



Adilson Vitor Rodrigues

Formação de Ligas na Superfície de Titânio por Laser com Adição de Pós de Cobre, Nióbio e Alumínio

09/2013

CAMPINAS
2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

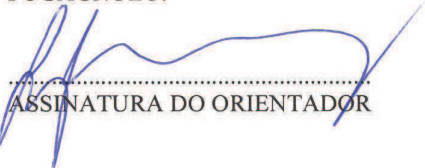
Adilson Vitor Rodrigues

Formação de Ligas na Superfície de Titânio por Laser com Adição de Pós de Cobre, Nióbio e Alumínio

Orientador: Prof. Dr. João Batista Fogagnolo

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

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO ADILSON VITOR RODRIGUES, E
ORIENTADO PELO PROF. DR. JOÃO BATISTA
FOGAGNOLO.



ASSINATURA DO ORIENTADOR

CAMPINAS
2013

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

R618f Rodrigues, Adilson Vitor, 1988-
Formação de ligas na superfície de titânio por laser com adição de pós de cobre, nióbio e alumínio / Adilson Vitor Rodrigues. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

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

1. Titânio. 2. Materiais laser. 3. Metais - Superfícies. 4. Microestrutura. 5. Metais - Propriedades mecânicas. I. Fogagnolo, João Batista, 1964-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Laser surface alloying of titanium with copper, niobium and aluminium powders

Palavras-chave em inglês:

Titanium

Laser materials

Metal surfaces

Microstructure

Metals - Mechanical properties

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

João Batista Fogagnolo [Orientador]

Maria Helena Robert

Vicente Amigó Borrás

Data de defesa: 25-02-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

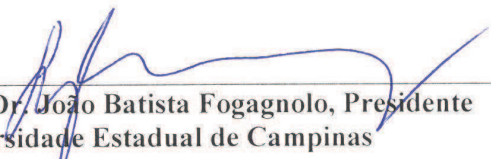
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Formação de Ligas na Superfície de Titânio por
Laser com Adição de Pós de Cobre, Nióbio e
Alumínio**

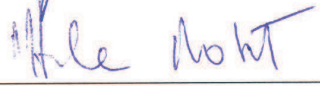
Autor: Adilson Vitor Rodrigues

Orientador: Prof. Dr. João Batista Fogagnolo

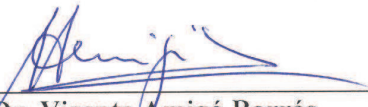
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



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



Prof. Dr.ª Maria Helena Robert
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Vicente Amigó Borrás
Universitat Politècnica de València

Campinas, 25 de fevereiro de 2013.

Dedico este trabalho a meus amados pais Tereza e Vitor.

Agradecimentos

À Deus, por tornar possível a realização de mais este sonho, por me abençoar com saúde e inúmeras oportunidades de aprendizado. Agradeço pela renovação diária de minha paciência, fé e por iluminar meus caminhos desde sempre. Enfim, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Tereza e Vitor, agradeço por seu amor irrestrito, por compartilharem de meus sonhos, medos, alegrias e tristezas, por serem meus exemplos de honestidade, perseverança, humildade, força e fé e por terem me tornado um reflexo de seus valores. Meu infinito amor, gratidão e admiração.

Aos meus irmãos, Andrea e Admilson, cunhados, Joyce e Marcos, e sobrinha, Larissa. Agradeço por terem enfrentado comigo os momentos difíceis e pelos momentos felizes que me proporcionam. Pelo apoio, amizade, amor e carinho.

Ao Prof. Dr. João Batista Fogagnolo, orientador e amigo. Por viabilizar a realização deste sonho, por sua confiança, paciência e simplicidade, por compartilhar comigo a riqueza de seu conhecimento técnico e cultural e por sua calma, otimismo e bom humor tão importantes para o ambiente acadêmico.

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Junior, do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, por permitir a utilização dos laboratórios e equipamentos e por nos dar a oportunidade de aprender com seu imensurável conhecimento.

Ao Prof. Dr. Milton Lima, da Divisão de Fotônica do Instituto de Estudos Avançados – IEAv de São José dos Campos/SP, por permitir a utilização do equipamento de laser para o processamento das amostras e por sua gentileza e educação ímpares.

Ao Prof. Dr. Vicente Amigó Borrás, do Departamento de Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Politécnica de Valência – Valência/Espanha, e à Prof^a Dr^a Maria Helena Robert, do Departamento de Engenharia de Fabricação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, agradeço pelos valiosos conselhos dados durante meu exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Maurício de Carvalho Silva. Obrigado por ter despertado em mim o interesse pelo estudo dos materiais. Seu conhecimento admirável aliado à sua humildade, como professor,

e, posteriormente, como meu orientador de iniciação científica, serviram e servem de inspiração pessoal e profissional. Minha gratidão, reconhecimento e admiração serão eternos.

Ao Prof. Msc. Marcos Alexandre Fernandes. Agradecê-lo por esse momento seria pouco, pois minha dívida é bem maior: sua ajuda, amizade, confiança, incentivo e seus exemplos de profissionalismo e ética foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Obrigado pelo privilégio de tê-lo como mestre, amigo e referência.

À amiga Nathália Carolina Verissimo, pela ajuda, pelos ensinamentos laboratoriais, pelos risos, pelas lágrimas, pelos chás, pelos bolos, pelos desabafos, pelas angústias compartilhadas e pelos conselhos. Obrigado por ser esta pessoa encantadora e especial, por fazer parte da minha vida e me permitir fazer parte da sua. Enfim, por sua presença e amizade tão importantes para a realização deste trabalho.

À amiga Styliani Spyrou/Stela/Pucca Capoeira, a “grega brasileira”, agradeço a amizade traduzida em sinceridade, leveza e incontáveis momentos de felicidade e por me ensinar, sutilmente, outras formas de ver a vida.

Ao Msc. Rodrigo José Contieri, pelos ensinamentos técnicos e ajuda em praticamente todas as etapas deste trabalho. Obrigado por se mostrar sempre solícito, mesmo diante da escassez de tempo cotidiana. A você, minha gratidão e admiração.

Aos fieis amigos, Eng^a Flaviane Aparecida Barboza e Eng^o Diego Araujo Alves. Pelo incentivo, otimismo, compartilhamento de sonhos e por terem compreendido minha ausência neste período.

Aos colegas, Lisiane Carvalho, Edwin Sallica Leva, Victor Opini, Paulo Eduardo Moraes, Eder Lopes, Denis Andrade, Alessandra Cremasco e Camilo Salvador, pela ajuda, convívio e respeito.

À Claudinete Leal, pelas imagens obtidas por MEV, pela paciência, gentileza, educação, amizade e por tornar a sala de microscopia um ambiente tão acolhedor.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Agradeço o apoio, o conhecimento compartilhado e o auxílio durante o decorrer do mestrado.

Ao FAEPEX – Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e Extensão da UNICAMP, pela bolsa de mestrado que permitiu minha dedicação a este trabalho.

À todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho. Muito obrigado.

“... pois, quando eu me sinto fraco, é então que sou forte.”

(2 Cor 12:10)

Resumo

Apesar de suas muitas vantagens, tais como ótima relação resistência/peso, excelente resistência à corrosão e biocompatibilidade, o titânio possui propriedades tribológicas, como alto coeficiente de fricção e baixa dureza, inadequadas para algumas aplicações. O desenvolvimento de superfícies com propriedades diferentes das encontradas no interior dos materiais é motivado pelo grande número de falhas de engenharia, quase sempre associadas à fadiga, corrosão e desgaste. Este trabalho teve como objetivo o estudo da técnica de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós, utilizando-se, para tanto, diferentes elementos de liga para a mudança da composição superficial do titânio comercialmente puro. Pós de alumínio (α -estabilizador), cobre (β -estabilizador eutetóide) e nióbio (β -estabilizador isomorfo) foram previamente depositados sobre chapas de titânio comercialmente puro. O tratamento foi realizado com potências de laser de 200, 300 e 400 W enquanto a velocidade de varredura do feixe e a distância entre o foco do feixe e a superfície do substrato foram mantidas constantes em 10 mm/s e 10 mm, respectivamente. Para efeitos comparativos, amostras foram submetidas à refusão superficial sob as mesmas condições de processamento. Os resultados obtidos indicam que a contaminação por oxigênio proporcionou a estabilização da fase α durante a solidificação, contribuiu para o aumento dos módulos de elasticidade e durezas para todas as condições de obtenção das ligas Ti-Al e Ti-Cu e também foi responsável pela formação de TiO_2 em todos os cordões (refundidos e com formação de liga). A grande quantidade de pó de Nb na liga formada com potência de laser de 200 W permitiu a estabilização da fase β a temperatura ambiente e consequentemente a redução do módulo de elasticidade, que foi acompanhada por aumento de dureza. Espera-se que esta modificação superficial possa aumentar a vida em fadiga e a resistência ao desgaste de componentes de titânio. Enquanto a refusão superficial mostra-se eficiente apenas para o aumento de dureza na superfície, a técnica formação de ligas na superfície por laser com adição de pós possibilita, além do aumento da dureza, a manipulação do módulo de elasticidade para valores inferiores ou superiores ao do substrato.

Palavras Chave: Titânio; Laser; Superfície; Indentação Istrumentada.

Abstract

Despite its many advantages, as great strength/weight ratio, excellent corrosion resistance and biocompatibility, titanium has inadequate tribological properties for some applications due its high friction coefficient and low hardness. The development of surfaces with different properties from the bulk of materials is motivated by the high number of engineering failures, almost always related to fatigue, corrosion and wear. The aim of this work is the study of the laser powder surface alloying technique, using, for this, different alloying elements to change the surface composition of pure commercially titanium. Powders of aluminium (α -stabilizer), copper (eutectoid β -stabilizer) and niobium (isomorphous β -stabilizer) were preplaced on the sheets of titanium. The processing was performed using laser powers of 200, 300 and 400 W while the scanning velocity and the distance between beam focus and surface of substrate were kept constant in 10 mm/s and 10 mm, respectively. For comparison purposes, samples were surface remelted under the same processing conditions. The results obtained indicate that the oxygen contamination allowed the stabilization of α phase during the solidification and contributed to increase the elastic modulus and hardness for all the conditions in which Ti-Al and Ti-Cu were obtained. The oxygen contamination was also responsible to TiO_2 found in all the single tracks (remelted and surface alloyed). The higher content of Nb in the alloy obtained with laser power of 200 W allowed the stabilization of β phase at room temperature and consequently the reduction of the elastic modulus, accompanied by an increase in hardness. It is expected that this surface modification can increase the fatigue life and the wear resistance of titanium parts. Laser surface remelting technique shows to be efficient to increase the hardness while the laser powder surface alloying technique allows not only the increase of hardness but also the manipulation of elastic modulus to higher or lower values of the bulk.

Key Words: Titanium; Laser; Surface; Instrumented Indentation.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1 – Efeito da adição de elementos de liga sobre os diagramas de fase das ligas de titânio	7
Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura HC	8
Figura 2.3 – Direções e planos compactos na célula unitária HC (α)	9
Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura CCC.....	11
Figura 2.5 – Direção e plano compacto na célula unitária CCC (β).....	11
Figura 2.6 – Diagrama de fase pseudo-binário de uma liga de titânio do tipo β	12
Figura 2.7 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Cu	15
Figura 2.8 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb	16
Figura 2.9 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Al.....	18
Figura 2.10 – Esquema de funcionamento de um laser	19
Figura 2.11 – Representação esquemática da técnica de LPSA.	24
Figura 3.1 – Morfologias dos pós de Nb (a), Cu (b) e Al (c) obtidas por MEV.	26
Figura 3.2 – Pó depositado sobre a chapa de Ti c.p. (a) e metalografia da seção transversal da região (b).....	27
Figura 3.3 – Equipamento utilizado para o processamento com laser, equipado com fonte de fibra de itérbio, modelo YLR 2000, da IPG Photonics AG.	28
Figura 3.4 – Processamento do material (a) e cordões obtidos (b).....	29
Figura 3.5 – Regiões analisadas por MEV e EDS.....	31
Figura 3.6 – Região analisada por DRX.....	31
Figura 3.7 – Representação esquemática das medidas de indentação instrumentada.	32
Figura 3.8 – Geometrias dos indentadores Vickers (a) e Berkovich (b)	33
Figura 3.9 – Comportamento de um material durante a penetração de um indentador Berkovich (a) e após sua remoção (b).....	34
Figura 3.10 – Trabalho realizado durante o ensaio de indentação instrumentada.....	35
Figura 3.11 – Curva típica resultante do ensaio de indentação instrumentada.....	37
Figura 4.1 – Seções transversais das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.....	40

Figura 4.2 – Microestruturas das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.....	42
Figura 4.3 – Difratomogramas do Ti c.p. e das amostras refundidas a laser com 200, 300 e 400 W de potência.....	43
Figura 4.4 – Módulo de elasticidade das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.....	45
Figura 4.5 – Dureza das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.....	46
Figura 4.6 – Seções transversais dos cordões de modificação superficial com formação de ligas por adição de pós de Cu, Nb e Al e potências de laser de 200, 300 e 400 W.	48
Figura 4.7 – Poro observado no cordão obtido com pó de cobre e 300 W de potência de laser... 50	50
Figura 4.8 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser	51
Figura 4.9 – Regiões com diferentes colorações observadas no cordão obtido com adição de pó de cobre e potência de laser de 200 W, com diferentes aumentos.	52
Figura 4.10 – Morfologia das dendritas observadas na amostra processada com pó de cobre e 200 W de potência de laser.....	54
Figura 4.11 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de cobre e potência de laser de 200 (a), 300 (b) e 400 W (c).	56
Figura 4.12 – Dendrita de fase α primária observada na amostra processada com pó de cobre e 400 W de potência de laser.....	57
Figura 4.13 – Difratomogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de cobre e 200, 300 e 400 W de potência de laser.....	58
Figura 4.14 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	59
Figura 4.15 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de nióbio e potência de laser de 200 (a), 300 (b) e 400 W (c).	60
Figura 4.16 – MEV-FEG das agulhas de α'' dispersas na matriz de fase β da amostra processada com pó de nióbio e 200 W de potência de laser.	61
Figura 4.17 – Difratomogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de nióbio e 200, 300 e 400 W de potência de laser.....	62

Figura 4.18 – MEV-FEG mostrando a predominância da fase α' na amostra modificada com pó de nióbio e 400 W de potência de laser	64
Figura 4.19 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de alumínio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	65
Figura 4.20 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de alumínio e potência de laser de 200 (regiões superior (a) e inferior do cordão (b)), 300 (c) e 400 W (d).	67
Figura 4.21 – Difratogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de alumínio e 200, 300 e 400 W de potência de laser.	68
Figura 4.22 – Fases α primária e α alotrópica observadas na microestrutura da amostra processada com pó de alumínio e 300 W de potência de laser.	69
Figura 4.23 – Continuidade metalúrgica observada na amostra processada com pó de alumínio e 300 W de potência de laser.....	70
Figura 4.24 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.	74
Figura 4.25 – Dureza das amostras processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	75
Figura 4.26 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	77
Figura 4.27 – Dureza das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	78
Figura 4.28 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de alumínio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.	80
Figura 4.29 – Dureza das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Propriedades e características do Ti c.p.....	6
Tabela 2.2 – Composição das principais ligas de Ti c.p.....	9
Tabela 2.3 – Teores mínimos de β -estabilizadores para retenção de 100% de fase β a temperatura ambiente em ligas Ti-MT	13
Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens das ligas β comparadas às ligas $\alpha+\beta$	13
Tabela 3.1 – Grau de pureza e procedência dos materiais utilizados	25
Tabela 3.2 – Médias volumétricas e desvios padrão dos pós utilizados.....	27
Tabela 4.1 – Dimensões das seções transversais das zonas fundidas das amostras refundidas a laser.....	41
Tabela 4.2 – Dimensões das seções transversais dos cordões de modificação superficial com formação de ligas por adição de pós.....	49
Tabela 4.3 – Teor de Cu (em peso) das áreas analisadas por EDS.....	51
Tabela 4.4 – Teor de Nb (em peso) das áreas analisadas por EDS.	59
Tabela 4.5 – Teor de Al (em peso) das áreas analisadas por EDS.	65

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

Ti c.p. – Titânio comercialmente puro

E – Módulo de elasticidade [GPa]

M_i – Linha de início de transformação martensítica

.....

Letras Gregas

α – Fase hexagonal compacta do titânio

β – Fase cúbica de corpo centrado do titânio

β_m – Teor crítico de β -estabilizador para formação de ligas de titânio do tipo β metaestáveis

β_e – Teor crítico de β -estabilizador para formação de ligas de titânio do tipo β estáveis

α' – Estrutura martensítica de arranjo hexagonal compacto

α'' – Estrutura martensítica de arranjo ortorrômbico

ω – Fase metaestável do tipo hexagonal compacta ou trigonal

θ – Ângulo de incidência de raios-X [graus]

.....

Abreviações

HC – Estrutura cristalina hexagonal compacta

CCC – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*)

DRX – Difração de raios-X

HV – Dureza Vickers (*Hardness Vickers*)

MT – Metal de Transição

LSA – *Laser Surface Alloying*

LGSA – *Laser Gas Surface Alloying*

LPSA – *Laser Powder Surface Alloying*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Titânio e ligas de Titânio	5
2.1.1 Breve histórico do Titânio	5
2.1.2 O Titânio.....	6
2.1.3 Aspectos básicos da metalurgia física do Titânio.....	7
2.1.4 Classificação das ligas de Titânio.....	8
2.1.5 Sistema Ti-Cu.....	14
2.1.6 Sistema Ti-Nb.....	16
2.1.7 Sistema Ti-Al.....	17
2.2 Laser	19
2.2.1 Tipos de lasers	20
2.2.2 Laser aplicado à engenharia de superfície.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Detalhes experimentais.....	25
3.1.1 Caracterização do substrato e dos pós	25
3.1.2 Preparação das amostras.....	27
3.1.3 Parâmetros de processo	28
3.2 Técnicas de caracterização	30
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDS	30
3.2.2 Difração de raios-X	31
3.2.3 Indentação instrumentada	32

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 Refusão superficial do Titânio comercialmente puro.....	39
4.2 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pós.....	47
4.2.1 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó de cobre.....	50
4.2.2 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó de nióbio	59
4.2.3 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó alumínio	65
4.3 Propriedades mecânicas.....	72
4.3.1 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de cobre.	72
4.3.2 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de nióbio.	76
4.3.3 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de alumínio.	79
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
5.1 Conclusões.....	83
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	86
Referências	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Características como ótima relação resistência/peso e excelente resistência à corrosão, encontradas no titânio e em suas ligas, fazem com que estes sejam materiais de extrema importância para aplicações da indústria aeroespacial (LEYENS, 2003).

Quando comparados com aços inoxidáveis e ligas baseadas em cobalto e cromo, materiais amplamente utilizados como biomateriais, o titânio e suas ligas exibem propriedades superiores, tanto estruturais quanto superficiais, apresentam baixo módulo de elasticidade, excelente resistência à corrosão em meios fisiológicos e sua biocompatibilidade possibilita a osseointegração, ou seja, são capazes de se unirem de forma estável e funcional ao tecido ósseo (NIINOMI, 1998).

Desenvolvida em 1954 nos EUA pela indústria aeronáutica e aeroespacial, a liga Ti-6Al-4V rapidamente ganhou espaço como biomaterial por apresentar alta resistência mecânica e um nível aceitável de biocompatibilidade (CUI, 2011). Atualmente o titânio comercialmente puro (Ti c.p.) e a liga Ti-6Al-4V são os materiais baseados em titânio mais utilizados na fabricação de implantes (LEYENS, 2003).

No entanto, estudos recentes têm questionado a utilização do Ti-6Al-4V como biomaterial, devido à presença de alumínio e vanádio em sua composição. Os produtos de corrosão destes elementos ou detritos originados pelo desgaste em próteses articuladas tornam-se citotóxicos, causando lesões aos tecidos adjacentes ao implante, prejudicando outros órgãos quando transportados pela corrente sanguínea, podendo ainda causar outros problemas de saúde como neuropatia periférica, osteomalácia e Alzheimer (LI, 2010). Com relação às propriedades mecânicas, esta liga possui um alto módulo de elasticidade (~110 GPa) em comparação ao tecido ósseo (~30 GPa). Esta diferença entre módulos é responsável por uma transferência não homogênea de tensões entre implante e osso (*stress shielding*), o que não é desejável. Uma vez que as tensões são predominantemente transferidas através do material do implante por este

apresentar maior rigidez, tem início o processo de reabsorção óssea, ou seja, descalcificação na interface entre tecido ósseo e implante, que, após algum tempo, poderá resultar no desprendimento ou ainda na fratura do implante ou do osso (NIINOMI, 2012).

Diante de tais limitações, os esforços têm se concentrado no desenvolvimento de ligas de maior biocompatibilidade e com módulo de elasticidade mais próximo ao do tecido ósseo. Nióbio, Tântalo e Molibdênio são considerados elementos de liga não-tóxicos e não-alérgicos, e, portanto, ideais para o desenvolvimento de ligas que serão utilizadas como biomateriais. Ademais, são classificados como excelentes β -estabilizadores (NIINOMI, 2003). As ligas de titânio do tipo β apresentam uma vantagem biomecânica quando comparadas às outras ligas, pois possuem módulo de elasticidade mais próximo ao dos ossos, o que pode minimizar o problema de reabsorção óssea (NIINOMI, 2008). Portanto, a adição de tais elementos de liga, possibilita maiores níveis de compatibilidade biológica e mecânica.

Apesar de suas muitas vantagens, o titânio possui propriedades tribológicas inadequadas para algumas aplicações, como alto coeficiente de fricção e baixa dureza (TIAN, 2005). Os tratamentos superficiais ampliam as possibilidades de aplicação do titânio e suas ligas, tanto no setor aeronáutico quanto no de biomateriais. No caso de biomateriais, torna-se de interesse o aumento da rugosidade superficial ou mesmo a introdução de porosidade superficial, proporcionando um aumento da osseointegração. Outra possibilidade é o aumento da biocompatibilidade por meio da formação de camadas bioativas na superfície do implante (LIU, 2004).

Entre as técnicas de modificação superficial do titânio por meio da ação de um feixe de laser destaca-se a técnica de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós. Esta consiste na aplicação de um feixe coerente de laser sobre uma superfície sólida (substrato) coberta por uma camada de pós metálicos ou cerâmicos. Com a energia do feixe de laser, ocorre a fusão de uma camada do substrato e dos pós ali depositados. Os materiais presentes na forma de pó e uma pequena camada do substrato, uma vez fundidos, se dissolvem ou reagem, formando novos compostos. Costumeiramente, o objetivo dos revestimentos superficiais é aumentar a resistência ao desgaste, por meio do aumento de dureza, e à corrosão e estes aumentos estão relacionados a uma diminuição da resistência à fadiga (LEINENBACH, 2009), que geralmente é atribuída às irregularidades superficiais, que atuam como concentradores de tensão, além de forças residuais trativas na interface entre o revestimento e o substrato. Uma alternativa ainda

inédita é a aplicação de um revestimento com material de menor módulo de elasticidade. A técnica de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós permite a formação de uma liga superficial com menor módulo de elasticidade, o que implica, segundo o conceito de isodeformação em regime elástico, em tensões superficiais menores do que as desenvolvidas no centro do material, aumentando a resistência à fadiga.

Assim, através da manipulação dos parâmetros de processamento e da escolha do elemento de adição, pode-se obter camadas superficiais com dureza e módulo diferentes do substrato, o que pode satisfazer distintos requisitos específicos das aplicações estruturais ou biológicas.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o estudo das alterações superficiais em peças de titânio comercialmente puro, obtidas pela técnica de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós. Foram então estabelecidos os seguintes objetivos secundários:

- a. Estudo dos efeitos de parâmetros de processamento sobre a refusão superficial do titânio comercialmente puro;
- b. Estudo dos efeitos de parâmetros de processamento sobre a diluição de distintos elementos de liga na superfície de chapas de titânio comercialmente puro;
- c. Caracterização das fases formadas em função do elemento de liga e da diluição obtida;
- d. Determinação da dureza e módulo de elasticidade das regiões modificadas por laser;
- e. Comparação das modificações superficiais por adição de elementos de liga com superfícies formadas por refusão superficial por laser, sob as mesmas condições de energia fornecida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Titânio e ligas de Titânio

2.1.1 Breve histórico do Titânio

Os primeiros registros da descoberta do titânio datam de 1791, pelo reverendo, químico e mineralogista William Gregor, responsável também pela produção do óxido impuro do novo elemento. Martin Heinrich Klaproth conseguiu, em 1795, isolar o óxido do metal, hoje conhecido como rutilo. O nome atribuído por Klaproth é resultado de uma analogia entre o material de difícil extração e a mitologia grega, na qual os filhos de Urano e Gaia, chamados de Titans, foram presos na crosta terrestre por seu pai. Apenas em 1910, mais de cem anos depois das primeiras descobertas, Matthew Albert Hunter conseguiu isolar o metal (LEYENS, 2003) (LÜTJERING, 2010).

