui menor módulo em relação á fase  $\alpha$  do MB, parece ter sido a responsável pela redução do módulo de elasticidade em todos os revestimentos. Já nas ZTAs não se observou redução no módulo de elasticidade, como esperado e como observado também nas ZTAs dos cordões isolados.

Na Figura 4.22 observa-se a diferença entre os módulos de elasticidade dos cordões e revestimentos obtidos e pode-se notar que, enquanto menores valores são observados nos cordões tratados com menor potência (300W), o oposto ocorre para o revestimento tratado com a mesma potência. Além disso, observa-se que o módulo de elasticidade continua não variando em função da DE, apesar de terem sido encontrados teores de Nb decrescentes com o aumento da DE.

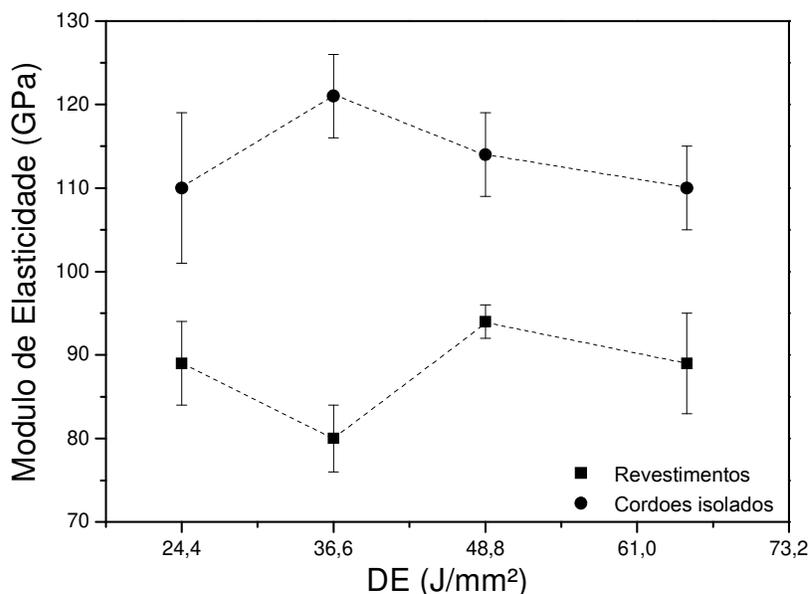


Figura 4.22: Comparação entre o comportamento do módulo de elasticidade dos cordões isolados selecionados e revestimentos contínuos em função do aumento da DE.

Hon e colaboradores (2003), através do estudo da redução do módulo de elasticidade em ligas Ti-Nb em função do teor de Nb, verificaram que, para as ligas cujo teor de Nb estava entre

14 e 26% em massa, o módulo de elasticidade diminuía possivelmente pela redução gradual da quantidade de fase  $\alpha$  nas amostras ou pelo aumento da quantidade de fase  $\beta$ . Para ligas com teores de Nb entre 30 e 34% em massa, o módulo de elasticidade aumentou, fato explicado pelo surgimento de fase  $\omega$  nas microestruturas. Quando o teor de Nb aumentou para valores entre 36 e 40% em massa, o módulo de elasticidade novamente diminuiu devido ao desaparecimento de fase  $\omega$  e a microestrutura se tornar inteiramente  $\beta$ .

Aleixo e colaboradores (2008) demonstraram que para ligas Ti-Nb as amostras com teores de Nb entre 5 e 10%, que apresentaram a formação de fases martensíticas no resfriamento rápido e amostras com teores de Nb entre 20 e 30% em massa, que apresentaram a precipitação de fase  $\omega$ , possuíam valores mais elevados de módulo de elasticidade, enquanto que as amostras com teor de Nb em 15 e 35% em massa apresentaram os menores valores de módulo de elasticidade, devido a maior presença de fase  $\beta$ .

#### **4.4.2 Dureza**

Os resultados de dureza das amostras tratadas na obtenção de revestimentos são apresentados na Tabela 4.11 e dados em Dureza Vickers. Os resultados são apresentados como média e desvio-padrão das indentações. Para comparação, o valor obtido para o MB foi de  $156 \pm 15$  HV.