O refino de titânio foi idealizado em 1932 por Wilhelm Justin Kroll (conhecido como pai do titânio) quando este empregou cálcio como agente redutor de TiCl_4 . Após o início da Segunda Grande Guerra, Kroll foi para os Estados Unidos e lá descobriu que a redução do TiCl_4 também poderia ser realizada por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Este método, denominado “processo Kroll”, ainda é o mais utilizado atualmente (LEYENS, 2003) (METALS HANDBOOK).

A importância comercial do titânio ganhou proporções consideráveis no desenvolvimento da indústria aeronáutica após a Segunda Guerra. A primeira empresa a produzir titânio comercialmente a partir de 1948 foi a Companhia DuPont.

Embora o setor aeroespacial ainda seja o maior consumidor do titânio e suas ligas (cerca de 80%) (CUI, 2011), a demanda é crescente em outras áreas, como arquitetura, processamento químico, medicina (RACK, 2006), geração de energia (SCHUTZ, 1998), indústria marítima (GORYNIN, 1999), esportes, lazer e transportes (SCHAUERTE, 2003) (LEYENS, 2003).

O alto custo do titânio é um reflexo da complexidade de seu processo produtivo, uma vez que este é altamente dispendioso em virtude da extrema reatividade do titânio com o oxigênio. Dentre as novas tecnologias de baixo custo em desenvolvimento, a metalurgia do pó de titânio mostra-se como alternativa promissora para o futuro (CUI, 2011).

2.1.2 O Titânio

Atualmente o titânio ocupa a quarta posição entre os metais estruturais mais abundantes na crosta terrestre (LEYENS, 2003). Características como baixa densidade e boa resistência mecânica aliadas à excelente resistência à corrosão fazem do titânio um material valorizado nas aplicações de engenharia. Sua densidade de 4,45 g/cm³ é cerca de 60% da densidade apresentada pelo aço, metade da do cobre e 1,7 vezes superior a do alumínio (MEI, 2010).

Geralmente o titânio puro, com ponto de fusão de 1668°C e módulo de elasticidade de aproximadamente 115 GPa, é utilizado quando resistência à corrosão é a prioridade do projeto. Quando é desejada uma ótima relação resistência/peso, são utilizadas ligas de titânio (CALLISTER, 2007) (MEI, 2010). As demais propriedades do Titânio comercialmente puro (Ti c.p.) podem ser encontradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades e características do Ti c.p. (LEYENS, 2003).

Número atômico	22
Peso atômico [g/mol]	47,90
Parâmetros de rede – Ti-α	a = 2,9504 $\pm$ 0,0004 (Å)
	c = 4,6832 $\pm$ 0,0004 (Å)
Parâmetro de rede – Ti-β	a = 3,28 $\pm$ 0,003 (Å)
Coefficiente de expansão térmica a 20°C (α) [10⁻⁶ K⁻¹]	8,36
Condutividade térmica [W/mK]	14,99
Calor específico [J/kgK]	523
Resistência elétrica [10⁻⁹ Ωm]	564,9
Módulo de elasticidade (α) [GPa]	115
Módulo de cisalhamento (α) [GPa]	44
Coefficiente de Poisson	0,33
Densidade [g/cm³]	4,45
Ponto de fusão [°C]	1668

2.1.3 Aspectos básicos da metalurgia física do Titânio

O titânio é um material que apresenta alotropia, definida por Callister (2007) como a capacidade que alguns materiais possuem de apresentar mais de uma estrutura cristalina, prevalecendo a estrutura mais estável diante das condições de temperatura e pressão às quais o material está sendo submetido.

A transformação alotrópica no titânio ocorre a 882,5°C (temperatura β -transus), quando a estrutura hexagonal compacta (HC) denominada fase α transforma-se em estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) chamada fase β . Conforme representado na Figura 2.1, a temperatura β -transus é ajustada por meio da adição de elementos de liga, que são agrupados em neutros, α -estabilizadores ou β -estabilizadores (LEYENS, 2003).

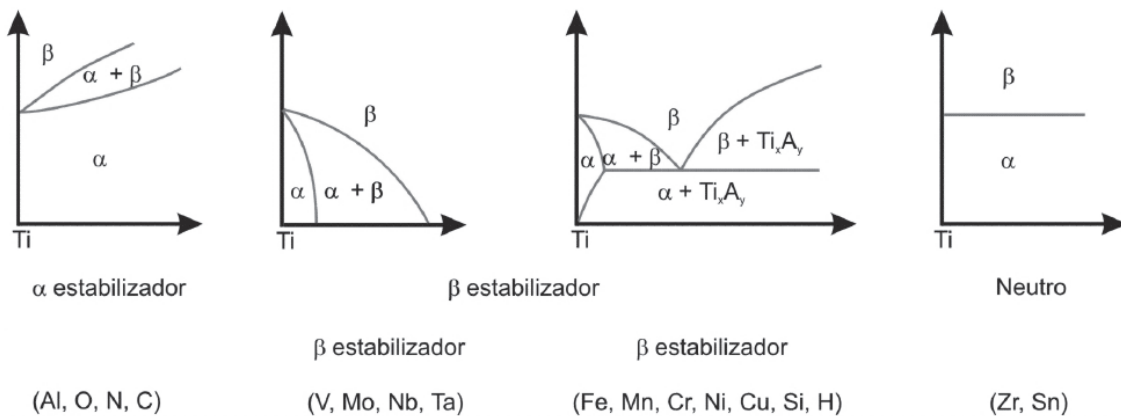


Figura 2.1 – Efeito da adição de elementos de liga sobre os diagramas de fase das ligas de titânio (LÜTJERING, 2010).

Elementos como Zr e Sn são ditos neutros por exercerem pouca ou nenhuma influência sobre a temperatura β -transus. Os α -estabilizadores aumentam a temperatura β -transus, estabilizando a fase α em temperaturas mais altas. O Al, por sua alta solubilidade, bem como os intersticiais O, N e C, por tenderem a aumentar a dureza e a resistência, merecem destaque entre os α -estabilizadores (MEI, 2010). Já os β -estabilizadores diminuem a temperatura β -transus e

estabilizam a fase β em temperaturas mais baixas. Este grupo se subdivide em β -isomorfos (V, Mo, Nb, Ta) e β -eutetóides (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Si, H) (LEYENS, 2003) (HENRIQUES, 2008).

2.1.4 Classificação das ligas de Titânio

Ligas α

As ligas do tipo α são caracterizadas por apresentarem alta resistência mecânica, tenacidade, resistência à fluência e excelente soldabilidade. São especialmente ideais para aplicações a temperaturas criogênicas, pois não apresentam transição dúctil-frágil e não são tratáveis termicamente (HENRIQUES, 2008) (METALS HANDBOOK). O Ti c.p. possui estrutura hexagonal compacta (fase α), representada esquematicamente na Figura 2.2, com parâmetros de rede $a = 0,295$ nm e $c = 0,468$ nm, com direções e planos compactos conforme Figura 2.3.

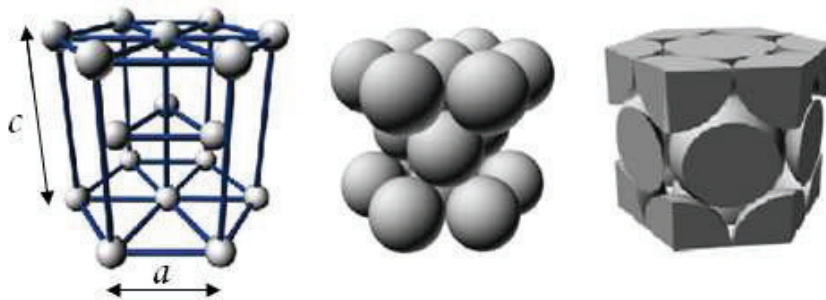


Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura HC.

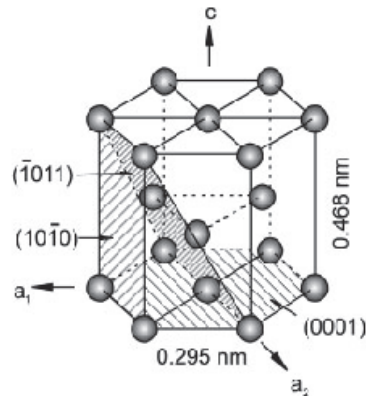


Figura 2.3 – Direções e planos compactos na célula unitária HC (α) (LEYENS, 2003).

Segundo a *American Standard Testing Materials* (ASTM) as ligas de Ti c.p. podem ser subdivididas em quatro graus principais (Tabela 2.2) diferenciados pelos teores de nitrogênio, ferro e oxigênio. O titânio de Grau 2, com níveis de resistência à tração entre 390 e 540 MPa, é considerado o mais popular dentre eles (LEYENS, 2003).

Tabela 2.2 – Composição das principais ligas de Ti c.p. (ASTM F67-2006).

Elemento	Composição (% em peso)			
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
	UNS R50250	UNS R50400	UNS 50550	UNS R50700
Nitrogênio, máx.	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, máx.	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio, máx.	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro, máx.	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigênio, máx.	0,18	0,25	0,35	0,40
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço

O oxigênio é normalmente o elemento intersticial mais importante. Visto isso, é comum expressar o efeito total dos elementos intersticiais por meio do “oxigênio equivalente”. Na equação do oxigênio equivalente (Equação 2.1) os elementos intersticiais são correlacionados com o aumento de resistência e queda de ductilidade. Os efeitos benéficos do oxigênio sobre as propriedades do titânio são comumente perdidos acima de 300°C (MEI, 2010).

$$\%O_e = \%O + (2 \%N) + (2/3 \%C) \quad (\text{Equação 2.1})$$

Melhores níveis de resistência podem ser obtidos pela adição de alumínio, o α -estabilizador mais utilizado para esta finalidade. No entanto, quantidades excessivas deste elemento podem causar fragilização. A adição de Sn produz efeito semelhante na resistência mecânica sem redução significativa de ductilidade. A liga Ti-5Al-2,5Sn responde por cerca de 25% do consumo mundial de ligas de titânio (MEI, 2010).

Ligas near- α

As ligas near- α são ligas utilizadas quando altas temperaturas são requeridas pela aplicação, pois combinam a excelente resistência à fluência das ligas α com a alta resistência mecânica das ligas $\alpha+\beta$. A liga Ti-8Al-1Mo-1V foi a primeira liga de titânio especialmente projetada para altas temperaturas. Porém, as altas concentrações de Al utilizadas nessa nova classe de ligas geravam problemas de corrosão sob tensão. Em seguida foi desenvolvida a liga Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, à qual, estudos posteriores revelaram, adições de pequenas quantidades de Si (até 0,1% em peso) poderiam melhorar consideravelmente a resistência à fluência (LEYENS, 2003). Essas ligas são comumente aplicadas a componentes rotativos de turbinas permitindo redução de peso de até 44% em palhetas e 20% em discos (MEI, 2010). A faixa de temperaturas abrangida por estas ligas varia entre 500 e 600°C.

Ligas $\alpha+\beta$

São ligas compostas por uma mistura de fase α e fase β (entre 10 e 50%) a temperatura ambiente e a quantidade e tipo de fases presentes podem ser controladas por tratamentos térmicos (METALS HANDBOOK). As ligas pertencentes a este grupo apresentam excelente resistência mecânica e à corrosão, baixa densidade, boa conformabilidade e soldabilidade (HENRIQUES, 2008) (LEYENS, 2003).

A liga Ti-6Al-4V, desenvolvida no *Illinois Institute of Technology* na década de 50, foi primeiramente aplicada na indústria aeroespacial e posteriormente na área médica e em muitas outras aplicações estruturais (MEI, 2010) (LEYENS, 2003). Hoje esta liga é responsável por 75-85% do mercado de ligas de titânio (CUI, 2011).

Ligas β – metaestável e estável

O Ti c.p., entre 882,5 e 1668°C, exibe fase β de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), Figura 2.4, com parâmetro de rede $a = 0,328$ nm e plano e direção compacta conforme Figura 2.5.

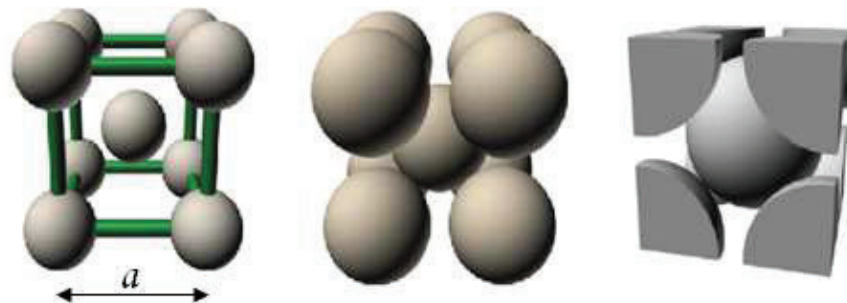


Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura CCC.

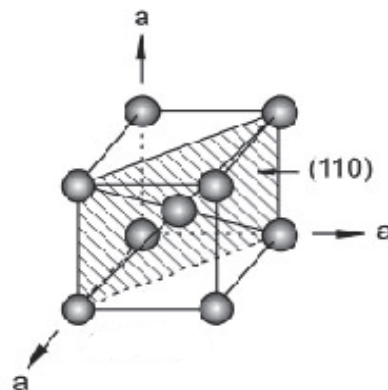


Figura 2.5 – Direção e plano compacto na célula unitária CCC (β) (LEYENS, 2003).

As fase β metaestável é obtida, sem que haja a formação de martensita, quando ligas com teores de elementos β -estabilizadores entre β_m e β_e são submetidas a resfriamento rápido a partir do campo β (Figura 2.6). Como pode ser observado, ligas de composição entre β_m e β_e encontram-se no campo $\alpha+\beta$ e, portanto, um tratamento térmico de envelhecimento pode levar à precipitação de fase α . Caso o teor de elemento ou elementos β -estabilizadores seja superior ao ponto crítico β_e tem-se fase β estável, sem risco de precipitação de segunda fase durante tratamentos térmicos posteriores (LONG, 1998).

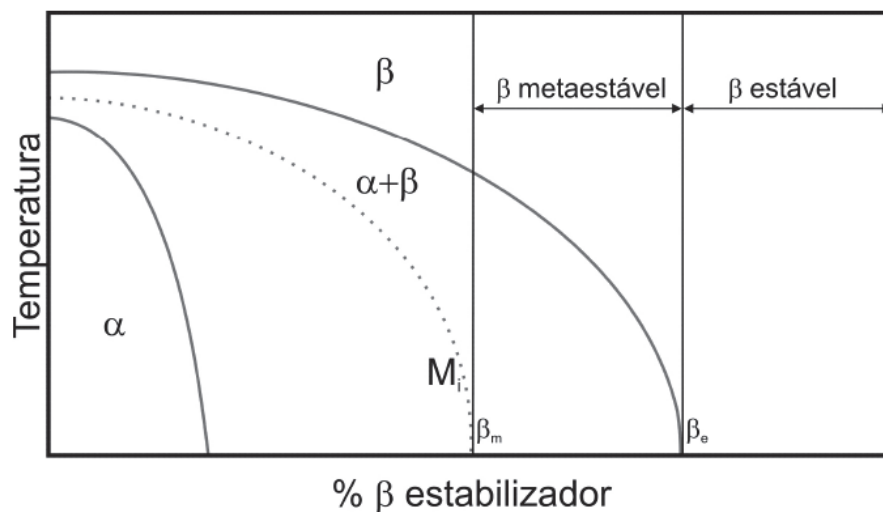


Figura 2.6 – Diagrama de fase pseudo-binário de uma liga de titânio do tipo β (LONG, 1998).

A maioria das ligas disponíveis atualmente é classificada como β metaestável e sua aplicação continua crescendo no mercado aeroespacial (WILLIAMS, 2003), em aplicações militares, componentes automotivos e implantes cirúrgicos (LEYENS, 2003).

Um exemplo de liga β metaestável de utilização na área médica é a liga Ti-35Nb-5Ta-7Zr (TNTZ), cujas propriedades podem atingir níveis ótimos para tal aplicação, como módulo de elasticidade de 55 GPa, tensão de escoamento de 530 MPa e porcentagem de alongamento de 20%. A resistência desta liga pode ser melhorada por meio de variações das taxas de oxigênio e/ou tratamento de envelhecimento (QAZI, 2004).

A retenção da fase β a temperatura ambiente depende diretamente do tipo e da quantidade de β -estabilizador utilizado. Quando considerados os metais de transição (MT), formando ligas

binárias com titânio, as porções mínimas de β -estabilizadores necessárias para retenção de 100% da fase β a temperatura ambiente podem ser estimadas (Tabela 2.3) (WEISS, 1998).

Tabela 2.3 – Teores mínimos de β -estabilizadores para retenção de 100% de fase β a temperatura ambiente em ligas Ti-MT (WEISS, 1998).

Elemento β -estabilizador	Teor mínimo para 100% de fase β metaestável (% em peso)	Tipo de diagrama de fases
Mo	10	β -isomorfo
V	15	β -isomorfo
Nb	36	β -isomorfo
Ta	45	β -isomorfo
Mn	6,5	β -eutetoide
Fe	3,5	β -eutetoide
Cr	6,5	β -eutetoide
Co	7	β -eutetoide
Cu	13	β -eutetoide
Ni	9	β -eutetoide

Com relação às propriedades, as ligas β são caracterizadas por apresentarem uma combinação atrativa de resistência mecânica, resistência à fadiga e baixo módulo de elasticidade (LEYENS, 2003). Devido a maior ductilidade da fase β em comparação à fase α , ligas com esta fase a temperatura ambiente são mais fáceis de serem mecanicamente conformadas (MEI, 2010). A Tabela 2.4 exhibe as vantagens e desvantagens das ligas de Titânio do tipo β quando comparadas com as ligas de Titânio do tipo $\alpha+\beta$.

Tabela 2.4 – Vantagens e desvantagens das ligas β comparadas às ligas $\alpha+\beta$ (LEYENS, 2003).

Vantagens	Desvantagens
• Alta razão resistência/densidade	• Alta densidade
• Baixo módulo de elasticidade	• Absorção de impurezas intersticiais
• Alta resistência	• Alto custo de produção
• Alta tenacidade	• Problemas de segregação
• Baixa temperatura de forjamento	• Alto retorno elástico
• Baixo custo de processamento*	• Instabilidades microestruturais
• São conformáveis a frio*	• Baixa resistência à corrosão*
• Facilmente tratáveis termicamente	
• Excelente resistência à corrosão*	
• Excelente resistência à combustão*	*algumas ligas

O resfriamento rápido da fase β pode levar a formação de dois tipos diferentes de estruturas martensíticas:

- α' = estrutura hexagonal compacta (HC) com parâmetros de rede semelhantes aos da fase α do Ti c.p.;
- α'' = estrutura ortorrômbica.

Sendo α' formada em ligas com baixos teores de β -estabilizadores e α'' quando são adicionadas à liga grandes quantidades de β -estabilizadores. É possível também que ocorra a formação de fase ω , mas esta deve ser evitada por causar fragilização ao material.

2.1.5 Sistema Ti-Cu

O cobre é um elemento de liga β -eutetóide pertencente ao grupo dos β -estabilizadores e apresenta solubilidade parcial nas fases α e β do titânio puro (BANERJEE, 2007). De acordo com o diagrama de fases do sistema Ti-Cu, apresentado na Figura 2.7, a reação eutetóide ocorre a 790°C com 7,1% de Cu.

O alto ponto de fusão do titânio puro (1668°C), bem como sua considerável reatividade a elevadas temperaturas, dificulta sua fundição para aplicações odontológicas (KIKUCHI, 2003). Quando adicionado como elemento de liga ao titânio, o cobre é capaz não apenas de diminuir o ponto de fusão da liga, mas também de melhorar sua resistência ao desgaste, por meio do aumento da dureza (KOIKE, 2005). Alguns dispositivos odontológicos sujeitos a altas tensões, como pontes e armações de próteses parciais, requerem altos módulos de elasticidade para minimizar a deformação elástica (KIKUCHI, 2006).

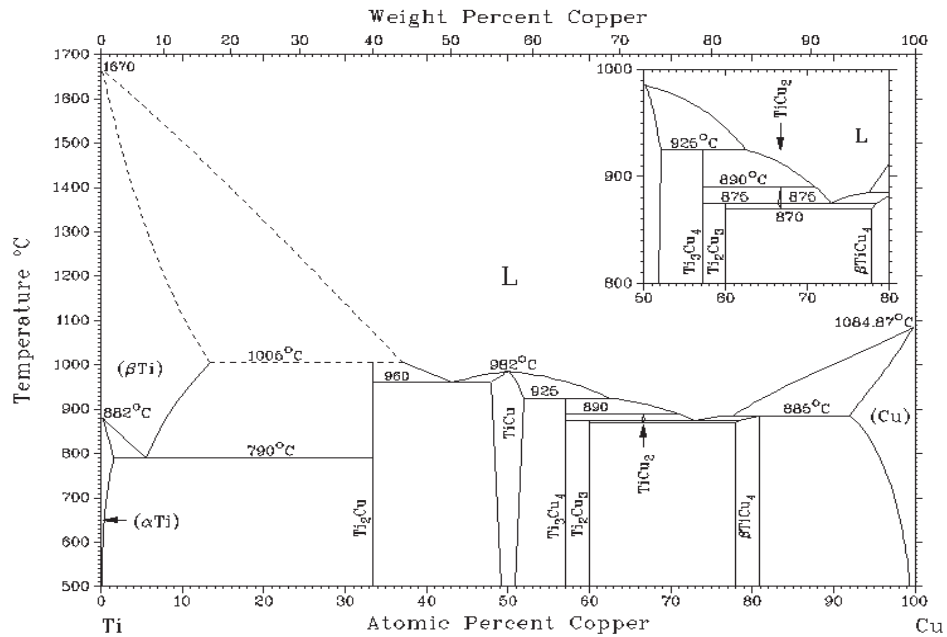


Figura 2.7 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Cu (ASM INTERNATIONAL, 1996).

Quanto à resistência à corrosão, estudos conduzidos por Takada e Okuno (2005) mostram que as curvas de polarização anódica do titânio e das ligas Ti-Cu são semelhantes. Porém, observa-se um pequeno aumento na densidade de corrente devido à precipitação de Ti_2Cu . Osório e coautores (2010) analisaram o comportamento eletroquímico de ligas de Ti-Cu. Resultados experimentais indicam que a resistência à corrosão das ligas Ti-Cu diminui com o aumento da quantidade de Cu e que a camada de óxido formada na superfície destas ligas é mais homogênea para menores concentrações de Cu.

As aplicações das ligas Ti-Cu não se limitam aos biomateriais, pois sua boa formabilidade, alta soldabilidade e resistência mecânica melhorada, tornam-nas boas opções também para a fabricação de componentes utilizados em motores a jato e turbinas a gás (YAO, 2009).

2.1.6 Sistema Ti-Nb

O Nb, juntamente com Mo e Ta são considerados não-tóxicos e não-alérgicos, e, portanto, tido como elementos seguros para o desenvolvimento de ligas de Ti com baixo módulo de elasticidade utilizadas em aplicações como biomateriais (NIINOMI, 2003) (ZHOU, 2011). Ligas de Ti contendo Nb, Ta, Zr, Sn e Mo como elementos de liga tiveram sua biocompatibilidade comprovada em estudos conduzidos por Cremasco e coautores (2011).

O diagrama de fases do sistema Ti-Nb é exibido na Figura 2.8. Observa-se que a solução sólida (β -Ti, Nb) é formada acima da temperatura de transformação alotrópica do Ti ($\sim 882,5^\circ\text{C}$), quando este assume estrutura CCC (β -Ti), e que a solubilidade máxima do Nb no Ti é restrita a aproximadamente 2% em peso no α -Ti. Não existem reações invariantes ou críticas.