Tabela 4.11: Dureza da ZF e da ZTA referente às amostras tratadas com laser na obtenção de revestimentos.

Amostra	DE (J/mm <sup>2</sup> )	Dureza na ZTA (HV)	Dureza na ZF (HV)
<b>3R</b>	24,4	186 ± 6	441 ± 20
<b>4R</b>	36,6	198 ± 21	456 ± 28
<b>5R</b>	48,8	199 ± 32	454 ± 11
<b>6R</b>	65,0	197 ± 20	417 ± 44

Pode-se observar que houve aumento na dureza da ZF em todas as amostras, quando comparadas ao MB (163 ± 9 HV). Esse aumento tem como explicação a introdução de elementos substitucionais (Nb) e intersticiais (O), de forma similar ao já discutido com os cordões isolados.

Através do gráfico da Figura 4.23 pode-se observar a correlação entre as durezas dos cordões isolados e revestimentos com a DE aplicada em cada amostra. Nota-se que assim como no módulo de elasticidade, há uma diferença entre os comportamentos de dureza nos cordões isolados e revestimentos. Dessa vez, enquanto a dureza dos cordões parece ser alterada pela potência do laser, nos revestimentos a dureza permanece quase constante, sendo, ainda, obtidos valores menores do que os encontrados nos cordões, provavelmente devido à redução na contaminação por oxigênio e consequente redução do endurecimento por solução sólida intersticial. Uma indicação dessa menor contaminação por oxigênio é a menor quantidade de dendritas de fase  $\alpha$  observadas no revestimento contínuo, em comparação aos cordões isolados.

Não é observada relação entre o aumento da dureza com o aumento do teor de Nb na liga e nem com o aumento da densidade de energia. Já a ZTA de todas as amostras permaneceu com valores próximos ao MB, considerando-se o desvio-padrão.

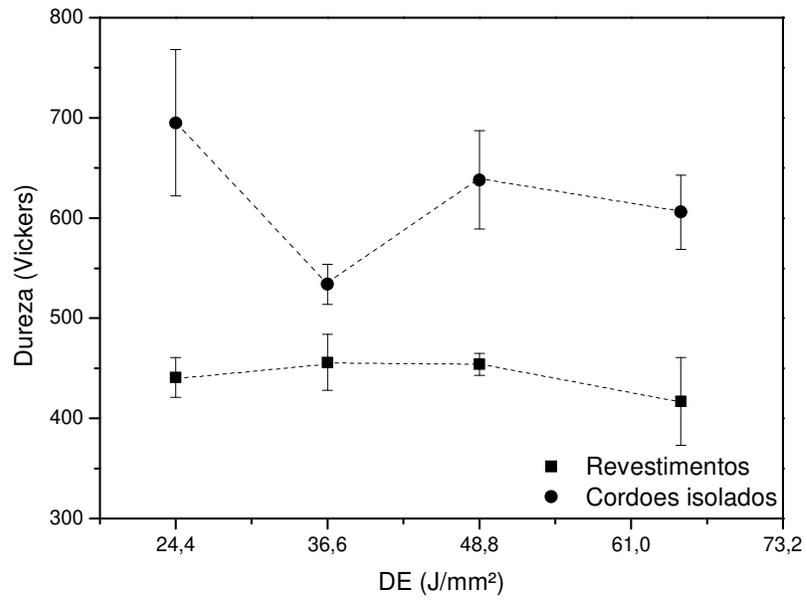


Figura 4.23: Comparação do comportamento da dureza Vickers entre os cordões isolados selecionados e os revestimentos, mostrando a influência da DE e da potência aplicada em cada amostra.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

Através da análise das regiões modificadas pelo laser, na obtenção de cordões isolados, foi possível concluir que a variação de alguns parâmetros de processamento, como a potência e o diâmetro do feixe de laser e a velocidade de varredura sobre a amostra, possibilitou encontrar condições em que se observou um formato da seção transversal da ZF em forma de calota, com largura maior que a profundidade, nas quais ocorreu a refusão do substrato e incorporação de Nb.

Entretanto, não se observou um aumento linear das dimensões das ZFs dos cordões com o aumento da densidade de energia. A análise isolada dos parâmetros de processo permitiu concluir que a potência é o fator que mais interfere diretamente no volume da ZF, sendo que toda vez que se aumenta potência, aumenta-se também a área da ZF. Esse aumento de potência também provocou o aumento das larguras das ZF possibilitando, assim, a maior incorporação de Nb na poça fundida.

A presença de fase  $\beta$  foi confirmada por difração de raios-x nas amostras 3, 5, 6, 7 e 8, que apresentaram teores de Nb suficientes para a estabilização de tal fase, ocorrendo, ainda, a presença de grande quantidade de dendritas escuras de fase  $\alpha$ , devido a contaminação por elementos intersticiais  $\alpha$ -estabilizadores.

Dessa forma, as condições 3, 4, 5 e 6 foram as selecionadas para a obtenção de um revestimento contínuo através da sobreposição de cordões, uma vez que essas condições apresentaram um perfil de ZF próximo ao desejado, assim como teores de Nb variando entre 5 e 53%, uma variação ampla que possibilitaria encontrar, após a obtenção de revestimentos, amostras com, teores de Nb próximos a 35%.

Os revestimentos obtidos com as condições de tratamento selecionadas apresentaram camada tratada constante, com variação de espessura entre as amostras, tal como ocorrido nos cordões. O teor de Nb diluído na ZF diminuiu com o aumento da DE, porém nenhuma das quatro condições possibilitou obter revestimentos com teores de Nb próximos a 35%, sendo, então, observadas as fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e as estruturas martensíticas  $\alpha'$  e  $\alpha''$ . A ZF apresentou formação de estruturas colunares com segregação de Ti e a contaminação por oxigênio, que gerou as dendritas de fase  $\alpha$  nos cordões isolados, não foi observada, descartando a possibilidade de o oxigênio ter sido introduzido através das partículas de Nb.

Os resultados de módulo de elasticidade e dureza dos cordões isolados e revestimentos apresentaram diferenças significativas. Enquanto nos cordões isolados o módulo de elasticidade permaneceu inalterado em relação ao MB e a dureza aumentou significativamente, nos revestimentos ocorreu uma redução do módulo de elasticidade, com valores entre 76 e 97 GPa e a dureza aumentou mais de 100%, em todas as amostras. Uma vez que nos revestimentos observou-se menor contaminação por oxigênio, verificada através da menor quantidade de dendritas de fase  $\alpha$  formadas, concluiu-se que houve menor endurecimento por solução sólida intersticial nessas amostras.

Assim, verificou-se que através do tratamento por laser de peças de Ticp é possível introduzir elementos de liga na superfície que estabilizem fases com menor rigidez, criando-se um gradiente de rigidez na superfície, alcançando-se assim o objetivo central do trabalho realizado.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Uma vez que os resultados desse trabalho mostram ser uma opção para modificação superficial de Ticp, são sugestões para pesquisas futuras:

- a. Obtenção de novos revestimentos contínuos de ligas Ti-Nb visando estudar o efeito de várias taxas de sobreposição e de uma nova variação de parâmetros para a obtenção de ligas superficiais com teores de Nb próximos a 35%, com menor contaminação por oxigênio, utilizando câmaras próprias, tal como a Glove Box, permitindo a estabilização total de fase  $\beta$  em temperatura ambiente, reduzindo assim, o módulo de elasticidade superficial;
- b. Tratamentos térmicos de amostras com revestimentos contínuos, visando a homogeneização do elemento de liga introduzido;
- c. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para confirmação das fases presentes nas amostras preparadas pela modificação superficial com laser;
- d. Obtenção de corpos de prova de fadiga, com revestimento de liga Ti-Nb formada por laser, para avaliação da vida em fadiga e/ou da resistência à fadiga;
- e. Obtenção de revestimentos contínuos utilizando outros elementos de liga biocompatíveis e estabilizadores de fase  $\beta$ , como o molibdênio e o tântalo;
- f. Estudo do comportamento frente à corrosão dos revestimentos obtidos por laser.