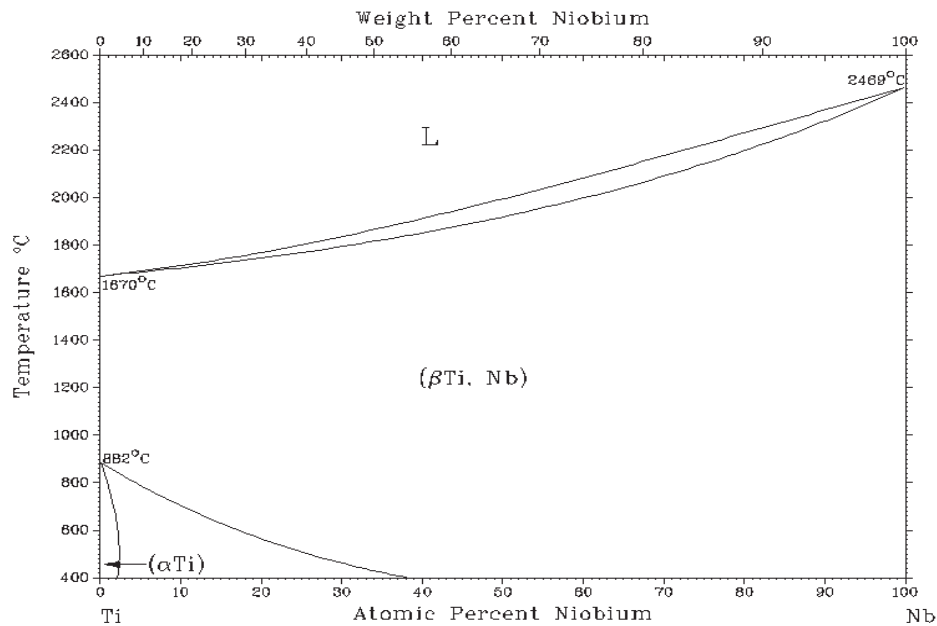


Figura 2.8 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Nb (ASM INTERNATIONAL, 1996).

Composições/fases e propriedades mecânicas de ligas Ti-Nb foram relacionadas em pesquisa desenvolvida por Hon (2003). Os sistemas estudados possuíam teores de Nb variando entre 14 e 40% em peso. De acordo com os resultados o decréscimo do módulo de elasticidade é

obtido em ligas contendo entre 14 e 26% de Nb por meio da redução da proporção de fase α e este atinge seu valor máximo com 34% de Nb, quando ocorre precipitação da fase ω . Quantidades de Nb que superem este valor proporcionam novamente a diminuição do módulo de elasticidade. Os módulos de elasticidade encontrados nas fases α e ω podem ser estimados em $E_\alpha = 1,5E_\beta$ e $E_\omega = 2,0E_\beta$ (HON, 2003).

He e coautores (2003) compararam as propriedades mecânicas obtidas em ligas $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{14}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_4\text{M}_{10}$ (M = Nb, Ta, Mo) comprovando a eficiência do Nb como β -estabilizador. O módulo e a % de deformação encontrados na liga com 10% de Nb foram 59 GPa e 21,34, respectivamente. Uma combinação atrativa de propriedades para aplicações biomédicas.

2.1.7 Sistema Ti-Al

O alumínio, classificado como um α -estabilizador, é o elemento de liga mais utilizado por seu efeito vantajoso na densidade e também por proporcionar elevado endurecimento por solução sólida. É comum que os efeitos dos α -estabilizadores sejam expressos pela equação de alumínio equivalente (Equação 2.2) (MEI, 2010):

$$\text{Al equivalente (\%)} = \% \text{Al} + 1/3\% \text{Sn} + 1/6\% \text{Zr} + 10 (\% \text{O} + \% \text{C} + 2\% \text{N}) \quad (\text{Equação 2.2})$$

O teor de alumínio adicionado à liga é limitado entre 7% a 9%, pois, quando em quantidades excessivas, pode causar fragilização por meio do aparecimento de Ti_3Al (MEI, 2010).

As fases sólidas presentes no diagrama de fases do sistema Ti-Al (Figura 2.9) são as soluções sólidas CCC (β -Ti) e HC (α -Ti), as fases intermetálicas Ti_3Al (também chamada de α_2), TiAl (também chamada de γ), TiAl , δ e TiAl_3 e a solução sólida (Al). As solubilidades máximas do Al nas fases β e α são de aproximadamente 48 e 45%, respectivamente (BANERJEE, 2007).

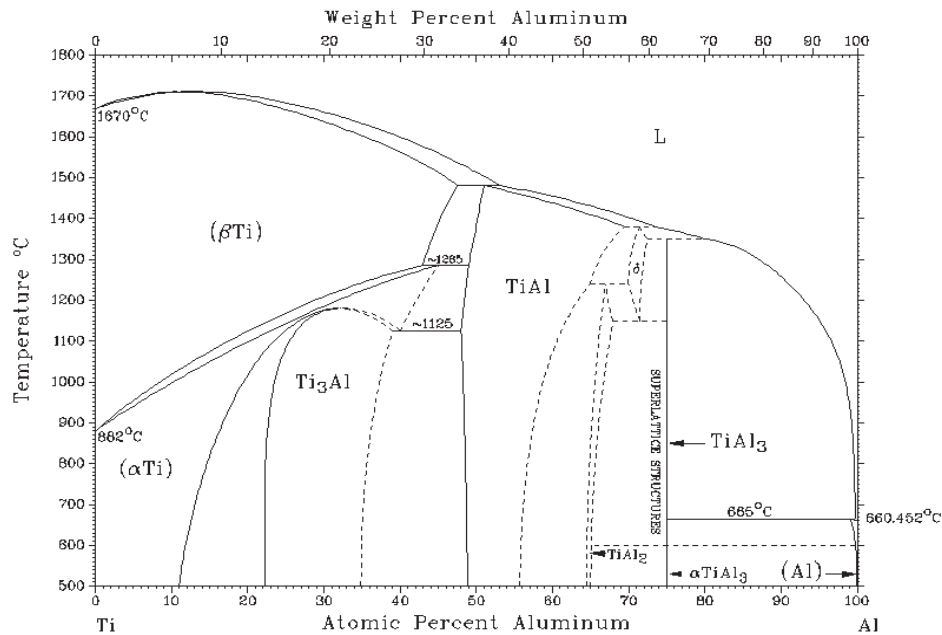


Figura 2.9 – Diagrama de fases do sistema binário Ti-Al (ASM INTERNATIONAL, 1996).

Altas temperaturas de serviço, baixo peso e altas velocidades de operação são requisitos básicos dos sistemas metálicos atualmente utilizados. Por apresentarem tais atributos, as ligas Ti-Al têm sido encontradas em diversos componentes da indústria automotiva, em turbinas de geração de energia e turbinas a gás de motores. São características das ligas Ti-Al (LEYENS, 2003):

- Alto ponto de fusão: 1460°C;
- Baixa densidade: 3,9-4,2 g/cm³;
- Alto módulo de elasticidade;
- Baixo coeficiente de difusão;
- Boa estabilidade estrutural;
- Boa resistência contra oxidação e corrosão;
- Alta resistência à ignição quando comparado com as ligas de titânio convencionais.

2.2 Laser

Um laser é formado basicamente por três componentes (DEMTRÖDER, 2010) (STEEN, 2010): 1) Meio ativo, responsável pela amplificação da luz; 2) Fonte de energia externa, responsável pela excitação do meio ativo; 3) Oscilador óptico, responsável pela resposta óptica do sistema. A Figura 2.10 mostra de forma esquemática o funcionamento de um laser.

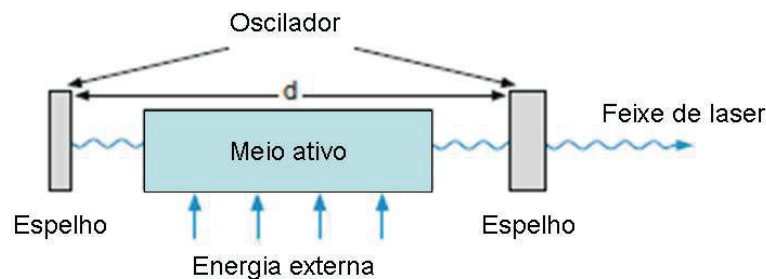


Figura 2.10 – Esquema de funcionamento de um laser (DEMTRÖDER, 2010).

O acrônimo laser, cujo significado é “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*”, foi criado em 1957 por Gordon Gould. No entanto, foi Max Plack o responsável pelos estudos iniciais da radiação. Suas observações resultaram, em 1900, na Lei da Radiação (GROSS, 2007). Alguns anos mais tarde, em 1917, o físico Albert Einstein desenvolveu a Teoria da Emissão Estimulada, na qual seria fundamentada a invenção do laser. A Segunda Guerra Mundial intensificou o interesse pela radiação de microondas por sua utilidade na tecnologia de radares. Os avanços e descobertas dos anos posteriores levaram ao desenvolvimento do maser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) em 1954 por Charles H. Townes na *Columbia University* em Nova Iorque (GROSS, 2007) (RAULIN, 2011).

O primeiro laser (pulsado) foi apresentado ao mundo em julho de 1960 pelo físico Dr. Theodore Harold Maiman. Este equipamento possuía um cristal de rubi como meio ativo, sendo este responsável pela determinação da frequência do laser (GROSS, 2007). O laser é essencialmente coerente, convergente e de feixe monocromático de radiação eletromagnética com comprimento de onda entre ultravioleta e infravermelho (DAHOTRE, 2008).

A invenção desencadeou uma série de pesquisas que levaram ao seu aperfeiçoamento e criação de novos lasers, expandindo sua aplicação para as mais diversas áreas, tais como medicina, odontologia, militar, comunicação, gráfica, etc. A expectativa de crescimento da utilização do laser no processamento de materiais é de 10-20% por ano (STEEN, 2010).

2.2.1 Tipos de lasers

A classificação da grande variedade de lasers existente pode ser feita em função das características físicas e operacionais neles encontradas. O estado físico do meio ativo costuma ser o parâmetro classificatório mais utilizado. No entanto, o comprimento de onda da radiação emitida também pode ser empregado (SVELTO, 2010).

Quanto ao meio ativo os lasers podem ser agrupados em:

- Lasers de estado sólido;
- Lasers líquidos;
- Lasers a gás.

Os lasers de estado sólido são constituídos por uma matriz cilíndrica de vidro ou cristal dopada (entre 0,1% e 3%) com átomos especiais, íons ou moléculas que podem ser emitidos mediante excitação. Recebem destaque neste grupo os lasers de rubi, lasers Nd:vidro e Nd:YAG. No entanto, os lasers de rubi têm sido cada vez mais substituídos pelos lasers Nd (*neodymium*) que são compostos por matrizes dopadas com a terra rara Nd^{3+} . A matriz pode ser de vidro ou de um cristal de *yttrium-alumínio-garnet* (YAG), sendo que o segundo apresenta maior condutividade e eficiência na transferência de energia quando comparado ao primeiro (DEMTRÖDER, 2010) (THYAGARAJAN, 2010).

Os lasers de corante são os mais representativos do grupo dos lasers líquidos. São compostos por meio ativo contendo um corante orgânico diluído em um solvente como água, álcool etílico, metanol, ou etileno glicol (DEMTRÖDER, 2010) (THYAGARAJAN, 2010). Seu

funcionamento se dá por meio da absorção da energia de uma fonte de bombeamento (laser ou lâmpada flash) (STEEN, 2010).

Os lasers mais utilizados na indústria são os que possuem gás como meio ativo que é excitado de forma elétrica ou química. São comumente utilizados em processos como corte, soldagem, limpeza, tratamento térmico, *cladding* e *alloying* (STEEN, 2010).

O laser de dióxido de carbono (CO₂) recebe destaque por apresentar maior eficiência entre os lasers desta categoria (10-20% superior) e por sua capacidade de operação contínua em altas potências (DEMTRÖDER, 2010).

2.2.2 Laser aplicado à engenharia de superfície

Fenômenos iniciados na superfície dos materiais, tais como fadiga, corrosão e desgaste, são as causas da maioria das falhas de engenharia. A superfície está mais suscetível a estes eventos não apenas pela magnitude das tensões nela encontradas, mas também por sua exposição ao ambiente (MOLIAN, 1989). Esta constatação caracteriza a motivação para a pesquisa e o desenvolvimento de superfícies com propriedades diferentes das encontradas no interior dos materiais.

Por exemplo, Reposição Total de Quadril (THR – *Total Hip Replacement*) e Reposição Total de Joelho (TKR – *Total Knee Replacement*) são aplicações comuns de titânio e suas ligas como biomateriais. No entanto, tais materiais apresentam baixa dureza e alto coeficiente de fricção. Como estas próteses estão sujeitas principalmente a corrosão e desgaste, e tendo em vista a grande demanda prevista para os próximos anos - estima-se que até 2030 haja um aumento de 174% nos procedimentos de THR (572.000 novas intervenções) e de 673% nos procedimentos de TKR (3.480.000 novas intervenções) (GEETHA, 2009) - estas propriedades deverão ser consideravelmente melhoradas nos próximos anos (HANAWA, 1999).

As técnicas que empregam um feixe de laser na modificação superficial do titânio e suas ligas incluem a refusão superficial a laser (*laser surface remelting*), o jateamento por laser (*laser shot peening*), a cladagem por laser (*laser cladding*) e a formação de ligas na superfície por laser

(LSA - *laser surface alloying*) que pode ser obtida por meio de pó (LPSA - *laser powder surface alloying*) ou gás (LGSA - *laser gas surface alloying*) (TIAN, 2005).

A refusão superficial por laser consiste em utilizar o calor do feixe de laser para fundir uma fina camada superficial do material que se solidificará rapidamente (TIAN, 2005) (SUN, 2003). O emprego desta técnica no tratamento do Ti c.p. e do Ti-6Al-4V possibilita a formação de diferentes óxidos como TiO, Ti₂O₃ e TiO₂ por meio da variação dos parâmetros do laser (LANGLADE, 1998) (PINO, 2002).

Assim como no processo de *shot peening* tradicional, realizado com microesferas, a técnica de *laser shot peening* objetiva um aumento no limite de resistência à fadiga por meio da introdução de tensões compressivas na superfície do material tratado. O feixe é irradiado sobre a superfície pintada, geralmente por uma tinta escura que otimiza a absorção da radiação do laser enquanto protege contra fusão ou danos, promovendo uma explosão localizada e consequente introdução de tensões (SANO, 2006). As tensões residuais compressivas obtidas por *laser shot peening* atingem profundidades maiores do que as obtidas pelo processo de *shot peening*, diminuindo o efeito das relaxações térmicas quando as superfícies tratadas pela técnica são submetidas a temperaturas elevadas (MAAWAD, 2012). Maawad e coautores (2012) observaram que, quando tratada superficialmente com ambas as técnicas, a liga Ti-2,5Cu (liga α) apresentou desempenho mais satisfatório sob condições de fadiga de alto ciclo após tratamento com *laser shot peening* sem revestimento, bem como maior estabilidade térmica das tensões residuais compressivas introduzidas na superfície. Resultados de testes de fadiga da liga Ti-6Al-4V a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, após tratamento superficial com a técnica de *laser shot peening*, realizados por Sano e coautores (2006), confirmam a eficiência do laser no aumento da vida em fadiga em ambas as condições quando comparadas à superfície não tratadas.

A técnica de cladagem por laser (*laser cladding*), também denominada deposição a laser (VILAR, 1999), consiste na criação de uma camada de revestimento sobre o substrato do material tratado e não a formação de uma liga, como ocorre no processo de LSA. O pó é fundido pelo feixe de laser durante seu trajeto até a superfície da peça. Algumas características deste método são as altas taxas de deposição e de resfriamento e a baixa distorção do substrato. Em titânio e suas ligas, este tratamento tem sido empregado visando a obtenção de camadas superficiais resistentes ao desgaste e à corrosão em altas temperaturas. Estudos conduzidos por Sun e

coautores mostraram que a deposição de pós de Ni pré-ligados com Cr, B, Si e C aumenta a resistência ao desgaste da liga Ti-6Al-4V (SUN, 2002).

A formação de ligas superficiais por meio de laser (LSA) se dá através da reação entre o substrato fundido pelo laser e os gases introduzidos na câmara de tratamento (LGSA) ou pela fusão do pó depositado sobre o substrato (LPSA). Após a solidificação da camada fundida tem-se a liga superficial (DRAPER, 1984).

O processo de introdução de gases na superfície de materiais (LGSA) pode ser classificado como um tratamento termoquímico. Recebem destaque a nitretação a laser (*laser nitriding*), a carbonetação a laser (*laser carborization*) e a boretação a laser (*laser boriding*). A técnica de nitretação a laser possibilita um aumento considerável da resistência ao desgaste do titânio por meio da formação de uma camada de TiN com espessura de aproximadamente 500 μm (GERDES, 1995).

O processo de formação de ligas superficiais por meio da adição de pós (LPSA), também chamada de cladagem por laser com pós pré-postos (*laser cladding of pré-placed powders*) (JIANING, 2011) e representado de forma esquemática na Figura 2.11, pode ser dividido nas seguintes etapas (VASKEVICIUS, 2005):

- 1) Colocação das camadas de pó sobre o substrato;
- 2) Aplicação do laser sobre as camadas de pó e o substrato;
- 3) Fusão das camadas e da superfície do substrato;
- 4) Interdifusão das camadas de pó com a superfície do substrato;
- 5) Ressolidificação (gerando uma liga).

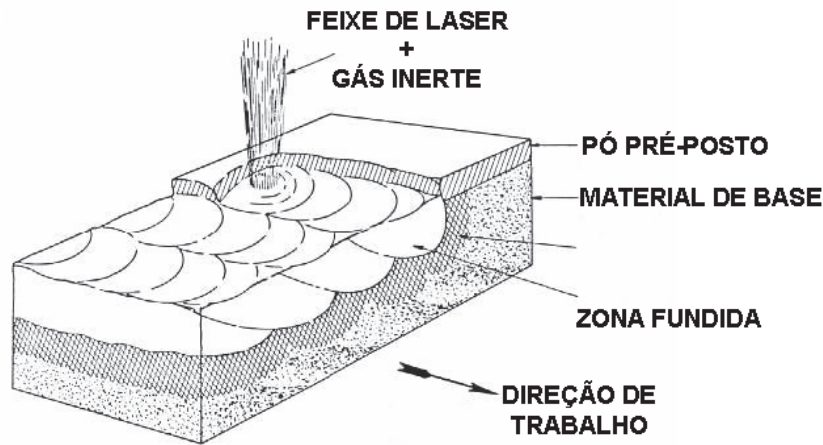


Figura 2.11 – Representação esquemática da técnica de LPSA (MOLIAN, 1989).

Esta técnica tem sido comumente utilizada para a obtenção de revestimentos duros resistentes ao desgaste. Majumdar e coautores (1999) (2000) realizaram a adição de pós de Al e Si sobre o Ti para modificar sua superfície. Os resultados mostraram a formação de óxidos de silício e alumínio na superfície do titânio, com a fase Ti_5Si_3 uniformemente distribuída sob a camada de óxidos, e aumento da resistência à oxidação a temperaturas tão elevadas quanto 1023K e aumento da resistência ao desgaste. Sha e coautores (2003) modificaram a superfície da liga Ti-6Al-4V através da aplicação de pós de NiAl e ZrO_2 , obtiveram uma superfície composta por $AlZr_3$, Ti_3Al e Al_2O_3 , e observaram um aumento na dureza superficial e na capacidade de absorção de vibrações do material. Selamat e coautores (2003) obtiveram, através do uso de pós de SiC sobre uma superfície de Ti-6Al-4V, uma microestrutura superficial composta pela fase martensítica α' , e pelos compostos $Ti_{0.55}C_{0.45}$ e Ti_5Si_3 , com aumento na dureza e resistência ao desgaste. A técnica de LPSA pode ser considerada um tipo de manufatura verde, pois reduz o consumo de energia e recursos. Entre as principais vantagens de sua utilização está a possibilidade de modificação superficial localizada, especialmente importante para componentes sujeitos à corrosão e erosão (WONG, 2012).

As técnicas descritas limitam-se costumeiramente ao aumento da dureza superficial, com consequente melhoria da resistência ao desgaste, ou, no caso do *laser shot peening*, ao aumento da vida em fadiga. No entanto, uma alternativa inédita, a qual se propõe este trabalho, consiste na manipulação do módulo de elasticidade superficial por meio da formação de ligas por laser com adição de diferentes pós.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em duas partes. Primeiramente são descritos os procedimentos envolvidos na preparação e processamento das amostras. Posteriormente são descritos os métodos de análise empregados em sua caracterização.

3.1 Detalhes experimentais

3.1.1 Caracterização do substrato e dos pós

Placas de Ti c.p., grau 2, com 3 mm de espessura foram utilizadas como substrato. O trabalho experimental envolveu, inicialmente, a caracterização dos pós utilizados quanto à sua morfologia e tamanho de partículas. O grau de pureza e a procedência do titânio e dos pós são encontrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Grau de pureza e procedência dos materiais utilizados.

Material	Pureza (%)	Procedência
Titânio	99,86	Titânio Brasil Ltda
Pó de Nióbio	99,8	CBMM
Pó de Cobre	-	Citra Metalúrgica
Pó de Alumínio	99,7	Alcoa Alumínio S.A.

A morfologia dos pós foi determinada mediante imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para tanto, foi empregado um microscópio eletrônico de varredura modelo TM-1000, fabricado pela Hitachi, que opera no modo de detecção de elétrons retro dispersados. Conforme verificado na Figura 3.1-a partículas do pó de Nb possuem geometria predominantemente irregular. Tal formato está relacionado ao seu processo de obtenção, que envolve a moagem do hidreto de nióbio. A Figura 3.1-b mostra que as partículas do pó de Cu exibem, em sua grande maioria, formato equiaxial, tendendo ao esférico, e possuem certa capacidade de aglomeração entre si. Finalmente, a Figura 3.1-c exibe partículas do pó de Al onde é observada morfologia semelhante a do pó de Cu. Esta semelhança deve-se ao processo de atomização a gás, utilizado na obtenção de ambos os pós.

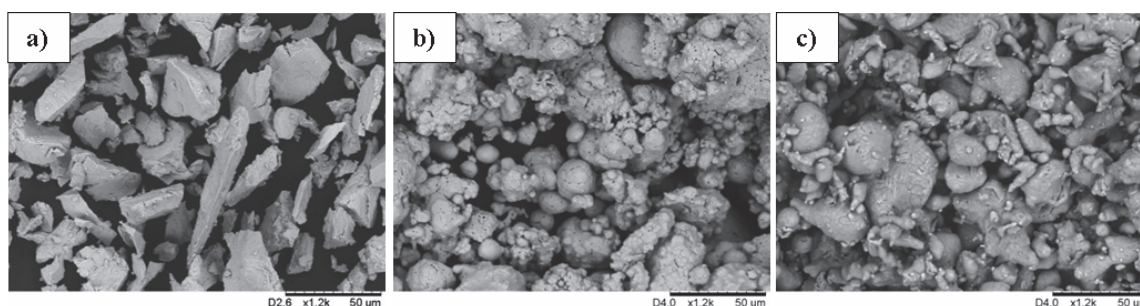


Figura 3.1 – Morfologias dos pós de Nb (a), Cu (b) e Al (c) obtidas por MEV.

A determinação do tamanho médio das partículas 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. Os diâmetros médios relacionados ao volume das partículas são disponibilizados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Médias volumétricas e desvios padrão dos pós utilizados.

Pó	D (μm) $\pm$ (desvio)
	Replicata 1
Nb	39,9 $\pm$ 0,1
Cu	38,7 $\pm$ 0,2
Al	43,3 $\pm$ 0,4

3.1.2 Preparação das amostras

O substrato foi inicialmente lixado com uma lixa de carvão de Silício (SiC) com tamanho de grão de 600 μm e posteriormente limpo em ultrassom com acetona. Os pós foram diluídos em acetona dando origem a uma pasta viscosa, o que aumentou a adesão entre as partículas e entre estas e a superfície da chapa evitando sua dispersão durante o processo. Wong e coautores (2012) reportaram a utilização de álcool como elemento ligante do pó de titânio empregado na formação de ligas superficiais por laser. Após sua diluição, os pós foram depositados sobre a chapa de Ti c.p., conforme pode ser verificado na Figura 3.2-a. Após a secagem da acetona foram observadas camadas de pós com espessura de aproximadamente 150 μm sobre o substrato – Figura 3.2-b.

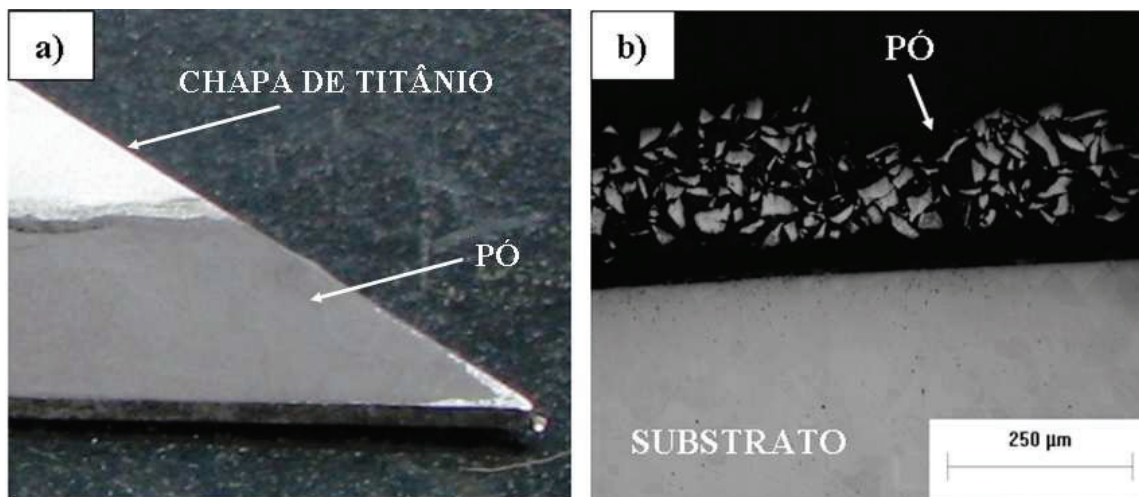


Figura 3.2 – Pó depositado sobre a chapa de Ti c.p. (a) e metalografia da seção transversal da região (b).

3.1.3 Parâmetros de processo

O tratamento superficial do titânio foi realizado por meio de um equipamento de laser a fibra, modelo YLR 2000 da empresa IPG Photonics AG (Alemanha) com potência máxima de 2000 W. O laser pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica do IEAv – Instituto de Estudos Avançados em São José dos Campos/SP. O controle do deslocamento da peça é realizado por mesa CNC fabricada pela empresa Kalatec, com precisão de fuso de 5 μm , e o software de controle é o GNU EMC2. A fibra óptica de trabalho tem diâmetro de 100 μm , que equivale ao diâmetro mínimo do laser na distância focal. A fibra óptica é acoplada em um colimador e sistema de focalização com distância focal de 160 mm. O cabeçote possui ângulo de 5° em relação à mesa, para evitar a ocorrência do fenômeno de retroalimentação da cavidade do laser. O gás de proteção utilizado foi o argônio, com vazão entre 5,0 e 10,0 l/min e a distância do bico de gás foi de 5 mm acima da mesa de trabalho. O cabeçote possui ainda fluxo cruzado de nitrogênio puro para proteção da óptica. A Figura 3.3 mostra o equipamento utilizado para a modificação superficial por laser.

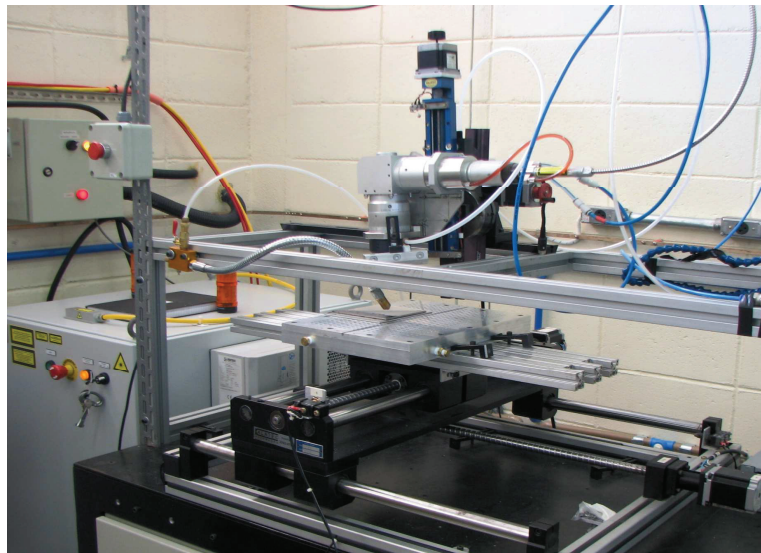


Figura 3.3 – Equipamento utilizado para o processamento com laser, equipado com fonte de fibra de itérbio, modelo YLR 2000, da IPG Photonics AG.

Os parâmetros de processo foram definidos após a realização de alguns testes no equipamento de laser. A potência do laser foi variada em 200, 300 e 400 W, enquanto mantiveram-se constantes a velocidade de varredura do feixe e a distância entre o foco do feixe de laser e a superfície da chapa em 10 mm/s e 10 mm, respectivamente.

A Figura 3.4-a mostra o processamento da chapa e a Figura 3.4-b os cordões obtidos para cada uma das potências de laser utilizadas. Conforme pode ser observado, o feixe de laser ultrapassou a região recoberta com pó, visando à comparação entre regiões com formação de liga e regiões submetidas apenas à refusão superficial.

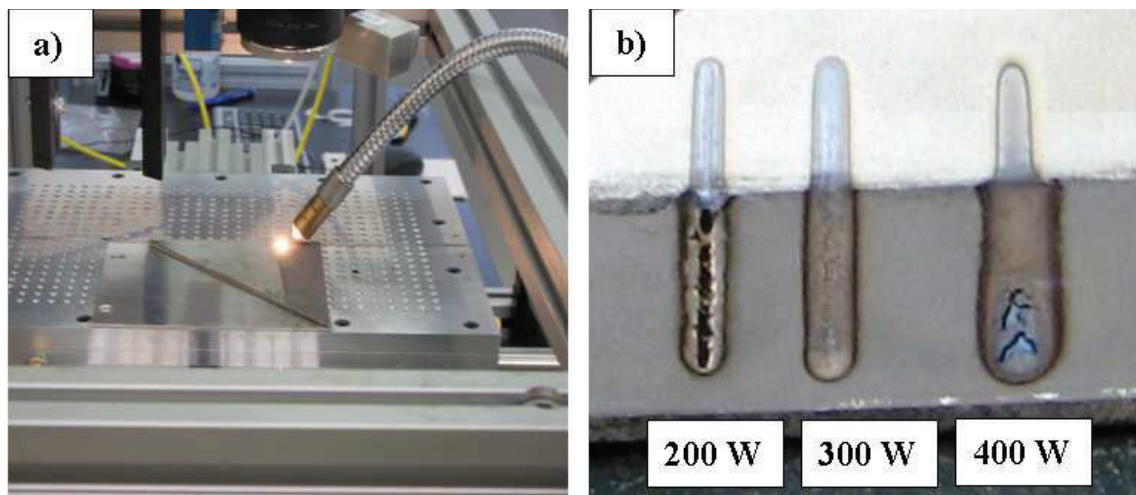


Figura 3.4 – Processamento do material (a) e cordões obtidos (b).

3.2 Técnicas de caracterização

As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho foram:

- a. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- b. Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS);
- c. Difração de raios-X (DRX);
- d. Indentação Instrumentada.

Em virtude da utilização de técnicas já consagradas (com exceção da técnica de indentação instrumentada), estas não serão descritas no presente trabalho. Sendo apenas citados, de forma pertinente, os parâmetros empregados na utilização das mesmas.

3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

Na análise das superfícies modificadas por laser foi empregado um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO-MA15, fabricado pela Zeiss, pertencente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. Este equipamento possui detector de raios-X, para análise de composição química, e possibilita aumentos de até 1.000.000 de vezes. A voltagem de aceleração utilizada nas análises foi de 20kV. Algumas imagens das ligas Ti-Nb foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) por meio de um equipamento modelo FEI Magellan 400 L, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos (LCE/UFSCar).

As análises foram realizadas nas regiões superior, central e inferior, conforme esquematicamente representado na Figura 3.5.

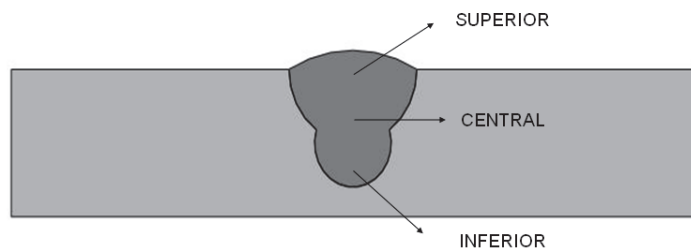


Figura 3.5 – Regiões analisadas por MEV e EDS.

3.2.2 Difração de raios-X

Em decorrência da pequena área obtida após a modificação superficial, a técnica de difração de raios-X não pôde ser empregada com êxito na análise da seção transversal do cordão. Optou-se pela análise na superfície superior do cordão após lixamento e consequente aplainamento da superfície, conforme Figura 3.6.

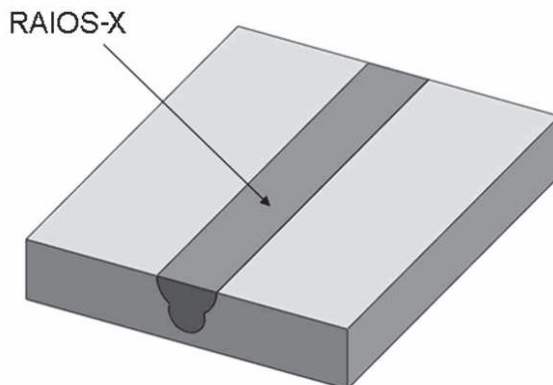


Figura 3.6 – Região analisada por DRX.

Foi empregado 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, para a determinação das fases presentes nas superfícies das amostras tratadas por

laser. Os parâmetros utilizados durante os testes foram tensão de 45 kV e corrente de 35 mA e o modo de análise empregado foi o foco ponto.

3.2.3 Indentação instrumentada

Parâmetros de ensaio

Foi utilizado um nanoindentador, fabricado pela CSM Instruments (Laboratório de Metalurgia Física e Solidificação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP). Tal equipamento possui faixa de cargas entre 0,1 e 500 mN, com resolução de 0,04 μN e máxima profundidade de penetração de 200 μm , com resolução de 0,04 nm. A taxa de aplicação de carga pode ser de até 10 N/min. O equipamento possui ainda microscópio com capacidades de amplificação de 200x e 4000x. O indentador utilizado foi o piramidal de base triangular, também chamado Berkovich e o método de análise foi o Método de Oliver e Pharr. As primeiras medidas foram realizadas a 100 μm da superfície da região modificada e posteriormente a cada 200 μm até a interface com o substrato, conforme esquema da Figura 3.7. Foram aplicadas cargas de 200 mN por períodos de 30 segundos em 5 medições realizadas em cada trecho analisado, sendo desconsiderada a primeira medição (para calibração), e realizada a média das outras 4 medidas.

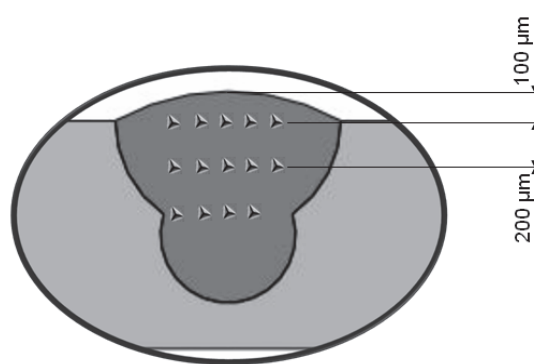


Figura 3.7 – Representação esquemática das medidas de indentação instrumentada.

A técnica

Propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade são comumente determinadas por meio da realização de ensaios de indentação instrumentada. A técnica pode ser sintetizada como a medição contínua da força exercida e do deslocamento realizado por um indentador pressionado contra a superfície de um material de teste. Geralmente um ciclo de medição é composto por carregamento e descarregamento (SCHUH, 2006).

Os principais indentadores são: esférico, piramidal de base quadrada (Vickers) e piramidal de base triangular (Berkovich). Conforme pode ser visualizado na Figura 3.8 o indentador Vickers (a) possui ângulos de 136° entre as faces opostas da pirâmide e o indentador Berkovich (b) possui ângulos de $65,03^\circ$ entre o eixo da pirâmide e suas faces (LUCCA, 2010).

Uma das vantagens da indentação, sobre as técnicas tradicionais de medição, é que nessa a imagem da impressão deixada pelo indentador não é fundamental (OLIVER e PHARR, 2004). Devido às dificuldades encontradas na fabricação do indentador Vickers o penetrador Berkovich é o mais utilizado (SOUZA, 2010).

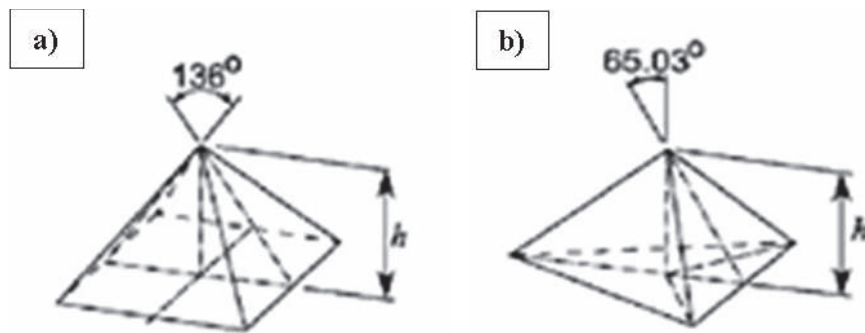


Figura 3.8 – Geometrias dos indentadores Vickers (a) e Berkovich (b) (LUCCA, 2010).

A utilização de ultrassom na determinação do módulo de elasticidade também é uma prática comum. Majumdar e coautores (2008), em *“Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study”*, descreveu

proximidade considerável entre os resultados obtidos por indentação e ultrassom. Dado o caráter gradiente dos cordões obtidos, a medição do módulo de elasticidade por ultrassom foi descartada.

Método de Oliver e Pharr

Os resultados apresentados por Doerner e Nix em 1986 influenciaram significativamente a técnica publicada por Oliver e Pharr em 1992, cuja principal diferença é a obtenção da rigidez por meio da curva de descarregamento. A Figura 3.9 exhibe o comportamento do material em duas situações: enquanto há contato entre o penetrador Berkovich e a amostra (Figura 3.9-a) e após a remoção do penetrador Berkovich (Figura 3.9-b).

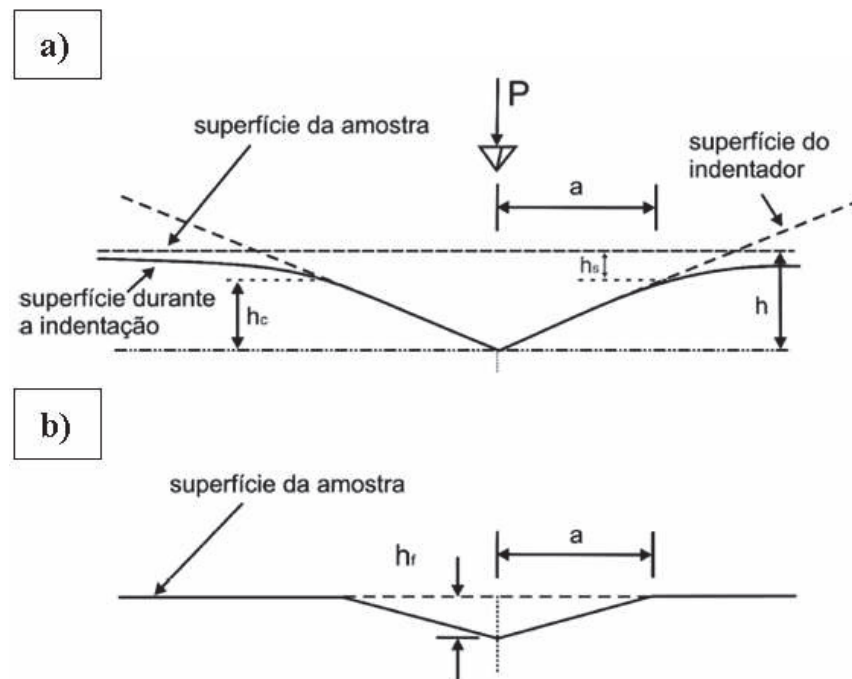


Figura 3.9 – Comportamento de um material durante a penetração de um indentador Berkovich (a) e após sua remoção (b) (SOUZA, 2010).

Como a grande maioria dos materiais apresenta comportamento elastoplástico (SOUZA, 2010), durante o descarregamento ocorre a recuperação da deformação elástica, permanecendo no material apenas a deformação plástica ou residual h_f (MICHÉL, 2005). Portanto, para uma carga P será atingida uma profundidade h que pode ser calculada pela soma da profundidade de contato entre a ponta do indentador e a amostra, definida como h_c , e a deflexão da superfície no perímetro de contato, definida como h_s , ou ainda pela soma da deformação residual h_f com a recuperação elástica h_e após o descarregamento (SOUZA, 2010). A análise é facilitada pela natureza elástica da curva de descarregamento, já que o deslocamento elástico é considerado como o único recuperado (OLIVER e PHARR, 2004).

O trabalho envolvido na deformação provocada pelo indentador pode ser calculado pela área total sob a curva de carga, P x profundidade, h (Figura 3.10), onde apenas o trabalho elástico W_e é recuperado durante o descarregamento e o trabalho plástico W_p é transformado em outras formas de energia (SOUZA, 2010).

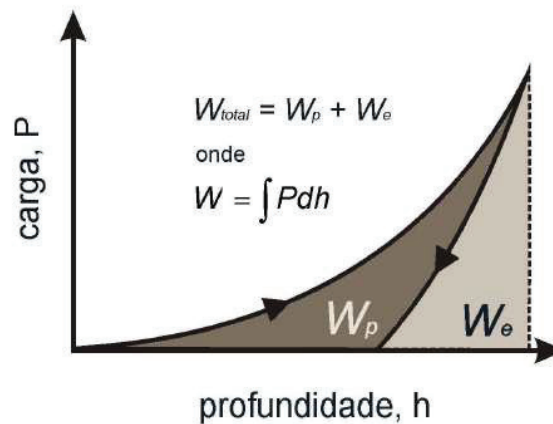


Figura 3.10 – Trabalho realizado durante o ensaio de indentação instrumentada (SOUZA, 2010).

Módulo de elasticidade

O diamante é empregado na fabricação dos penetradores e sofre pequenas deformações que devem ser consideradas no ensaio de indentação. Desta forma, tem-se o módulo reduzido E_r :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1}{E^*} + \frac{1}{E_i} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde E^* é o módulo efetivo, calculado por:

$$E^* = \frac{1}{(1 - \nu^2)} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Assim:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Rigidez e razão de Poisson são definidas por E e ν , respectivamente. Essas mesmas grandezas referentes ao indentador equivalem a $E_i = 1141$ GPa e $\nu_i = 0,07$.

A rigidez de contato S (*stiffness*) é obtida por meio da inclinação encontrada nos primeiros pontos de recuperação elástica da curva de descarregamento, conforme Figura 3.11, e calculada por:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Essa equação se relaciona ao módulo reduzido, E_r , por:

$$S = \beta \frac{2}{\pi} E_r \sqrt{A} \quad (\text{Equação 3.5})$$

A é a área de contato obtida pela aplicação da carga máxima P_{max} e β é um fator para correção dos desvios de rigidez resultantes da falta de simetria axial encontrada nos indentadores piramidais. No caso do penetrador Berkovich $\beta = 1,05 \pm 0,05$.

A é função da profundidade de contato h_c e para o Berkovich ideal tem-se:

$$A(h_c) = 24,5 h_c^2 \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (\text{Equação 3.7})$$

h_s pode ser determinada por:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Onde $\varepsilon = 0,75$ para o indentador Berkovich.

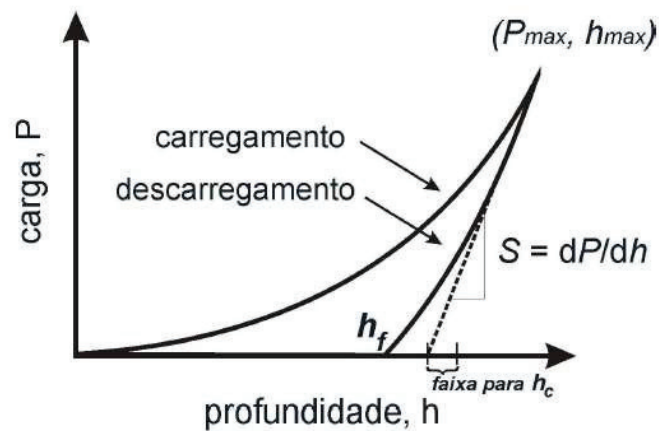


Figura 3.11 – Curva típica resultante do ensaio de indentação instrumentada (SOUZA, 2010).

Uma vez obtidos experimentalmente os valores de P_{max} , h_{max} e S , todas estas equações são combinadas pelo software do equipamento que realiza o ensaio para a obtenção do módulo de elasticidade do material em questão.

Dureza

Uma vez determinada a área de contato, a dureza é estimada por:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (\text{Equação 3.9})$$

Sabendo-se que a área de contato para um penetrador Berkovich ideal é $24,5h_c^2$, tem-se:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{24,5h_c^2} \quad (\text{Equação 3.10})$$

É importante observar que muitas vezes os valores de dureza encontrados pela definição acima podem ser diferentes dos encontrados pelos ensaios tradicionais (MICHÉL, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Refusão superficial do Titânio comercialmente puro

Dentre as técnicas de modificação superficial de titânio por laser a refusão superficial destaca-se por possibilitar menores tempos de processamento. Segundo Akman e coautores (2009) esta característica torna-se vantajosa uma vez que o titânio e suas ligas são altamente reativos em temperaturas elevadas, logo, com a redução do tempo em que o material é mantido em altas temperaturas, reduz-se o risco de oxidação.

Neste trabalho a refusão superficial a laser foi utilizada como parâmetro de comparação com o processo de formação de ligas na superfície por laser. Assim, tem-se uma base das alterações promovidas sem adição de pós, apenas pelo efeito do calor, nas características do metal base.

Na Figura 4.1 são apresentadas as seções transversais das regiões refundidas a laser. É observado que as regiões modificadas com 300 W e 400 W apresentam porosidade.

Pode ser verificado que o material de base exhibe grãos equiaxiais com tamanho relativamente uniforme e as regiões refundidas apresentam grãos maiores e irregulares, para todas as condições de processamento. Estrutura similar foi previamente observada por Amigó e coautores (2010). O crescimento de grãos promovido pela refusão superficial por laser em titânio comercialmente puro grau 2 foi relatado por Amaya-Vazquez e coautores (2012).