## Referências

AHMED, T., RACK, H. J. Martensitic transformations in Ti-(16-26at%)Nb alloys. **Journal of materials Science**, v. 31, p. 4267-4276, 1996.

ALEIXO, G.T., AFONSO, C.R.M., COELHO, A.A., CARAM, R. Effects of omega phase on elastic modulus of Ti-Nb alloys as a function of composition and cooling rate. **Solid State Phenomena**, v.138, p. 393-398, 2008.

ASM International's Binary alloy phase diagrams, Second Edition, Plus Updates on CD-ROM, 1996.

ASM Metals Handbook. 10ed. Edition Metals Handbook, v.3, 2004, 500p.

ASM Metals Handbook. 10ed. Edition Metals Handbook, v.9, 2004, 2733p.

American Society for Testing and Materials. **ASTM E3**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. Philadelphia, 2001.

American Society for Testing and Materials. **ASTM F67**: Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications. Philadelphia, 2006.

BAGNATO, V. F. **Laser e suas aplicações em ciência e tecnologia**. São Paulo: Ed. Livraria da Física, 2008. 88p.

BANERJEE, D.; WILLIAMS, J.C. Perspectives on titanium science and technology. **Acta Materialia**, v.61, n.3, p.844-879, 2013.

BELL, T. Surface engineering: past, present and future. **Surface Engineering**, v.6, n.1, p.31-40, 1990.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma introdução**. São Paulo: LTC, 2002. 724 p.

CREMASCO, A.; OSÓRIO, W. R.; FREIRE, C. M. A.; GARCIA, A.; CARAM, R. Electrochemical corrosion behavior of a Ti-35Nb alloy for medical prostheses. **Electrochimica Acta**, v.53, n.14, p.4867-4874, 2008.

DAMBORENEA, J. Surface modification of metals by high power lasers. **Surface and Coatings Technology**, v.100, n.101, p.377-382, 1998.

DITTRICH, H.; BIENIOK, A. **Structural properties: X-ray and neutron diffraction, In: Encyclopedia of electrochemical power sources**. Amsterdam: Elsevier B. V., 2009. 3000p.

DOBROMYSLOV, A. V.; ELKIN, V. A. Martensitic transformation and metastable  $\beta$ -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods. **Scripta Materialia**, v.44, p.905-910, 2001.

FALLAH, V.; CORBIN, S. F.; KHAJEPOUR, A. Process optimization of Ti-Nb alloy coatings on a Ti-6Al-4V plate using a fiber laser and blended elemental powders. **Journal of materials processing technology**, v.210, n.14, p. 2081-2087, 2010.

FOGAGNOLO, J. B.; RODRIGUES, A. V.; LIMA, M. S. F.; AMIGÓ, V.; CARAM, R. A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying. **Scripta Materialia**, v.68, n.7, p.471-474, 2013.

GOIA, Flávia Aline. **Endurecimento da superfície do aço ferramenta VC 131 utilizando laser a fibra**. 2010. 99p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos.

GRAVINA, Patrícia Abdo. **Biomimetização de diferentes superfícies de titânio com fibronectina**. 2010. 69p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

GUAN, Y. C.; ZHOU, Z. L.; ZHENG, H. Y. Influence of overlapping tracks on microstructure evolution and corrosion behavior in laser melt magnesium alloys. **Materials and Design**, v.52, p.452-458, 2013.

GUO, C.; ZHOU, J.; et.al. Microstructure and tribological properties of Ti-Cu intermetallic compound coating. **Materials and Design**, v.36, p.482-489, 2012.

GUO, W.; KAR, A. Interfacial instability and microstructural growth due to rapid solidification in laser processing. **Acta materialia**. v 46, n.10, p.3485-3490, 1998.

HECHT, J.; TERESI, D. **Laser, light of a million uses**. Toronto: General Publishing Company, 1998. 272p.

HON, Y.H.; WANG, J. Y.; PAN, Y. N. Composition-Phase Structure and properties of titanium-niobium alloys. **Materials transactions**, v.44, n.11, p.2384-2390, 2003.

ION, J. C. **Laser Processing of Engineering Materials: Principles, Procedure and Industrial Application**. Gurlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. 566p.

JHA, A. K.; SINGH, S. K.; KIRANMAYEE, M. S. SREEKUMAR, K.; SINHA, P. P. Failure analysis of titanium alloy (Ti6Al4V) fastener used in aerospace application. **Engineering Failure Analysis**, v.17, p.1457-1465, 2010.

KOUL, M. K.; BREEDIS, J. F. Phase transformations in beta isomorphous titanium alloys. **Acta Metallurgica**, v.18, n.6, p.579-588, 1970.

LAING, P. G. Clinical experience with prosthetic materials: Historical perspectives, current problems and future directions. Strength determination of adhesive bonded joints. In: SYRRET, B. C.; ACHARIA, A. (Ed.). **Corrosion and degradation of implant materials**. Baltimore: ASM, 1979. p. 199-210.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 513p.

XU, L.; XIAO, S.; TIAN, J.; CHEN, Y.; HUANG, Y. Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v.19, p.639-644, 2009.

LIU, X.; CHU, P.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, v.47, n.3-4, p.49–121, 2004.

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

LOPES, E.S.N.; CREMASCO, A.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R.. Effects of double aging heat treatment on the microstructure, Vickers hardness and elastic modulus of Ti–Nb alloys. **Materials Characterization**, v.62, n.7, p.673-680, 2011.

LUCCA, D. A.; HERRMANN, K.; Klopstein, M. J. Nanoindentation: Measurements methods and applications. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, v.59, p.803–819, 2010.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. Lexington: Springer, 2010. 442p.

MAJUMDAR, J. D.; MANNA, I. Laser processing of materials. *Sādhanā*, v. 28, p.495-562, 2003.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched  $\alpha'$  martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 438-440, p.315-319, 2006.

MATSUNO, H.; YOKOYAMA, A.; WATARI, F.; UO, M.; KAWASAKI, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metals implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. **Biomaterials**, v.22, n.11, p.1253-1262, 2001.

MCMAHON, R. E. et. al. A comparative study of the cytotoxicity and corrosion resistance of nickel-titanium and titanium-niobium shape memory alloys. **Acta Biomaterialia**, v.8, n.7, p.2863-2870, 2012.

NIEMEYER, Terlize Cristina. **Efeito de elementos intersticiais nas propriedades físicas e biocompatibilidade da liga Ti-13Nb-13Zr**. 2008. 125p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Materials Science and Engineering**, v.243, n.1-2, p.231-236, 1998.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v.1, n.1, p.30-42, 2008.

NIINOMI, M.; NAKAI, M.; HIEDA, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v.8, n.11, p.3888-3903, 2012.

NORGATE, T. E.; JAHANSHAH, S.; RANKIN, W. J. Assessing the environmental impact of metal production processes. **Journal of Cleaner Production**, v.15, p.838-848, 2007.

ORÉFICE, R. L. **Biomateriais, fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538p.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **Journal of Materials Research**, v.19, n.1, 2004.

PATHAK, A.; BANUMATHY, S.; SANKARASUBRAMANIAN, R., SINGH, A. K. Orthorhombic martensitic phase in Ti-Nb alloys: A first principles study. **Computational Materials Science**, v.83, p.222-228, 2014.

PELLETIER, J. M.; RENAUD, L.; FOUQUET, F. Solidification microstructures induced by laser surface alloying: influence of the substrate. **Materials Science and Engineering**, A 134, p.1283-1287, 1991.

PING, D.H.; CUI, C.Y.; YIN, F.X.; YAMABE-MITARAI, Y. TEM investigation on martensite in a Ti-Nb based shape memory alloy. **Scripta Materialia**, v. 54, pp. 1305-1310, 2006.