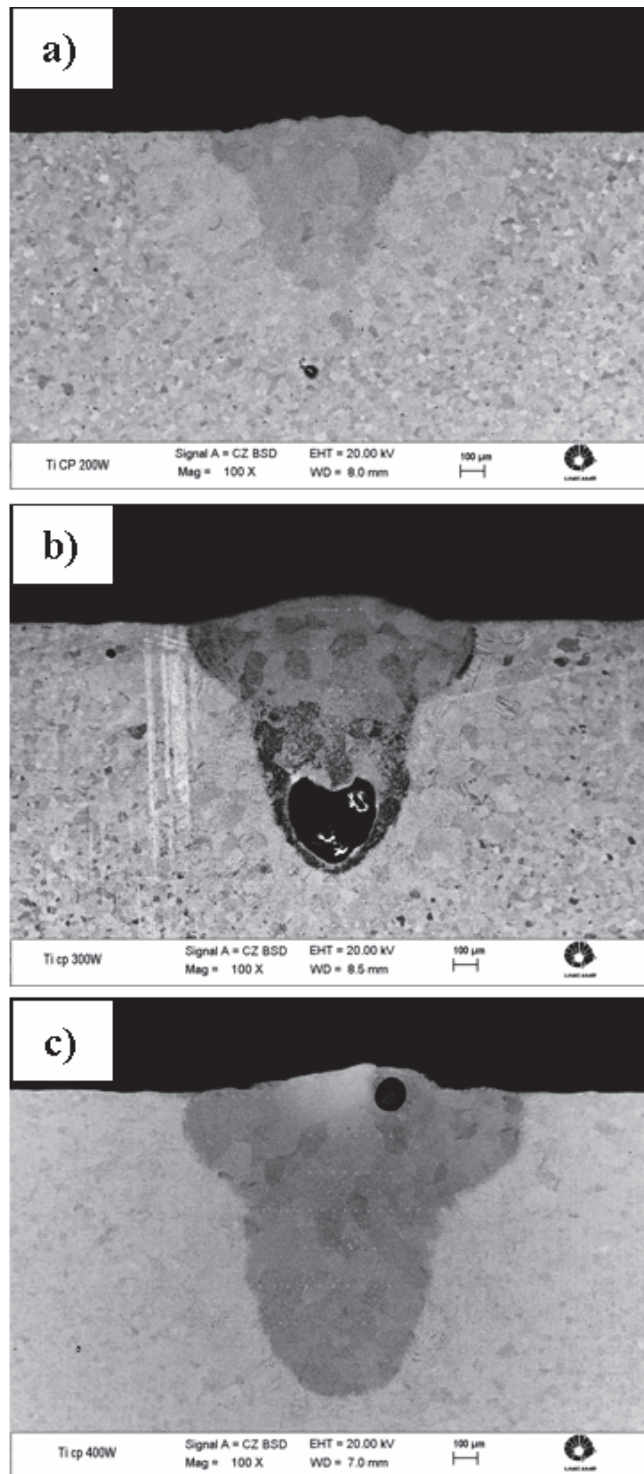


Figura 4.1 – Seções transversais das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.

Torna-se evidente que as dimensões dos cordões de refusão são influenciadas pela potência do laser. O aumento da potência do laser promove aumento da largura, da profundidade e consequentemente da área da seção transversal dos cordões obtidos, como pode ser observado na Tabela 4.1. Além disso, os valores de largura e profundidade são próximos para as três condições testadas.

Tabela 4.1 – Dimensões das seções transversais das zonas fundidas das amostras refundidas a laser.

Potência (W)	Largura (μm)	Profundidade (μm)	Área da seção transversal (mm^2)
200	933	722	0,41
300	1202	1178	0,82
400	1364	1386	1,22

As microestruturas das superfícies refundidas com potência de laser de 200, 300 e 400 W são mostradas na Figura 4.2. É observada a predominância da fase hexagonal α com típica microestrutura tipo Widmanstätten. Amaya-Vazquez e coautores (2012) não observaram alterações de fase nas zonas refundidas por laser de diodo de alta potência, permanecendo esta composta pela mesma fase α do material de base. No entanto, experimentos de refusão superficial de titânio puro por meio de lasers dos tipos Nd-YAG e CO_2 , realizados por Sun e coautores (2003) e Zhang e coautores (2007), respectivamente, resultaram em estruturas martensíticas. As diferenças microestruturais seriam função das diferentes taxas de resfriamento provenientes da utilização de diferentes tipos de laser e condições de processamento.

Não são notadas diferenças microestruturais significativas nas regiões modificadas com diferentes potências de laser. Porém, as lamelas de α tornam-se mais espessas com o aumento da potência de laser empregada. Em estudo conduzido por Li e coautores (2005) foram analisados os efeitos da contaminação por oxigênio em zonas fundidas de chapas de Ti c.p. soldadas à laser. Os resultados obtidos mostraram níveis elevados de oxigênio na zona fundida e microestrutura com plaquetas de fase α formadas em colônias e aparência de “cesta de basquete” (*basketweave*).

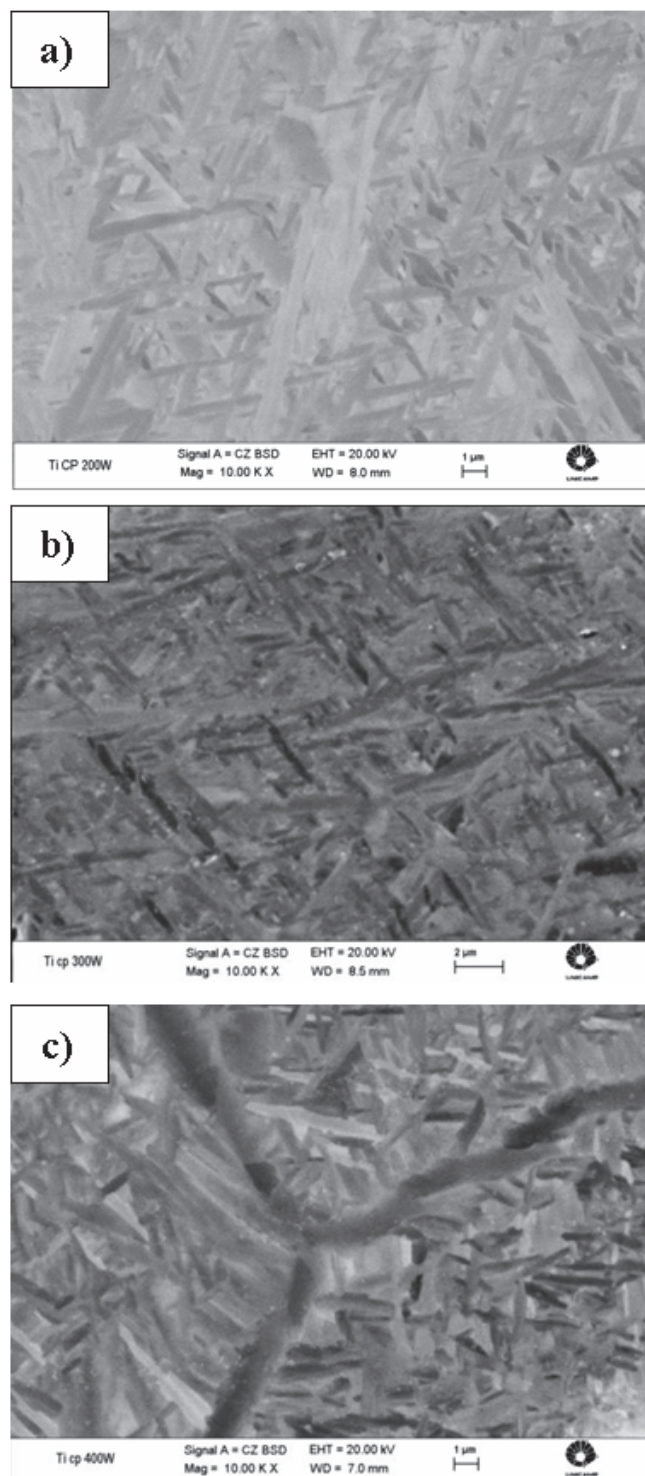


Figura 4.2 – Microestruturas das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.

Na Figura 4.3 são apresentados os difratogramas das regiões tratadas com 200, 300 e 400 W comparativamente ao difratograma do Ti c.p.. São observados picos referentes às fases Ti hexagonal α e TiO_2 , formado devido à elevada reatividade do titânio em altas temperaturas. Portanto, embora o tempo de processamento seja reduzido e tenha sido utilizado fluxo de argônio sobre a região durante a refusão, houve a ocorrência de oxidação na zona fundida.

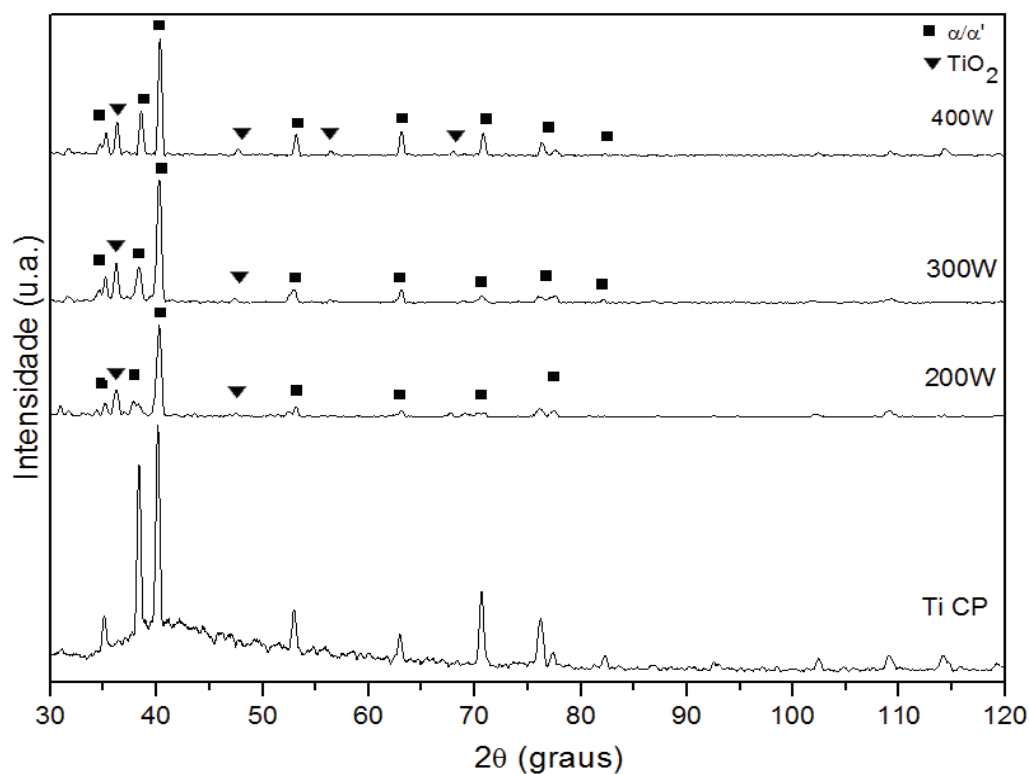


Figura 4.3 – Difratogramas do Ti c.p. e das amostras refundidas a laser com 200, 300 e 400 W de potência.

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 4.3 é constatado que com o aumento da potência utilizada e conseqüente aumento da espessura das ripas de α , anteriormente observadas por microscopia, os picos desta fase tornam-se um pouco mais intensos. Observa-se também o aumento da intensidade dos picos do óxido. Pino e coautores (2002) também observaram o aumento na intensidade dos picos de óxidos com o aumento da relação energia/área. A formação de TiO_2 é comum na refusão superficial de titânio (TIAN, 2005). Langlade e coautores (1998) encontraram diferentes óxidos na superfície de Ti c.p. e Ti-6Al-4V refundidos a laser.

Os resultados de módulo de elasticidade e dureza obtidos por nanoindentação instrumentada são mostrados nos gráficos das Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

Quando comparados, os módulos e as durezas das regiões refundidas mostraram-se superiores ao módulo e à dureza do substrato. Estes resultados podem ser atribuídos à contaminação por oxigênio e conseqüente endurecimento por solução sólida. Li e coautores (2005) relacionaram os aumentos de dureza na região refundida não apenas a maior espessura da camada superficial de óxido, mas também a difusão do oxigênio na zona fundida.

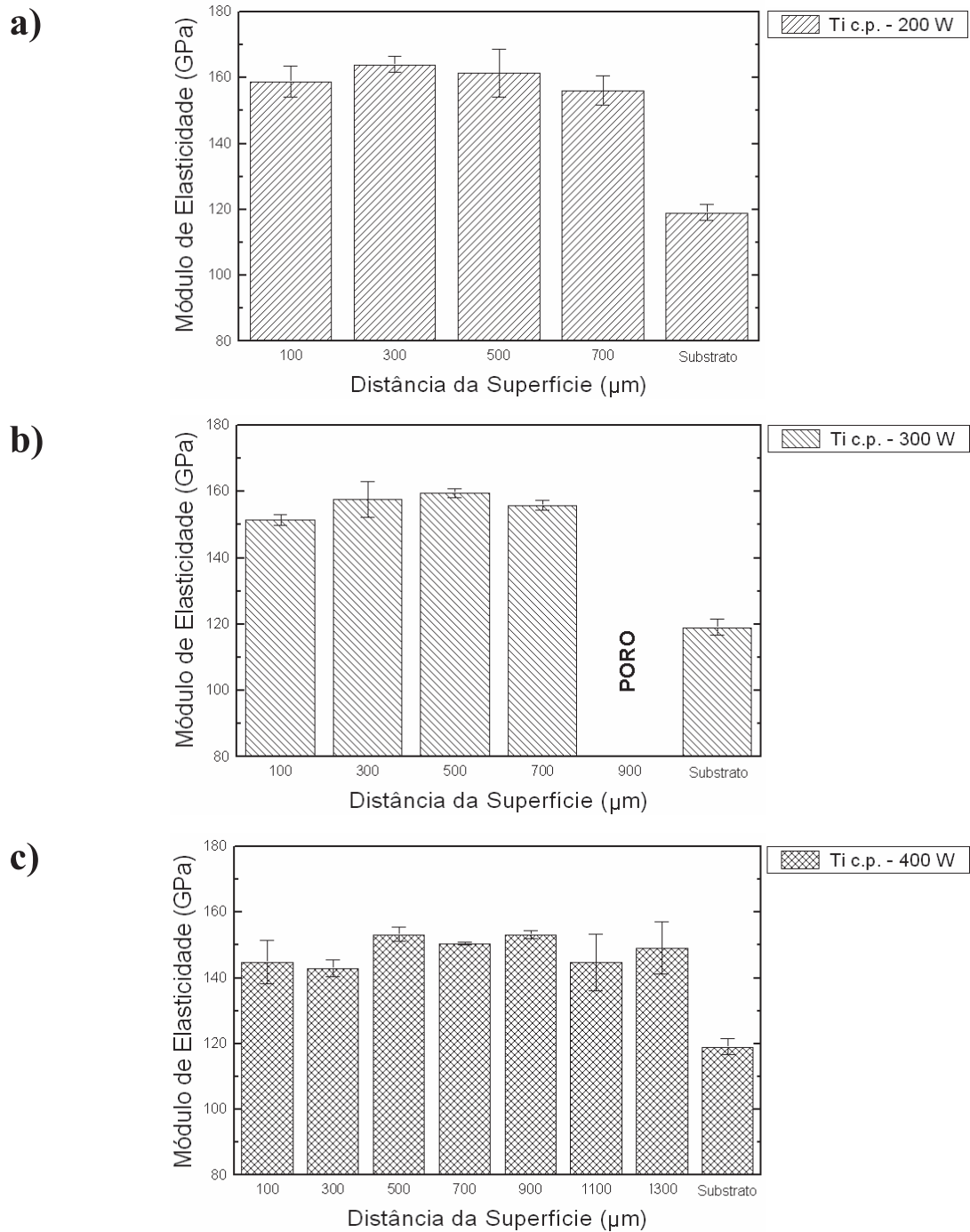


Figura 4.4 – Módulo de elasticidade das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.

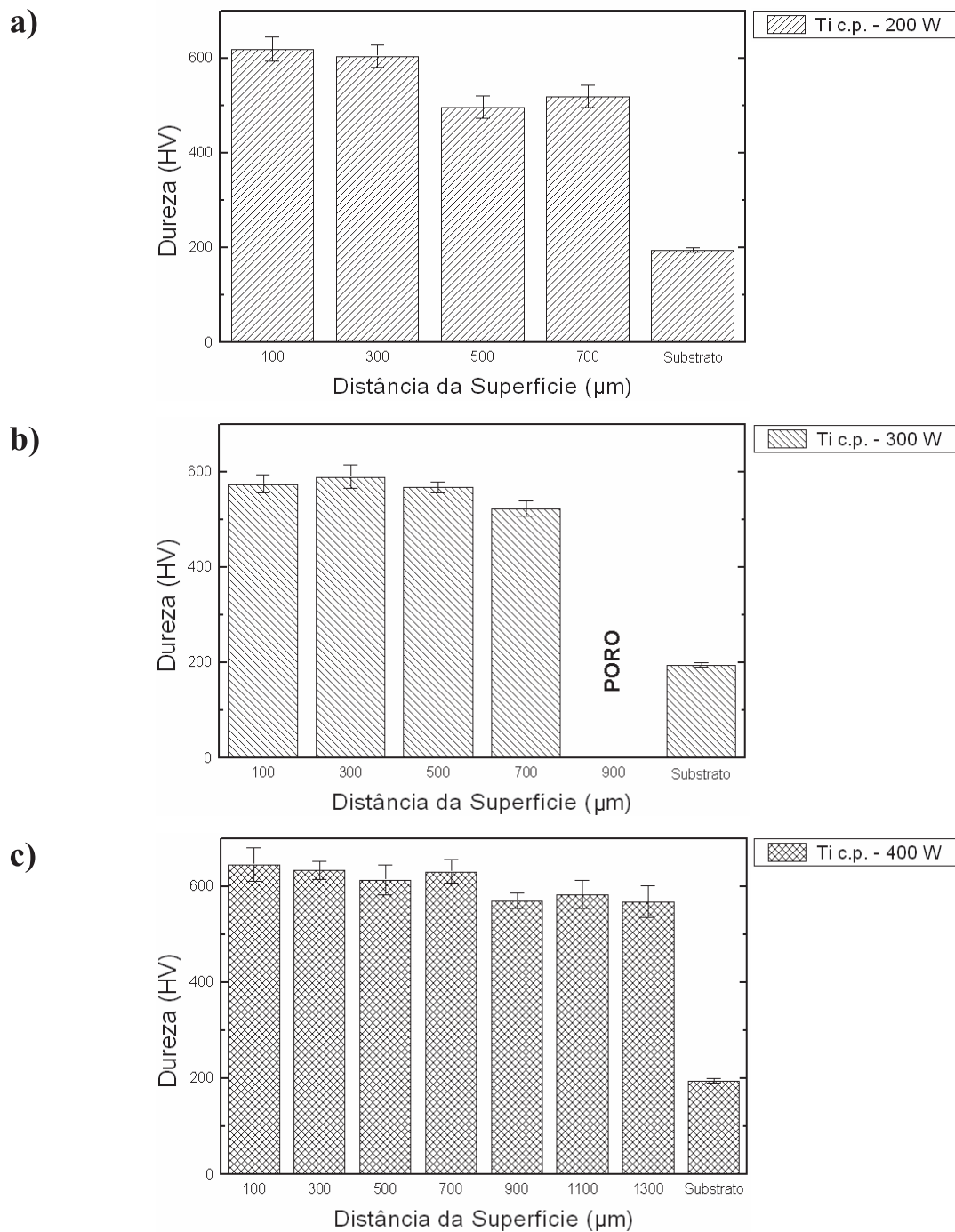


Figura 4.5 – Dureza das amostras refundidas a laser com 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência.

4.2 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pós

A observação das seções transversais das amostras modificadas superficialmente com pós de Cu, Nb e Al (Figura 4.6), permite a identificação de um padrão de formato assumido pelas zonas fundidas. Formato este, classificado como ‘ampulheta’ e considerado adequado para operações de soldagem. O formato semicircular é considerado mais apropriado para tratamentos superficiais por permitir maior homogeneidade composicional na liga obtida (MOLIAN, 1989) e também tornar mais fácil a sobreposição de cordões durante a formação de uma camada contínua.

Como se observa, o aumento da potência de laser utilizada implica em maiores zonas fundidas. Nota-se também que os formatos obtidos para a potência de 200 W, utilizando-se pó de Nb (Figura 4.6-a) e pó de Al (Figura 4.6-g), são os que mais se assemelham ao formato semicircular considerado ideal para tratamentos superficiais. Outra observação é que, existe aumento de largura, mas não aumento considerável de profundidade entre as zonas fundidas das amostras modificadas com pó de Al e potências de 200 W (Figura 4.6-g) e 300 W (Figura 4.6-h).

As larguras, profundidades e áreas das seções transversais das amostras processadas com 200, 300 e 400 W e pós de cobre, nióbio e alumínio são encontradas na Tabela 4.2.

Observa-se que para todos os cordões obtidos com potência de 200 W e o cordão de formação de liga Ti-Al com potência de 300 W, as larguras das zonas fundidas preponderam sobre suas profundidades. Diferente do que acontece para os demais cordões, nos quais as profundidades das zonas fundidas se mostram predominantes sobre suas larguras. Para que o formato do cordão se aproxime do formato semicircular deve haver preponderância da largura do cordão sobre sua profundidade.

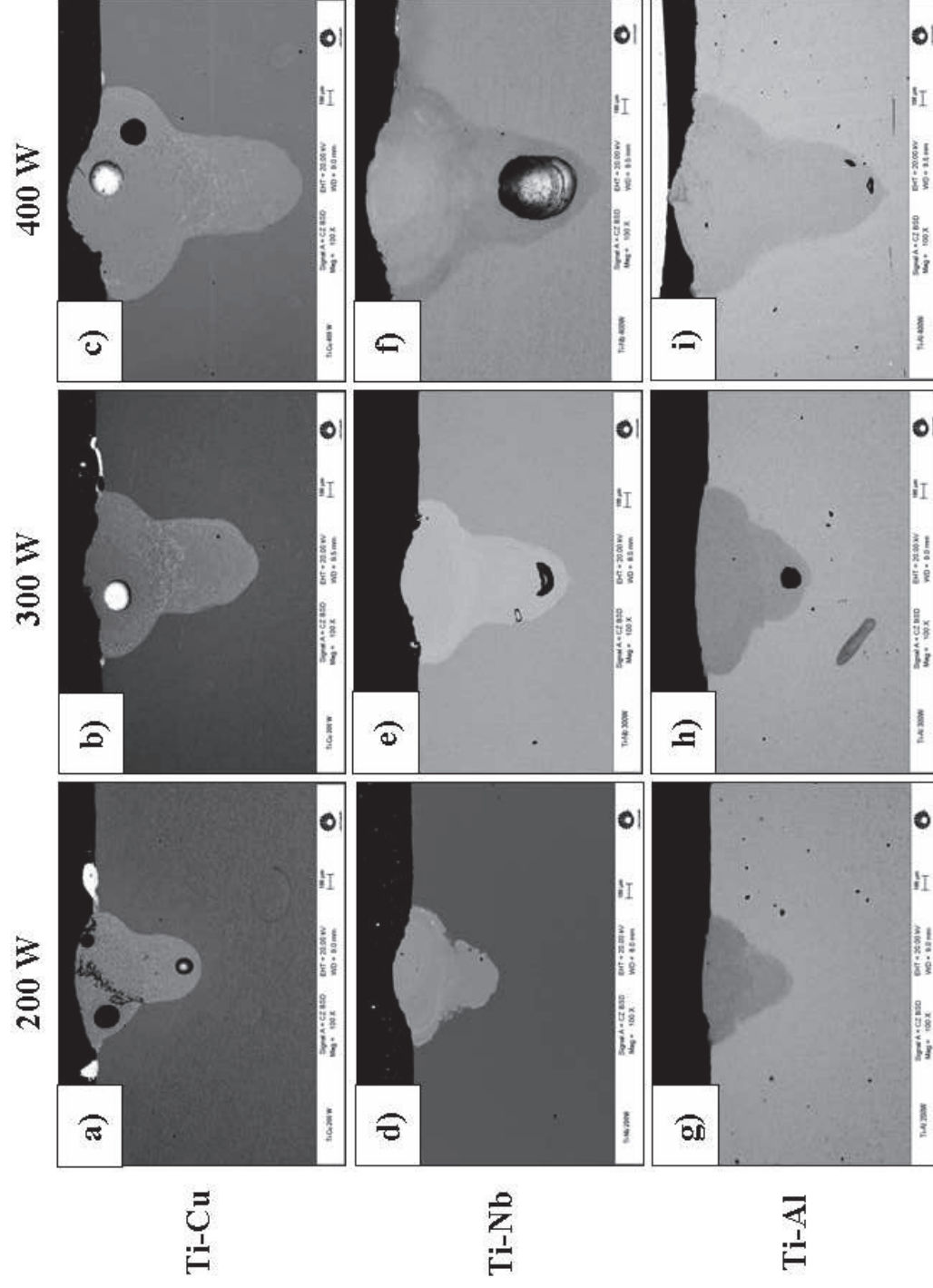


Figura 4.6 – Seções transversais dos cordões de modificação superficial com formação de ligas por adição de pós de Cu, Nb e Al e potências de laser de 200, 300 e 400 W.

Tabela 4.2 – Dimensões das seções transversais dos cordões de modificação superficial com formação de ligas por adição de pós.