PUERTOLAS, J. **Tecnología de superficies en materiales**. Madrid: Ed. Sintesis, 2010. 324p.

QAZI, J.I., SENKOV, O.N., RAHIM, J., FROES, F.H. Kinetics of martensitic decomposition in Ti-6Al-4V-xH alloys. **Materials Science and Engineering A**, v.359, pp. 137-149, 2003.

RAMÍREZ, G.; RODIL, S.E.; ARZATE, H.; MUHL, S.; OLAYA, J.J. Niobium based coatings for dental implants. **Applied surface science**, v.257, n.7, p. 2555-2559, 2011.

REIS, A. G.; REIS, D. A. P.; NETO, C. M.; BARBOSA, M. J. R.; ONORO, J. Creep behavior and surface characterization of a laser surface nitrided Ti-6Al-4V alloy. **Materials Science and Engineering A**, v.577, p.48-53, 2013.

RIUS, Daniel Rodríguez. **Obtención De capas de nitruro de titânio mediante tratamiento termoquímico em titânio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas**. 1999. 142p. Tese (Doutorado) – Universidade Politécnica de Catalunya, Barcelona.

RODRIGUES, A. V. **Formação de ligas na superfície de titânio por laser com adição de pós de cobre, nióbio e alumínio.** 2013. 95p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ROESER, H.P. et. al. Correlation between transition temperature and crystal structure of niobium, vanadium, tantalum and mercury superconductors. **Acta Astronautica**, v.67, p.1333-1336, 2010.

RUBITSCHKEK, F., et. al. Corrosion fatigue behavior of a biocompatible ultrafine-grained niobium alloy in simulated body fluid. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. v.5, n.1, p.181-192. 2012.

SEEBER, A.; KLEIN, A. N.; SPELLER, C. A.; EGERT, P, WEBER, F. A.; LAGO, A. . Sintering unalloyed titanium in DC electrical abnormal glow discharge. **Materials Research**, v.13, n.1, p. 99-106, 2010.

STEEN, W.M., POWELL, J.; Laser Surface Treatment. **Materials e Design**, v.2, n.3, p.173-187, 1981.

SUDARSHAN, T.S. **Surface modification technologies: an engineer's guide.** New York: Marcel Dekker, 1989. 620 p.

Sumário Mineral 2012. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. 2012. Disponível em < <http://www.dnpm.gov.br>> . Acessado em 07 dezembro 2012.

THOMAS, M.; JACKSON, M. The role of temperature and alloy chemistry on subsurface deformation mechanisms during shot peening of titanium alloys. **Scripta Materialia**, v.66, n.12, p.1065-1068, 2012.

TIAN, Y. S., CHEN, C.Z., LI, S.T.; HUO, Q.H. Research Progress on Laser surface modification of titanium alloys. **Applied Surface Science**, v.242, n.1-2, p.177-184, 2005.

VIAS SEGURAS, Estatística de trânsito. In: Estatística nacional de acidentes de trânsito. Disponível em <[http://www.vias-seguras.com/os\\_acidentes/estatisticas](http://www.vias-seguras.com/os_acidentes/estatisticas)>. Acessado em 06 agosto 2013.

Z. LIU. Laser Applied Coatings. **Shreir's Corrosion**, v. 4, p. 2622-2635, 2010.

ZHANG, W.; ZHU, Z.; CHENG, C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes. **Hydrometallurgy**, v.108, p.177-188, 2011.

ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S.; LONG, A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. **Surface and Coatings Technology**, v.200, n.7, p.2192-2207, 2005.

ZHOU, Z. C.; DU, J.; YANG, H.; GU, S. Y.; YAN, Y. J.. Microstructures and properties of Ti-Nb alloys produced by powder metallurgy. **Applied Mechanics and Materials**, v.80-81, p.431-435, 2011.

WATANABE, I. Laser surface treatment to improve mechanical properties of cast titanium. **Dental materials**, v.25, n.5, p.629-633, 2009.