Sistema	Potência (W)	Largura (μm)	Profundidade (μm)	Área da seção transversal (mm^2)
Ti-Cu	200	1057	902	0,52
	300	1159	1226	0,86
	400	1476	1660	1,42
Ti-Nb	200	974	737	0,45
	300	1154	1175	0,80
	400	1604	1679	1,51
Ti-Al	200	954	645	0,35
	300	1343	834	0,70
	400	1484	1578	1,25

É observada a existência de porosidade em grande parte das seções transversais das regiões tratadas. Segundo Molian (1989), esta porosidade está relacionada às altas profundidades das zonas fundidas, que dificultam a saída de bolhas de gases formados durante a fusão. No entanto, os resultados aqui obtidos não mostram uma relação clara entre a profundidade da zona fundida e a porosidade. Os poros resultantes do processamento a laser podem ser minimizados ou mesmo eliminados quando as amostras são modificadas em vácuo (MOLIAN, 1989). Portanto, a porosidade observada é resultante não apenas da possível volatilização dos materiais envolvidos na formação das ligas, mas também de gases absorvidos do ambiente durante o processo. Uma vez que o processo possui como característica intrínseca a rápida taxa de solidificação da região fundida (MOLIAN, 1989), os gases não conseguiram escapar da poça resultando em poros.

Conforme observado na Figura 4.7, o formato circular dos poros, bem como a aparência de sua superfície interna, relacionam tais defeitos à evolução de gases durante o processo (HUANG, 2012). As setas indicam a existência de micro-trincas nas extremidades dos poros, que é uma característica comum de poros encontrados em regiões tratadas por cladagem a laser (JIANING, 2012). Segundo Silva (2009), a evolução de gases como o oxigênio, hidrogênio e nitrogênio durante a solidificação levam a formação de porosidade em peças fundidas.

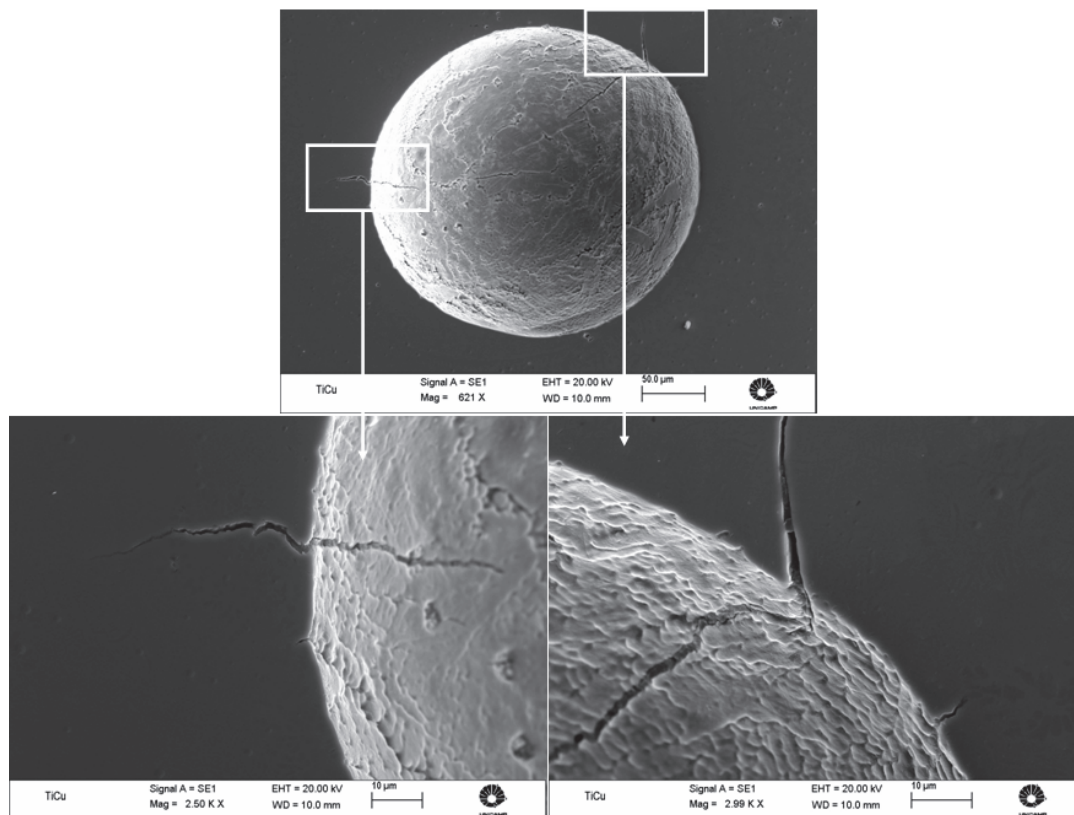


Figura 4.7 – Poro observado no cordão obtido com pó de cobre e 300 W de potência de laser.

4.2.1 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó de cobre

O teor de cobre presente nas regiões superior (1), central (2) e inferior (3) dos cordões foi determinado por EDS, sempre utilizando análise em áreas, conforme pode ser verificado na Figura 4.8. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3.

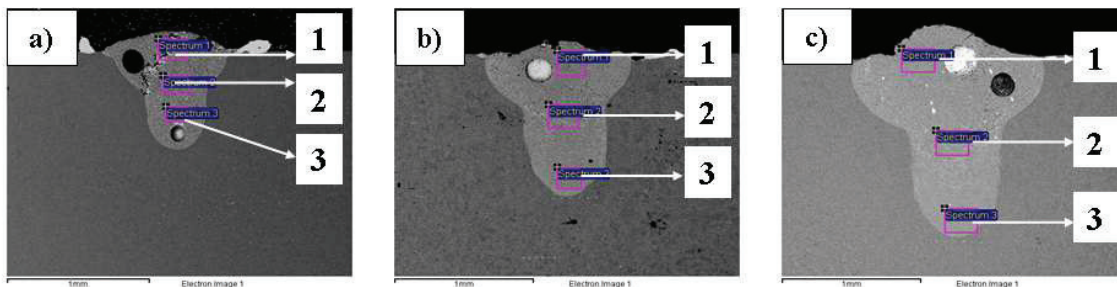


Figura 4.8 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

Tabela 4.3 – Teor de Cu (em peso) das áreas analisadas por EDS.

Área	200 W	300 W	400 W
	%Cu		
1	18	7	8
2	18	7	8
3	17	8	7

Com base nos dados apresentados, constata-se que os menores teores de cobre dissolvidos na liga são resultados do aumento da potência do laser. Por um lado, o aumento da potência produziu um aumento da largura do cordão na superfície da peça, o que aumentou a quantidade de pó de cobre fundido e que contribuiu para aumentar a quantidade de cobre na liga obtida. Por outro lado, o mesmo aumento de potência produziu um cordão fundido mais volumoso, o que aumentou a quantidade de material do substrato fundido e, assim, aumentou a diluição da liga. No caso dos cordões obtidos com adição de cobre, o aumento do volume do cordão preponderou sobre o aumento da largura na superfície da peça quando a potência foi aumentada de 200 para 300 W, produzindo um decréscimo de 18% para 7% de cobre diluído em titânio. No caso do aumento de 300 para 400 W, os efeitos se equivaleram, não produzindo alteração significativa na composição dos cordões obtidos.

A Figura 4.9 mostra com maiores aumentos o cordão obtido com adição de cobre e potência de 200 W. Conforme pode ser verificado, a microestrutura do cordão apresenta três regiões distintas: uma região mais escura, com morfologia dendrítica, uma região de coloração intermediária e uma região mais clara. Os teores de cobre em cada região, determinados por EDS,

foram em torno de 11% em peso na região mais escura, 16% na região intermediária e 37% na região mais clara.

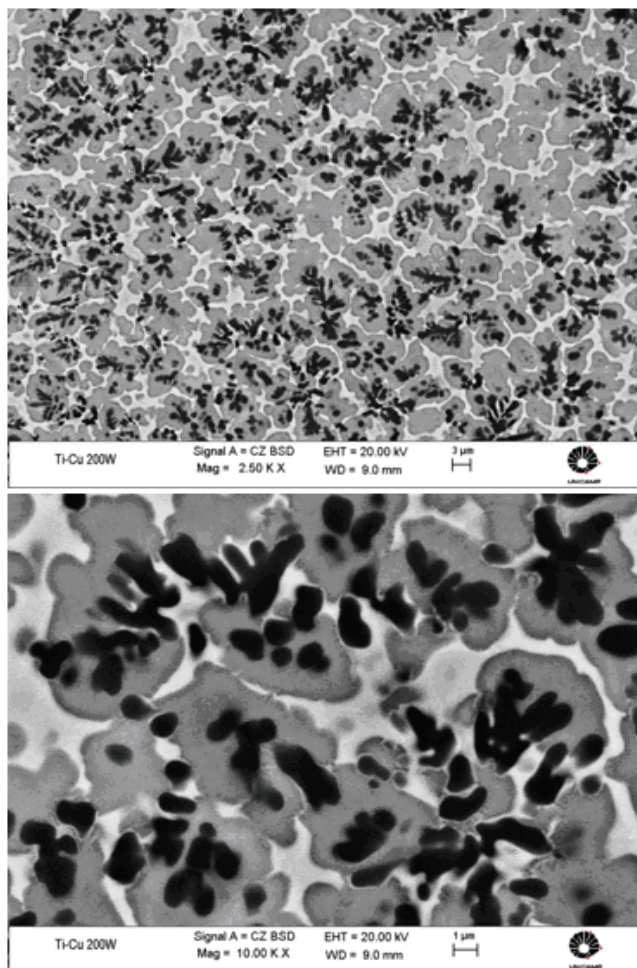


Figura 4.9 – Regiões com diferentes colorações observadas no cordão obtido com adição de pó cobre e potência de laser de 200 W, com diferentes aumentos.

Estruturas dendríticas, resultantes de solidificação fora das condições de equilíbrio, são comuns em materiais processados a laser (ALMEIDA, 2012). Os altos gradientes de temperatura envolvidos neste processo desestabilizam a interface sólido/líquido dando origem à estrutura dendrítica observada. Durante sua formação ocorre a rejeição contínua de soluto (Cu) para o líquido interdendrítico (SANTOS, 2006).

Estruturas dendríticas semelhantes foram encontradas por Wong e coautores (2012) para formação de ligas na superfície por laser com de pó de titânio sobre o cobre, ou seja, o inverso do realizado neste trabalho, com potência de laser de 2 kW e velocidades de varredura do feixe equivalentes à 30 e 35 mm/s.

De acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Cu, para a composição média de 18% em massa de Cu, superior à composição eutetoide, obtida no cordão processado com potência de 200 W, prevê-se inicialmente a solidificação da fase β . Com a continuidade do resfriamento a aproximadamente 1006°C ocorre a transformação de parte de β e o último líquido a se solidificar em Ti_2Cu . Quando é atingida a temperatura eutetoide, a 790°C, a fase β se transforma em fase α e Ti_2Cu em uma reação tipo eutetóide. As fases α e Ti_2Cu permanecerão estáveis à temperatura ambiente. Para resfriamentos rápidos, ou seja, solidificação fora das condições de equilíbrio seria possível esperar que a fase β fosse retida à temperatura ambiente, porém a literatura (MURRAY, 1983) mostra que a adição de cobre ao titânio não possibilita a retenção de fase β à temperatura ambiente.

De acordo com a literatura (DING, 2012) (ZOLLINGER, 2007), em uma microestrutura submetida a resfriamento rápido, a fase primária pode ser identificada pela morfologia das dendritas. Dendritas de fase β apresentam 4 braços simétricos com 90° entre si e dendritas de fase α exibem 6 braços simétricos com 60° entre si. O formato das dendritas observadas na amostra processada com 200 W é mostrado na Figura 4.10.

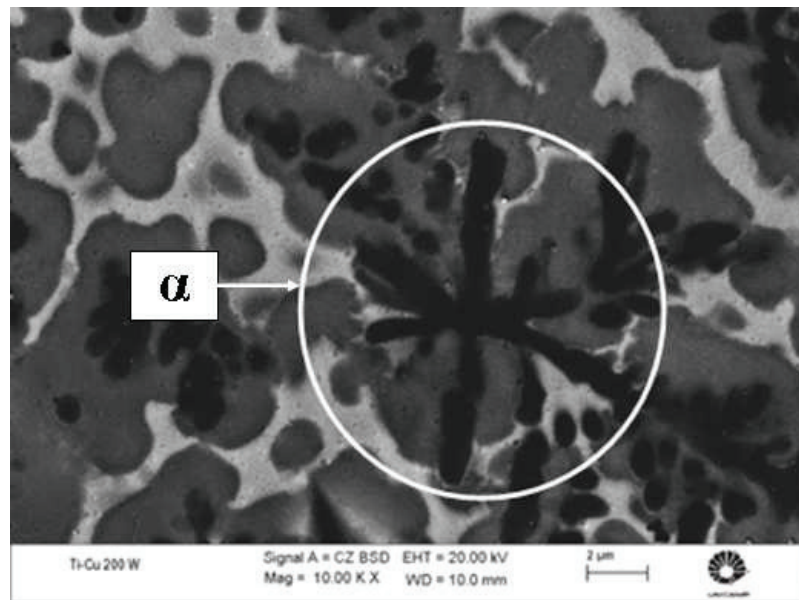


Figura 4.10 – Morfologia das dendritas observadas na amostra processada com pó de cobre e 200 W de potência de laser.

A microestrutura analisada evidencia a existência de dendritas de 6 braços e conseqüente formação de fase α primária, ou seja, formada a partir da solidificação, enquanto que o diagrama de fases prevê a formação da fase β a partir da solidificação.

Uma das possíveis explicações para a mudança da fase obtida por solidificação primária de β para α é a quantidade de oxigênio introduzida na liga pela contaminação com o ambiente e pelo próprio pó de cobre utilizado. Embora o nióbio e o alumínio apresentem maior tendência à oxidação do que o cobre, ambos sofrem passivação, o que não é observado com o cobre. Este tende a absorver mais oxigênio na forma de uma camada superficial de óxido de cobre. Análises de composição química pontuais por EDS mostram que o teor de oxigênio nas dendritas observadas chega a aproximadamente 4,3% de oxigênio em peso. Sendo o oxigênio um elemento de liga α -estabilizador, este seria o responsável pela formação da fase α primária já na solidificação da liga. Tais resultados estão de acordo com os obtidos por Ding e coautores (2012) e Zolling e coautores (2007), os quais mostram que o aumento da quantidade de oxigênio em liga promove a mudança de solidificação primária de β para α em ligas Ti-Al.

As microestruturas das amostras processadas com pó de cobre e potências de laser de 200, 300 e 400 W são mostradas na Figura 4.11.

De acordo com Dobromyslov e Elkin (2001) (2006), ligas Ti-Cu submetidas à resfriamento rápido resultam em estrutura martensítica hexagonal. Na microestrutura do cordão obtido com 200 W de potência de laser (Figura 4.11-a), além das dendritas de fase α primária, na região de coloração intermediária (16%Cu) é evidenciada a existência de fase martensítica hexagonal α' . Por fim, a região mais clara consiste no intermetálico Ti_2Cu , cuja composição medida por EDS é bastante próxima de sua composição teórica (~37%).

A diminuição da quantidade de cobre em liga ocasionada pelo aumento da potência de laser para 300 W e 400 W, resultou nas microestruturas observadas nas Figuras 4.11-b e 4.11-c. Tais microestruturas são bastante similares devido à proximidade dos teores de cobre nas composições químicas de ambos os cordões. Ambas as microestruturas são compostas pelo intermetálico Ti_2Cu , fase α solidificada primariamente e fase α' .

As dendritas de fase primária α são observadas praticamente de forma pontual. Isso pode ser explicado pelas menores quantidades de Cu em liga. A diminuição dos teores de Cu promove um aumento da temperatura *liquidus*, o que por sua vez inibe a formação de fase α primária que ocorreria devido à contaminação por oxigênio, conforme observado no cordão obtido com 200 W. Consequentemente, há uma formação de maior quantidade de fase β , mesmo com a liga contaminada com oxigênio, dada a maior temperatura *liquidus*. Sob resfriamento rápido, a grande quantidade de β resulta na formação de martensita α' . A fase α' observada é bastante semelhante à encontrada por Cardoso e coautores (2011) em uma liga Ti-Cu de composição próxima à da eutetoide submetida a resfriamento rápido.

As menores quantidades de cobre também resultaram em menor quantidade de intermetálico Ti_2Cu formado evidenciando que a quantidade de fase intermetálica formada está diretamente relacionada à quantidade de cobre em liga.

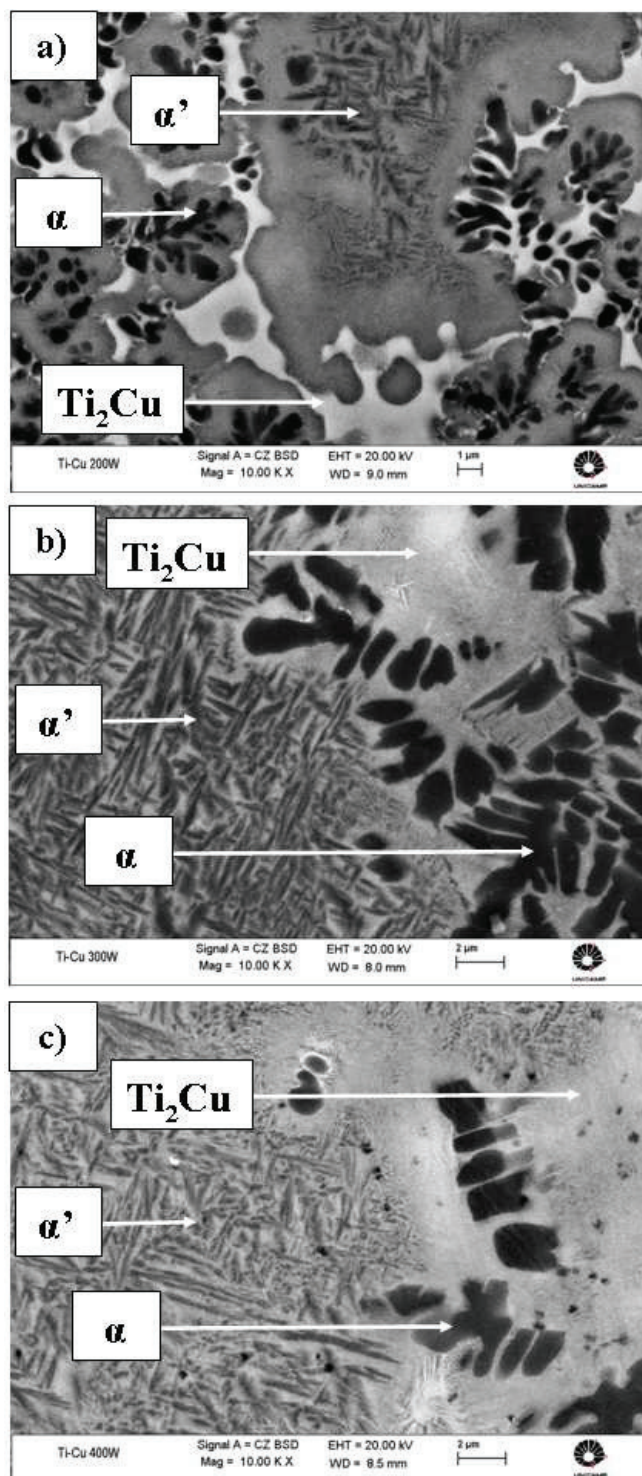


Figura 4.11 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de cobre e potência de laser de 200 (a), 300 (b) e 400 W (c).

Quaisquer possíveis dúvidas sobre a formação de fase α durante a solidificação da liga, ao invés de fase β como previsto pelo diagrama de fases Ti-Cu, podem ser esclarecidas pela morfologia bem definida das dendritas observadas na amostra processada com 400 W de potência (Figura 4.12), na qual o formato com 6 braços e 60° entre si é quase que perfeito.

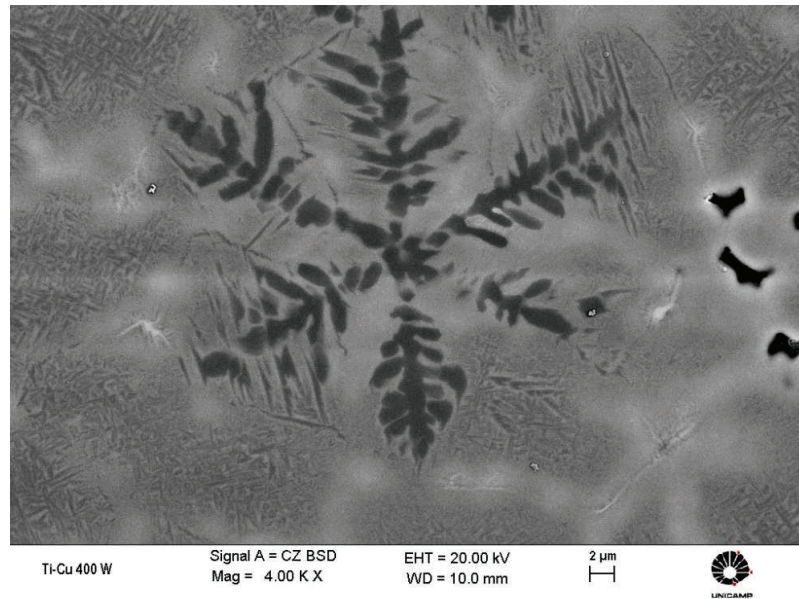


Figura 4.12 – Dendrita de fase α primária observada na amostra processada com pó de cobre e 400 W de potência de laser.

Os difratogramas das amostras processadas com 200, 300 e 400 W, bem como do titânio comercialmente puro, são apresentados na Figura 4.13. Para a potência de laser de 200 W, são observados picos do intermetálico Ti_2Cu , confirmando sua existência em grandes quantidades, picos referentes às fases α e α' , cuja semelhança entre os picos de difração impossibilita a distinção entre ambas as fases, e picos do óxido TiO_2 . No entanto, uma observação importante é que não são encontrados picos de difração referentes às fases β e martensítica ortorrômbica α'' . Tais resultados estão em conformidade com os obtidos por Dobromyslov e Elkin (2006) mediante estudo de elementos de liga β -estabilizadores do tipo eutetóide como o Cu, Cr, Mn, Fe, Ni e Co e também com os obtidos por Souza e coautores (2009) em seu estudo sobre a influência da taxa de resfriamento na estrutura de uma liga Ti-Cu de composição eutetoide. Andrade (2006) também reporta a ausência de fase α'' em difratogramas de ligas Ti-Cu submetidas a resfriamento rápido.

É importante ressaltar que estes trabalhos são em condições de oxigênio em níveis extremamente baixos, ao contrário dos resultados aqui obtidos, nos quais há uma maior contaminação por este elemento.

Em uma análise comparativa entre os difratogramas das amostras processadas com 200 W e 300 W é notória a diminuição da intensidade dos picos de difração referentes ao intermetálico Ti_2Cu . Isso corrobora os resultados obtidos por MEV, em que se observa uma quantidade bastante menor do intermetálico, que obviamente se deve a menor quantidade de cobre em liga.

O difratograma da amostra processada com 400 W não apresenta grandes disparidades quando comparado com o da amostra modificada com 300 W por ambas apresentarem praticamente a mesma quantidade de Cu nas ligas formadas. É observada a predominância da fase α' e a menor quantidade de fase intermetálica Ti_2Cu , quando comparada à região modificada com 200 W de potência de laser.

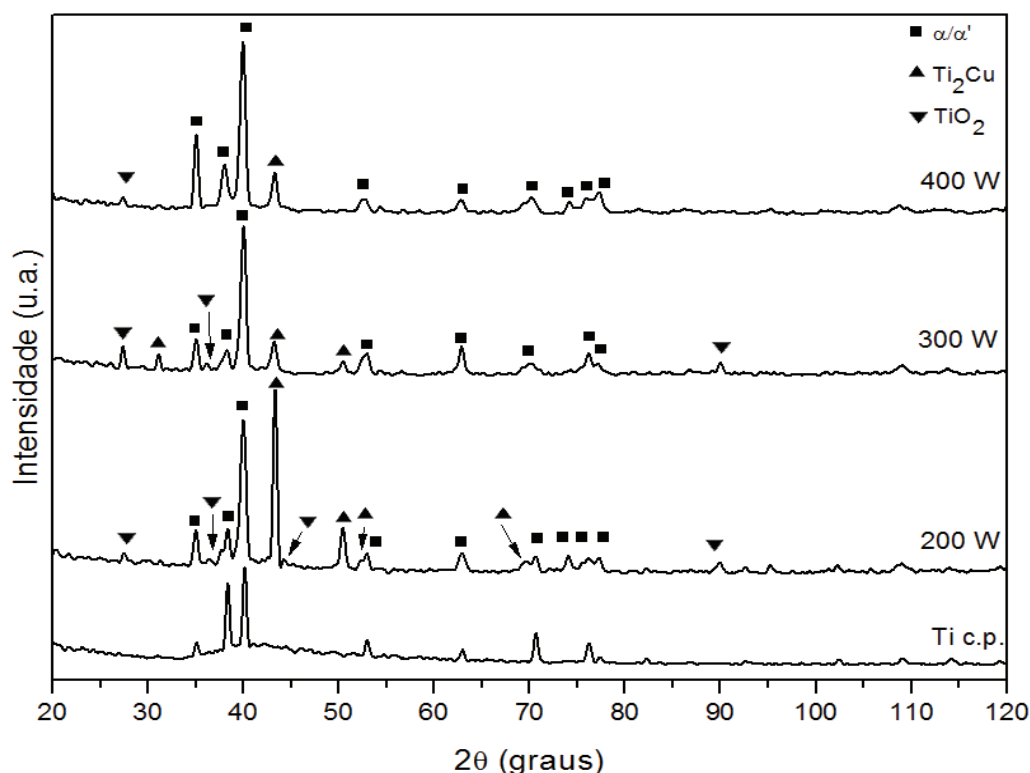


Figura 4.13 – Difratogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de cobre e 200, 300 e 400 W de potência de laser.

4.2.2 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó de nióbio

As análises de composição química por EDS foram realizadas em três áreas distintas dentro de cada região modificada (Figura 4.14) Estas foram chamadas de 1 (superior), 2 (central) e 3 (inferior). Os resultados são encontrados na Tabela 4.4.

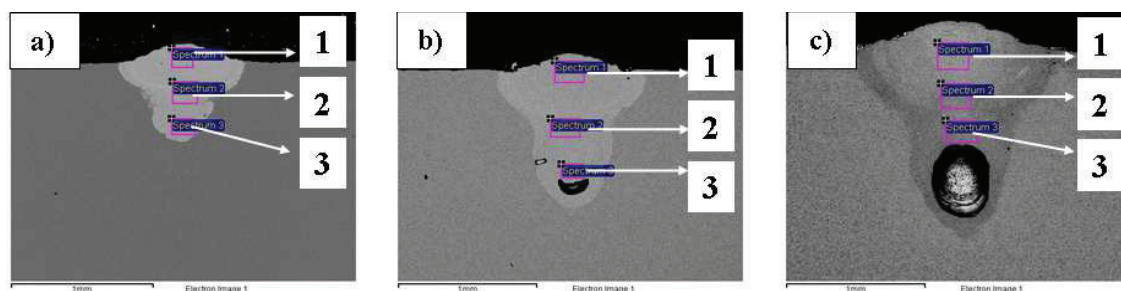


Figura 4.14 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

Tabela 4.4 – Teor de Nb (em peso) das áreas analisadas por EDS.

Área	200 W	300 W	400 W
	%Nb		
1	34	10	8
2	31	10	6
3	28	10	3

Os resultados mostram que com o aumento da potência de laser ocorre a diminuição da quantidade de Nb em liga. Maiores potências são capazes de fundir maior quantidade do substrato resultando em um aumento da diluição do Nb.

A Figura 4.15 mostra as microestruturas observadas por MEV nas superfícies modificadas com potências de laser de 200, 300 e 400 W.

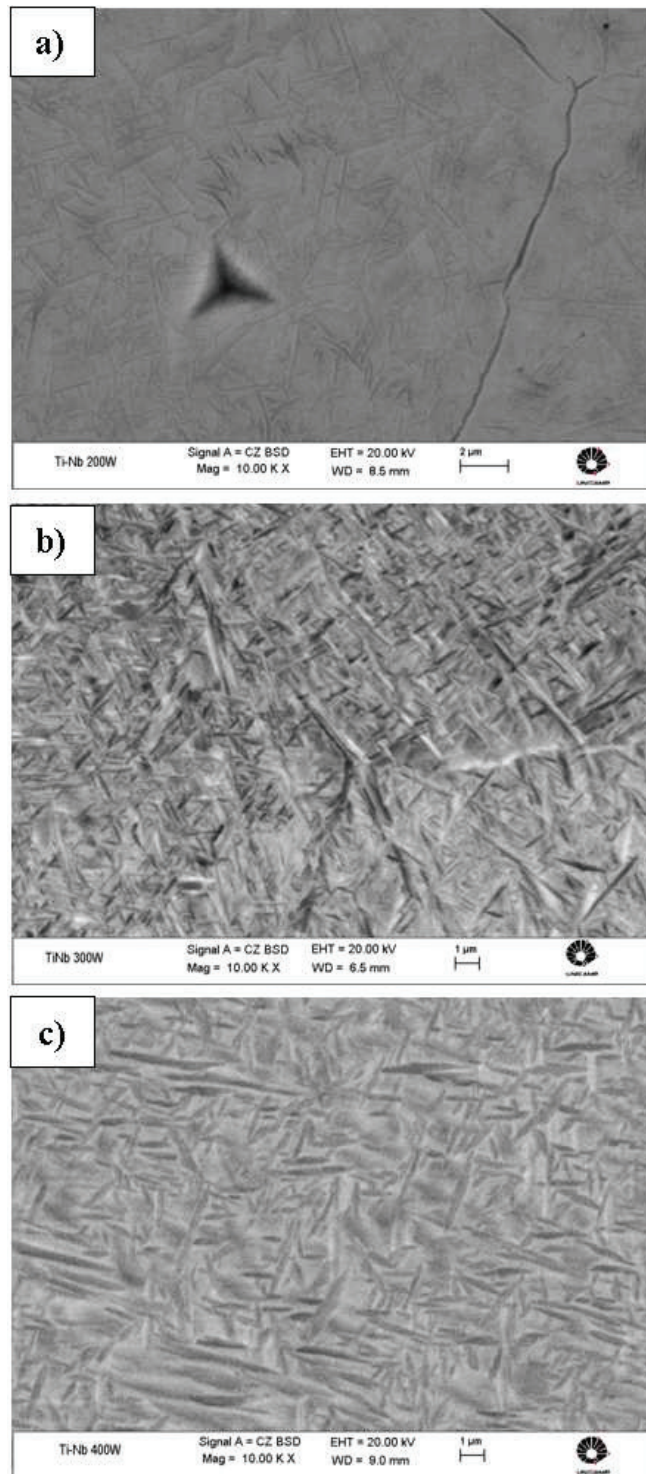


Figura 4.15 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de nióbio e potência de laser de 200 (a), 300 (b) e 400 W (c).

As fases formadas estão diretamente relacionadas não apenas a quantidade de soluto em liga, mas também às taxas de resfriamento. Para o cordão obtido com potência de laser de 200 W, com a quantidade de Nb variando entre 28 e 34% e considerando resfriamento lento, por meio da observação do diagrama de equilíbrio Ti-Nb a fase β coexistiria com uma pequena quantidade de fase α a temperatura ambiente. No entanto, altas taxas de resfriamento são características do processo de formação de ligas superficiais por laser (MOLIAN, 1989), promovendo assim a transformação martensítica. A martensita α' possui estrutura hexagonal compacta e parâmetros de rede muito semelhantes aos da fase α e a martensita α'' , por sua vez, possui estrutura ortorrômbica. Quando submetidas à altas taxas de resfriamento ligas binárias formadas por titânio e metal de transição (MT), como é o caso da liga Ti-Nb, com alto teor de soluto em liga resultam na formação da fase α'' . Se a quantidade de soluto for baixa a fase formada será α' (COOLINGS, 1984) (TANG, 2000).

Constata-se por meio da literatura e das imagens obtidas por MEV (Figura 4.15-a) que os altos teores de Nb aliados às altas taxas de resfriamento levaram a formação martensita α'' dispersa em grãos equiaxiais de fase β no cordão obtido com potência de laser de 200 W. A Figura 4.16, obtida por MEV-FEG, mostra com maiores detalhes as agulhas de martensita α'' . Resultados semelhantes foram encontrados por Mantani e Tajima (2006) para ligas Ti-Nb com 25, 30 e 35% de Nb em peso submetidas à resfriamento rápido.

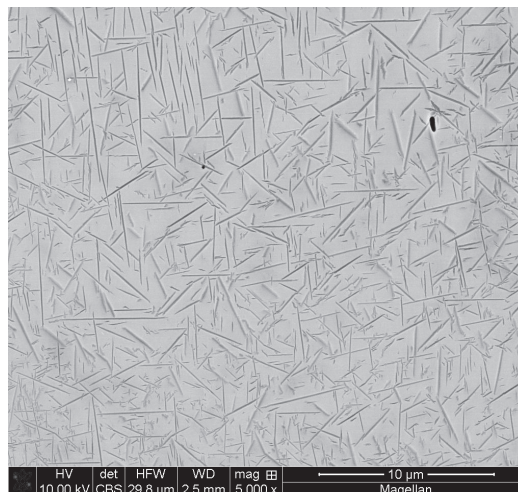


Figura 4.16 – MEV-FEG das agulhas de α'' dispersas na matriz de fase β da amostra processada com pó de nióbio e 200 W de potência de laser.

Os resultados obtidos por DRX são apresentados na Figura 4.17. Observa-se que para a área modificada com 200 W de potência de laser o pico mais intenso ocorre em $2\theta = 38,7^\circ$. Este pico está bem próximo ao pico de maior intensidade da fase β ($2\theta = 38,75^\circ$). Tal resultado, associado às análises por microscopia, evidencia a existência de grande quantidade de fase β . Sua retenção a temperatura ambiente é proporcionada pela grande quantidade de elemento β -estabilizador, responsável por diminuir a temperatura de início de transformação martensítica M_i . Um segundo pico com menor intensidade (ver no detalhe da Figura 4.17) pode ser associado tanto a fase martensita α'' ($2\theta = 39,10^\circ$) como a fase ω ($2\theta = 39,14$ e $39,17^\circ$), porém as microestruturas observadas indicam tratar-se do pico relacionado à fase martensita α'' , embora a presença da fase ω , mesmo não detectada pela análise em MEV, não possa ser descartada com base nos resultados aqui apresentados.

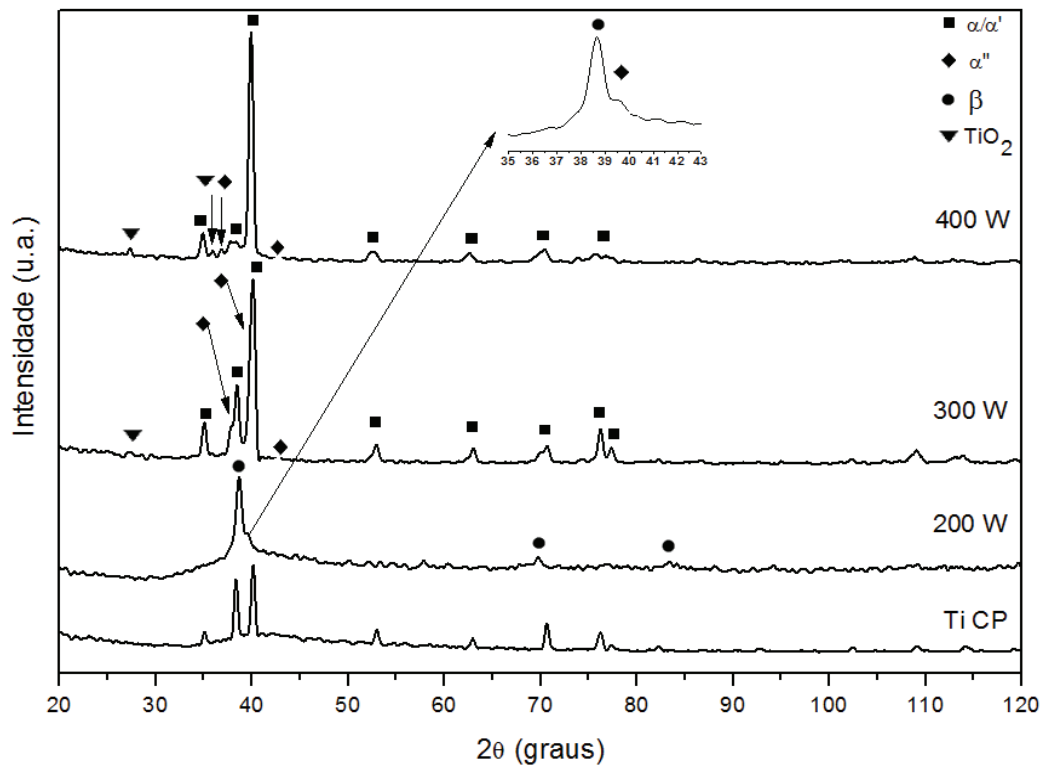


Figura 4.17 – Difractogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de nióbio e 200, 300 e 400 W de potência de laser.

O aumento da quantidade de elemento β -estabilizador em liga promove a transição α'/α'' . Logo, quando este teor de soluto em liga é diminuído a martensita ortorrômbica α'' é substituída pela martensita hexagonal α' (HO, 1999) (DOBROMYSLOV, 2001). Segundo Lütjering e Williams (2010), para o sistema Ti-Nb, esta composição de transição é de aproximadamente 10,5% em peso de Nb. Outros estudos apontam 12% (PING, 2006) ou ainda 13% (MOFFAT, 1988) de Nb em peso como composições limite. A quantidade de Nb na área modificada com potência de laser de 300 W é de aproximadamente 10%. Observando a microestrutura apresentada na Figura 4.15-b é possível notar agora, uma grande quantidade de agulhas, evidenciando uma formação mais intensa de martensita e, conseqüentemente, uma menor retenção de fase β . Isso deve-se à maior diluição do Nb em liga ocasionada pela maior potência de laser utilizada e conseqüente aumento da temperatura de início de transformação martensítica M_i .

A grande proximidade e semelhança entre os picos de difração de fase α e fase martensítica α' torna difícil a distinção entre as duas fases. Na Figura 4.17 são observados picos de fase α/α' e também picos de fase α'' para a amostra obtida com potência de laser de 300 W, evidenciando a coexistência das duas fases martensíticas α' e α'' .

A amostra processada com 400 W de potência apresenta teores de Nb entre 3 e 8% em peso. Em condições de equilíbrio seriam encontradas nesta área, à temperatura ambiente, fases $\alpha+\beta$ com pequeno volume de β . No entanto, altas taxas de resfriamento conduzem à transformação martensítica. Observa-se nas Figuras 4.15-c, obtida por MEV, e na Figura 4.18, obtida por MEV-FEG, a predominância de fase martensítica hexagonal α' . Davis e coautores (1979) encontraram estrutura semelhante em ligas binárias Ti-Mo com baixos teores de soluto e altas taxas de resfriamento.

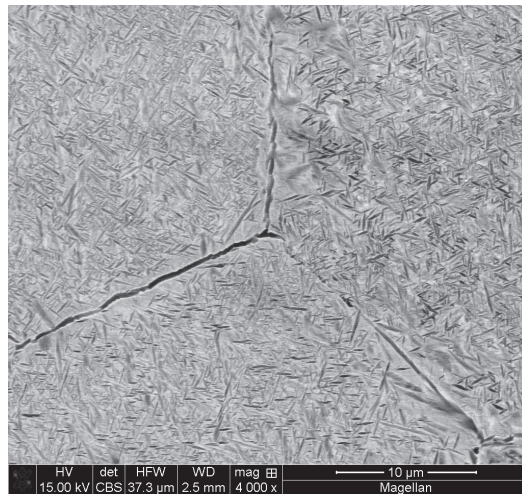


Figura 4.18 – MEV-FEG mostrando a predominância da fase α' na amostra modificada com pó de nióbio e 400 W de potência de laser.

O difratograma correspondente a amostra tratada com potência de laser de 400 W é bastante similar ao da amostra de 300 W (Figura 4.17), porém com uma diminuição do pico a $2\theta = 38,43^\circ$, relacionado com as fases α/α' .

4.2.3 Formação de ligas na superfície por laser com adição de pó alumínio

A Figura 4.19 mostra as áreas selecionadas dentro das regiões modificadas com formação de ligas para análise de composição química por EDS. Os resultados semiquantitativos são mostrados na Tabela 4.5.

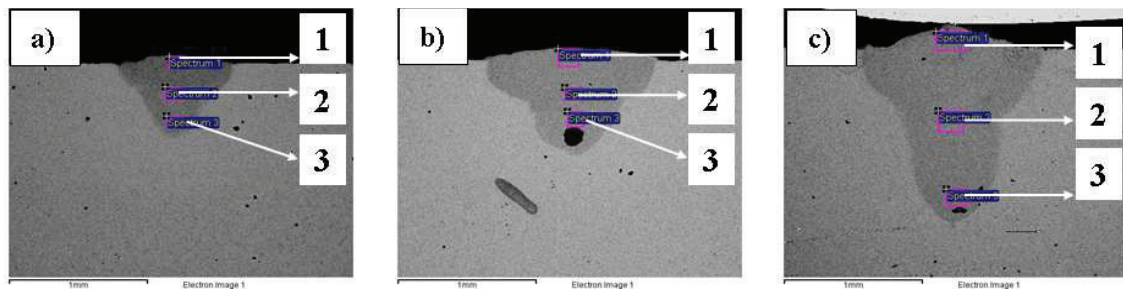


Figura 4.19 – Áreas de análise composicional por EDS das seções transversais processadas com pó de alumínio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

Tabela 4.5 – Teor de Al (em peso) das áreas analisadas por EDS.

Área	200 W	300 W	400 W
	%Al		
1	4	6	2
2	4	6	2
3	3	5	2

Conforme observado, para a potência de 200 W existe uma quantidade média de aproximadamente 4% de alumínio em peso na liga. Para a potência de 300 W esse teor médio aumenta para aproximadamente 6%, deixando de seguir o comportamento observado com os sistemas Ti-Cu e Ti-Nb, nos quais a quantidade de elemento de liga encontrado na região modificada diminuía com o aumento da potência. Tal resultado pode ser explicado pelo aumento de largura do cordão, o que promoveu fusão de maior quantidade de pó alumínio, sem aumento considerável de profundidade. Para a potência de 400 W a quantidade de alumínio diminui para

aproximadamente 2% em peso, principalmente pelo maior volume da poça, que aumentou a diluição da liga, de forma similar aos resultados obtidos com os sistemas Ti-Cu e Ti-Nb.

Uma observação importante é que as quantidades de alumínio nas ligas formadas são inferiores às quantidades de cobre e nióbio das ligas formadas sob mesmas condições de processamento. Existem algumas possíveis explicações para isso. Durante a interação do laser com os materiais metálicos, parte é absorvida, sendo esta a responsável pelo aumento de temperatura do material, e parte é refletida. A alta refletividade do alumínio em todo o espectro visível pode ter influenciado na quantidade de alumínio encontrada nas ligas formadas. Outra observação pertinente é o baixo ponto de fusão (660 °C) e de ebulição (2519 °C) do alumínio que pode ter ocasionado a vaporização do pó previamente depositado.

A Figura 4.20 mostra as microestruturas observadas nas regiões modificadas com formação de ligas de Ti-Al, processadas com potência do laser de 200 (a e b), 300 (c) e 400 W (d). A amostra processada com 200 W de potência de laser apresenta dendritas na região superior da zona fundida (Figura 4.20-a) e grãos refinados nas regiões central e inferior (Figura 4.20-b). A presença de dendritas indica a formação da fase α durante a solidificação, conforme já mostrado para o sistema Ti-Cu. Ligas formadas na superfície de titânio após a pré-deposição de pó de Ti + Al e processamento com laser foram estudadas por Guo e coautores (2007). Estes observaram a formação de fase hexagonal α e do intermetálico Ti_3Al para ligas com 14,7, 18,1 e 29,7% de alumínio. De acordo com o diagrama de fases Ti-Al, para a formação do intermetálico Ti_3Al seria necessário pelo menos 7% de alumínio em peso na liga formada. Para o cordão obtido com 200 W a quantidade máxima de alumínio em liga é de 4%. Por isso não é observada a formação do intermetálico Ti_3Al .

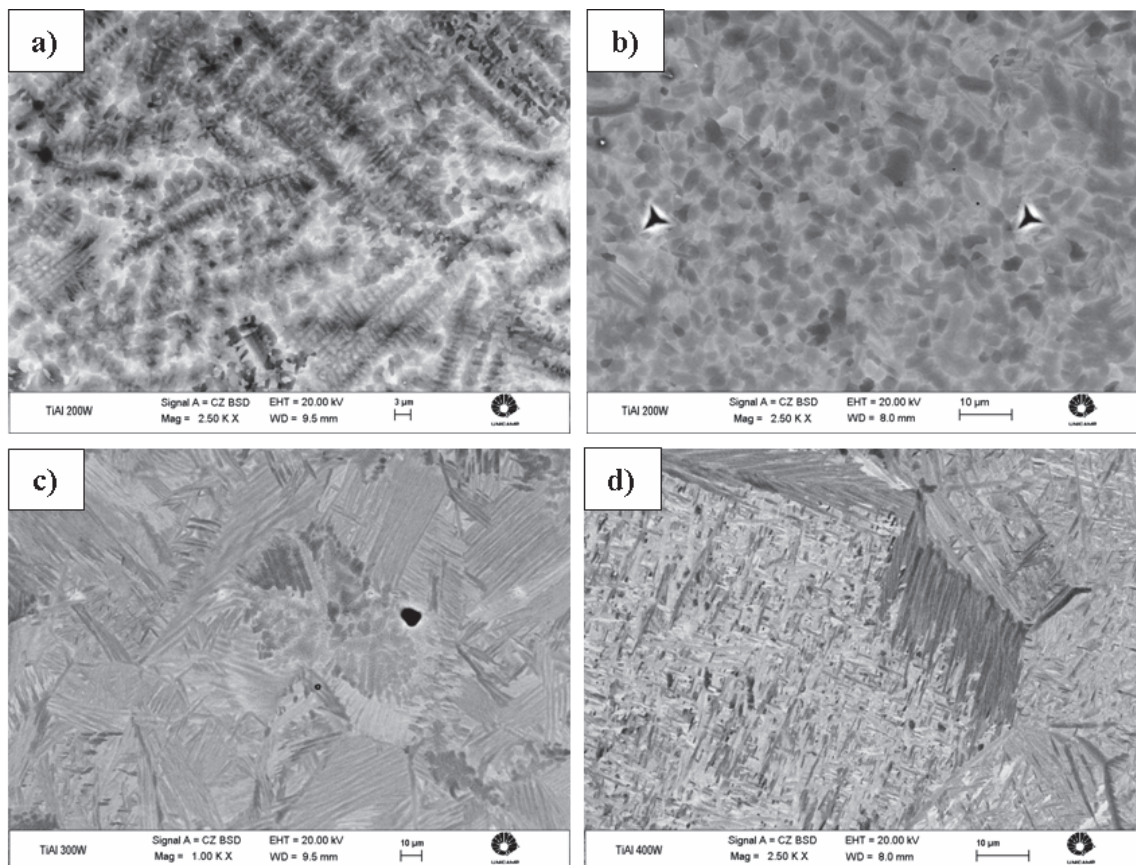


Figura 4.20 – Microestruturas dos cordões obtidos com adição de pó de alumínio e potência de laser de 200 (regiões superior (a) e inferior do cordão (b)), 300 (c) e 400 W (d).

Os difratogramas das amostras processadas com 200, 300 e 400 W comparativamente ao do Ti c.p. são apresentados na Figura 4.21. Para todas as regiões modificadas são observados picos referentes à fase α e ao óxido TiO_2 e não são observados picos referentes à fase intermetálica Ti_3Al , corroborando a não observação desta fase nas análises microestruturais com MEV.

A microestrutura do cordão obtido com potência de laser de 300 W (Figura 4.20-c) é composta pela fase α com duas morfologias distintas. Uma em forma dendrítica, indicando que nesta região foi solidificada a fase α , como na amostra obtida com potência de laser de 200 W, e outra com morfologia em forma de ripas, típica de estruturas resultantes da transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$. A Figura 4.22 mostra com maiores detalhes as duas morfologias observadas da fase α no cordão da amostra modificada com Al e potência de laser de 300 W. A estabilidade da fase hexagonal α deve-se não apenas à adição de alumínio, que é um elemento α -estabilizador,

mas também à contaminação por oxigênio ocorrida durante o processamento, como já discutido com o sistema Ti-Cu. No entanto, comparando-se com a microestrutura da amostra obtida com potência de laser de 200 W, observa-se que houve uma menor solidificação de fase α primária.

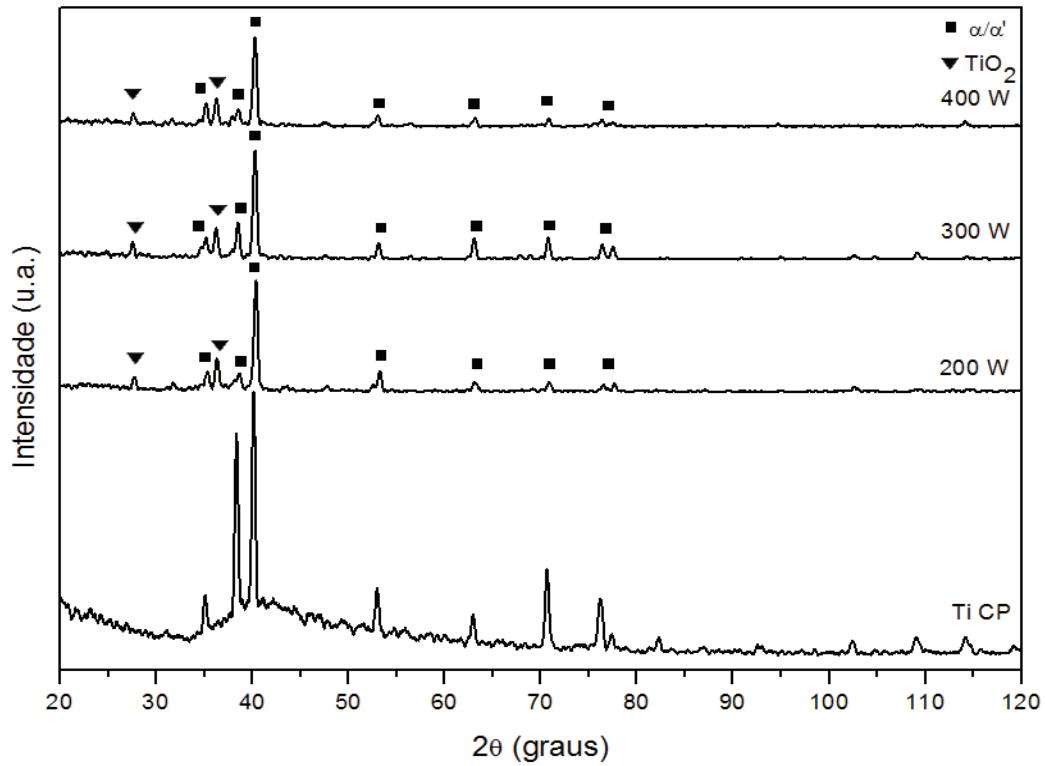


Figura 4.21 – Difratomogramas do Ti c.p. e das amostras processadas com pó de alumínio e 200, 300 e 400 W de potência de laser.

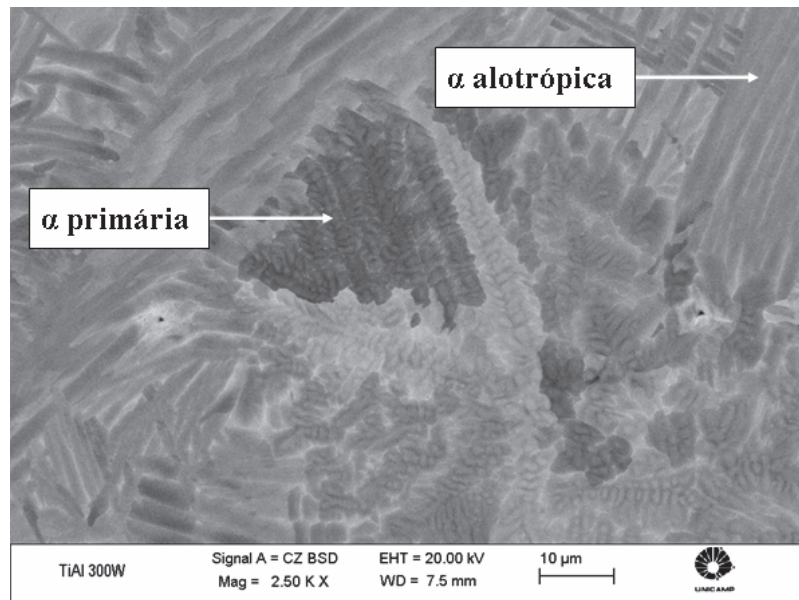


Figura 4.22 – Fases α primária e α alotrópica observadas na microestrutura da amostra processada com pó de alumínio e 300 W de potência de laser.

A continuidade metalúrgica obtida através da formação de ligas na superfície por laser pode ser observada na interface entre a zona fundida e o substrato (Figura 4.23) que indica crescimento epitaxial, no qual a zona fundida solidifica a partir do crescimento dos grãos da zona termicamente afetada, sem processo de nucleação. Resultados semelhantes foram considerados por Guo e coautores (2007) como sendo de alta qualidade metalúrgica.

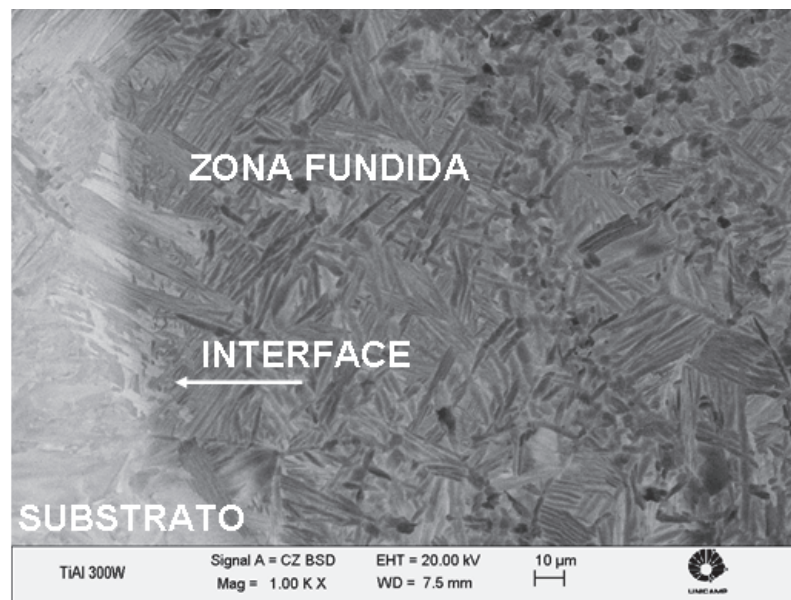


Figura 4.23 – Continuidade metalúrgica observada na amostra processada com pó de alumínio e 300 W de potência de laser.

No difratograma da amostra modificada com potência de laser de 300 W (Figura 4.21) os picos ocorrem praticamente nas mesmas posições observadas no difratograma do cordão obtido com menor potência. Observa-se que, embora a quantidade de alumínio seja superior ao da amostra processada com 200 W, esta não foi suficiente para promover a formação do intermetálico Ti_3Al . No entanto, devido ao pequeno aumento na quantidade de Al em liga, são observados picos com maiores intensidades.

Conforme apresentado na Figura 4.20-d, a microestrutura da amostra obtida com 400 W é essencialmente composta por ripas de fase α resultantes da transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$, que tem seu crescimento iniciado nos contornos de grãos da fase β . Esta microestrutura indica que não ocorreu a solidificação primária da fase α , como observado em grande parte na amostra processada a 200 W e parcialmente na amostra processada a 300 W. Resultados semelhantes foram observados por Zollinger e coautores (2007) em ligas Ti-Al com diferentes teores de oxigênio.

Os resultados obtidos por DRX confirmam os resultados obtidos por MEV. O difratograma do cordão obtido com potência de 400 W (Figura 4.21) apresenta apenas picos da fase hexagonal α e do óxido TiO_2 . Com a redução na quantidade de Al em liga as intensidades dos picos

observados diminuem. A comparação entre os três difratogramas e as quantidades de Al nas ligas formadas evidencia a maior intensidade dos picos com o aumento do teor de Al.

4.3 Propriedades mecânicas

Foram determinadas dureza e módulo de elasticidade das regiões modificadas por formação de ligas por laser com adição de pós e os resultados serão descritos a seguir.

4.3.1 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de cobre.

Os resultados encontrados por nanoindentação instrumentada mostram que a formação da liga Ti-Cu promove aumento no módulo de elasticidade da região modificada, quando esta é comparada ao módulo do substrato (Ti c.p.), para todas as potências de laser empregadas. Na Figura 4.24-a são encontrados os resultados de módulo de Young da região modificada com potência de laser de 200 W. Foram descartadas as medidas de nanoindentação a 100 μm da superfície no cordão obtido com potência de 200 W, pois os valores foram demasiadamente baixos, possivelmente devido à porosidade. Observa-se que a região modificada possui módulo de elasticidade médio de aproximadamente 160 GPa. Uma vez que o Ti_2Cu possui módulo de elasticidade maior que o do titânio (KIKUCHI, 2006), é esperado que a obtenção da liga com formação do intermetálico promova este aumento. Os resultados obtidos também podem ter sido influenciados pela distribuição das fases. O aumento de módulo de elasticidade em ligas Ti-Cu também foi observado por Kikuchi e coautores (2006).

Os valores de módulo observados nas regiões modificadas com 300 e 400 W, Figura 4.24-b e 4.24-c respectivamente, não apresentam grandes disparidades quando comparados aos valores observados na amostra processado com 200 W, embora ocorra a diminuição de cobre em liga com o aumento da potência de laser. Os resultados se mantêm próximos de 160 GPa.

São observados aumentos de dureza para todas as condições de processamento empregadas. Conforme pode ser observado na Figura 4.25, comparativamente ao substrato, que possui dureza de aproximadamente 200 HV, coerente com os resultados obtidos por microdureza por Poondla e coautores (2009), o aumento de dureza obtido nas regiões modificadas é de aproximadamente

quatro vezes. O aumento da dureza está relacionado a vários fatores, como a formação de solução sólida substitucional (introdução de cobre na liga) e intersticial (contaminação por oxigênio), a formação da fase martensítica α' e também do intermetálico Ti_2Cu . Os resultados obtidos são próximos aos encontrados por Bateni e coautores (2002), onde foram observadas durezas de até 800 HV em regiões compostas pelos intermetálicos TiCu e Ti_2Cu , durante estudo sobre melhoria das propriedades tribológicas do cobre por meio da formação de fases intermetálicas do sistema Ti-Cu em sua superfície. Conforme observado por Andrade (2006), é notória a correlação existente entre módulo de elasticidade e dureza no sistema Ti-Cu. Aumentos de módulo de elasticidade são acompanhados pelo aumento da dureza.

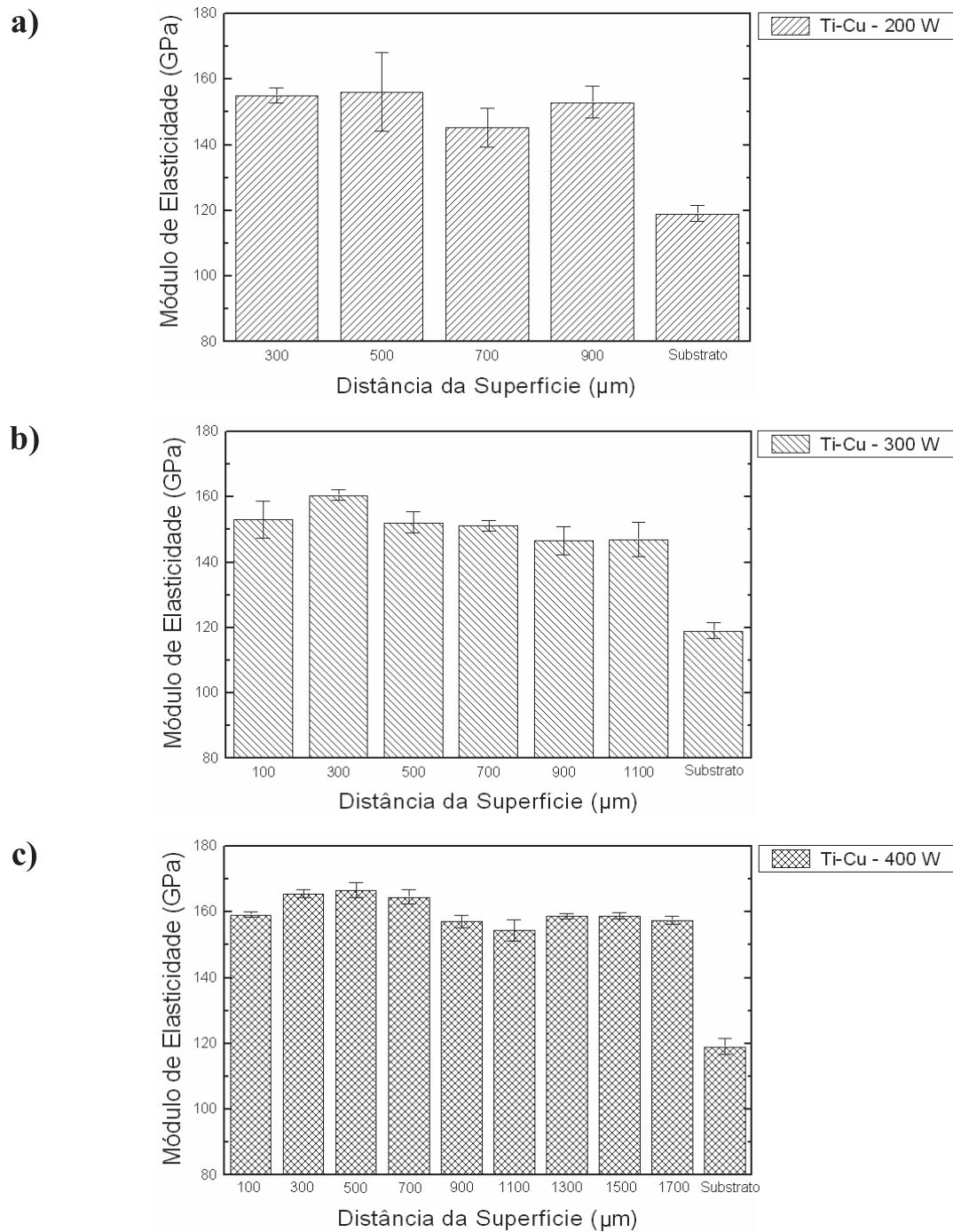


Figura 4.24 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

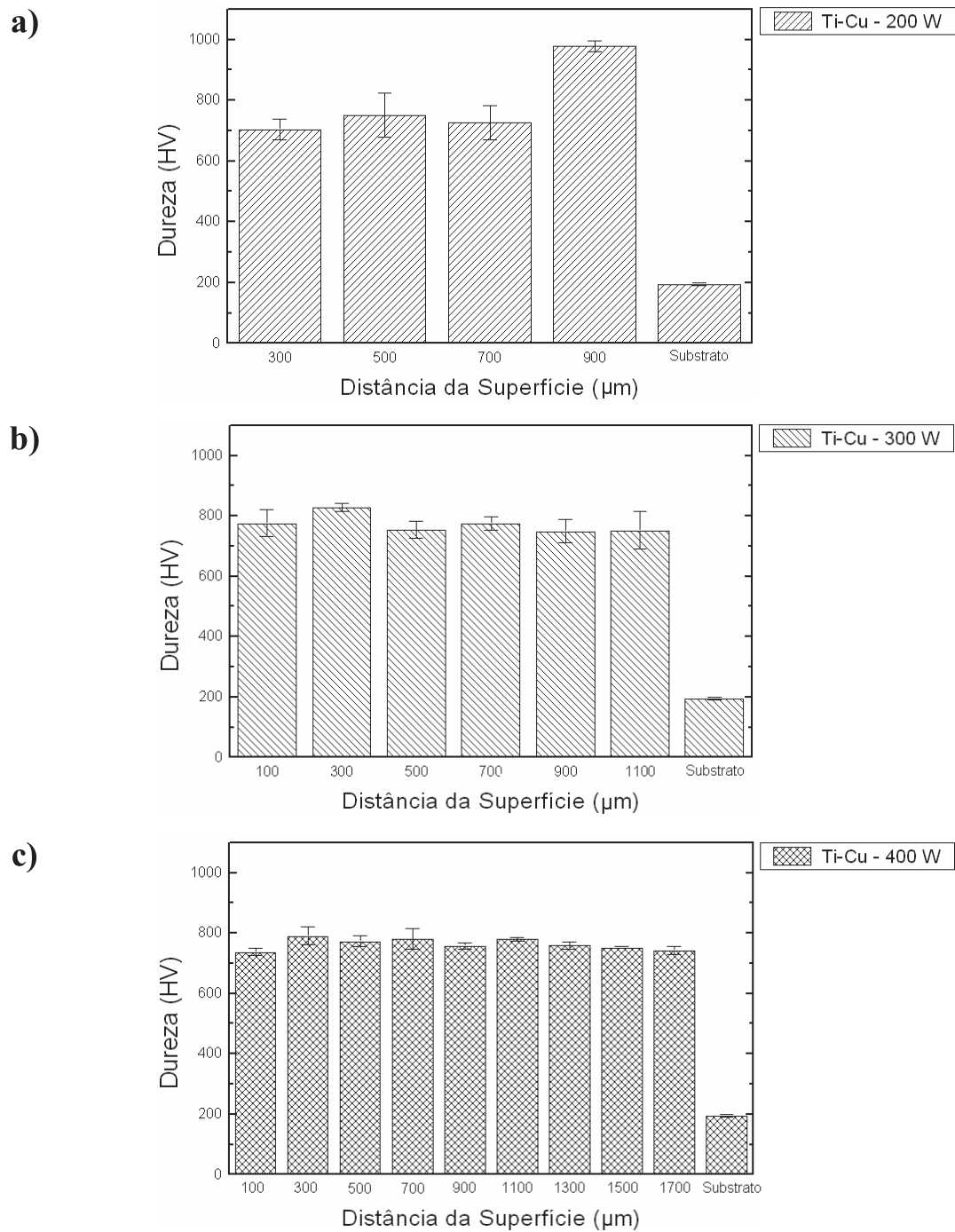


Figura 4.25 – Dureza das amostras processadas com pó de cobre e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

4.3.2 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de nióbio.

As medidas de módulo de elasticidade obtidas por nanoindentação instrumentada são encontradas na Figura 4.26. Os resultados são comparativos ao módulo do substrato que é de aproximadamente 120 GPa. Conforme pode ser observado, para a potência de 200 W (Figura 4.26-a), todas as médias dos módulos são inferiores ao do material de base. Isso é devido à estabilização de grande volume de fase β , que possui módulo de elasticidade de aproximadamente 82 GPa (CRESPO, 2008). Observa-se ainda que o módulo na região mais próxima da superfície (100 μm de distância) é o menor. Isto está relacionado à maior quantidade de Nb em liga nesta área. Hon e coautores (2003) reportaram decréscimo no módulo de Young como resposta ao aumento da quantidade de Nb. Observa-se nas Figuras 4.26-b e 4.26-c que, para as potências de laser de 300 e 400 W, o módulo de elasticidade encontrado em todas as áreas analisadas é pouco superior ao módulo do substrato. Isso deve-se à predominância de fase α' observada por microscopia e aos efeitos da adição de elementos substitucionais e intersticiais no metal. A fase α' possui módulo de Young de aproximadamente 117 GPa, próximo ao da fase α que é de aproximadamente 114 GPa (CRESPO, 2008).

A dureza da superfície tratada com 200 W de potência de laser (Figura 4.27-a) é aumentada pelas agulhas de α'' dispersas na matriz de fase β . Deve ser considerado também o possível endurecimento causado por solução sólida causado pelo oxigênio, uma vez que as peças não foram processadas em vácuo. A diminuição da quantidade de Nb em liga leva ao início da transição α''/α' . Observa-se que o surgimento da fase α' é acompanhado por um aumento de dureza na superfície modificada com 300 W (Figura 4.27-b). Nota-se que com o aumento da quantidade de fase α' e a consequente diminuição da quantidade de fase α'' na peça processada com 400 W, ocorre um sensível aumento de dureza (Figura 4.27-c). Lee e coautores (2002) estabeleceram uma relação entre as microdurezas de fases encontradas em ligas Ti-Nb com composição variando entre 5 e 35% de Nb em peso: $\omega > \alpha' > \alpha'' > \beta > \alpha$. Os resultados encontrados neste trabalho são coerentes com a relação descrita por Lee e coautores.

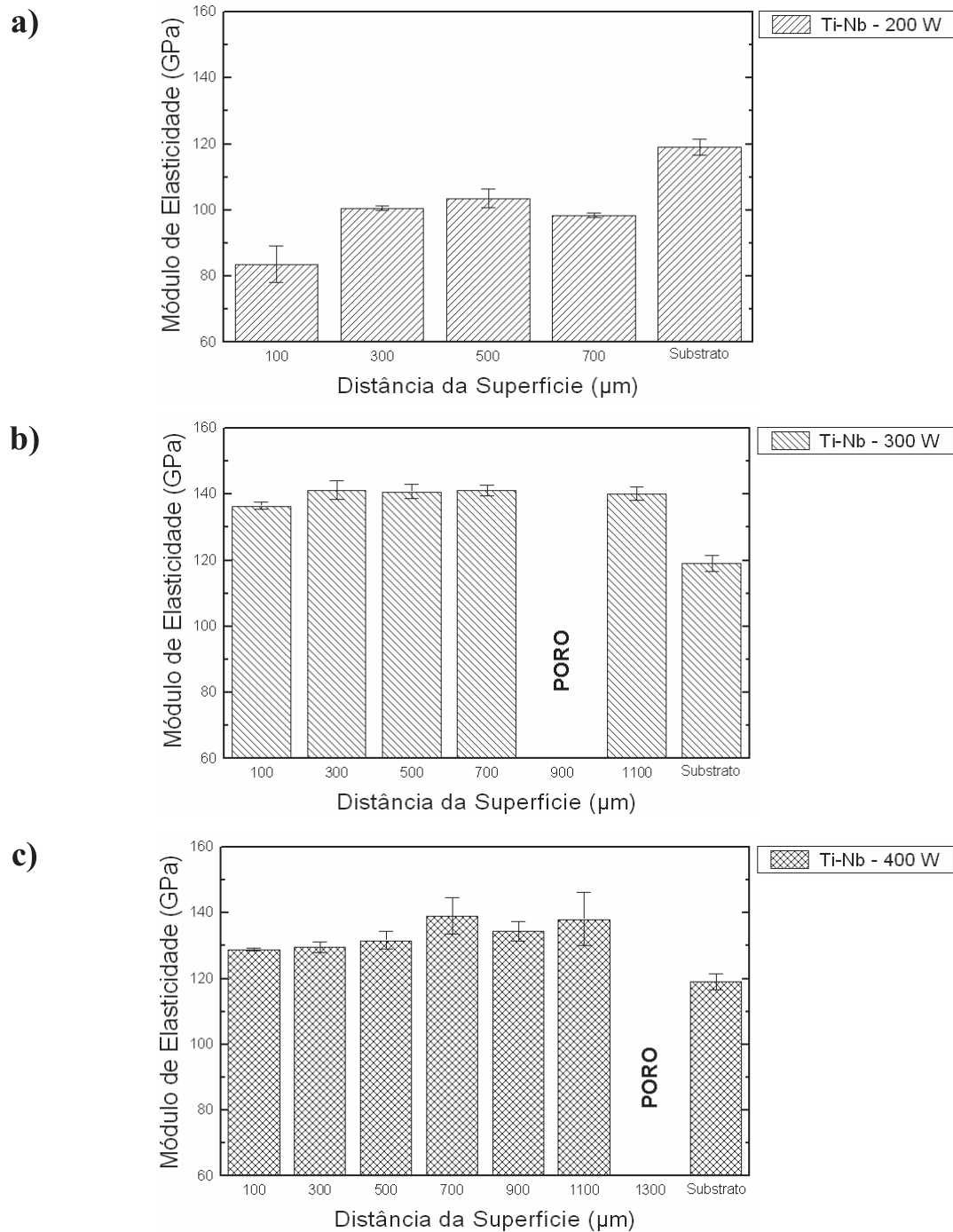


Figura 4.26 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

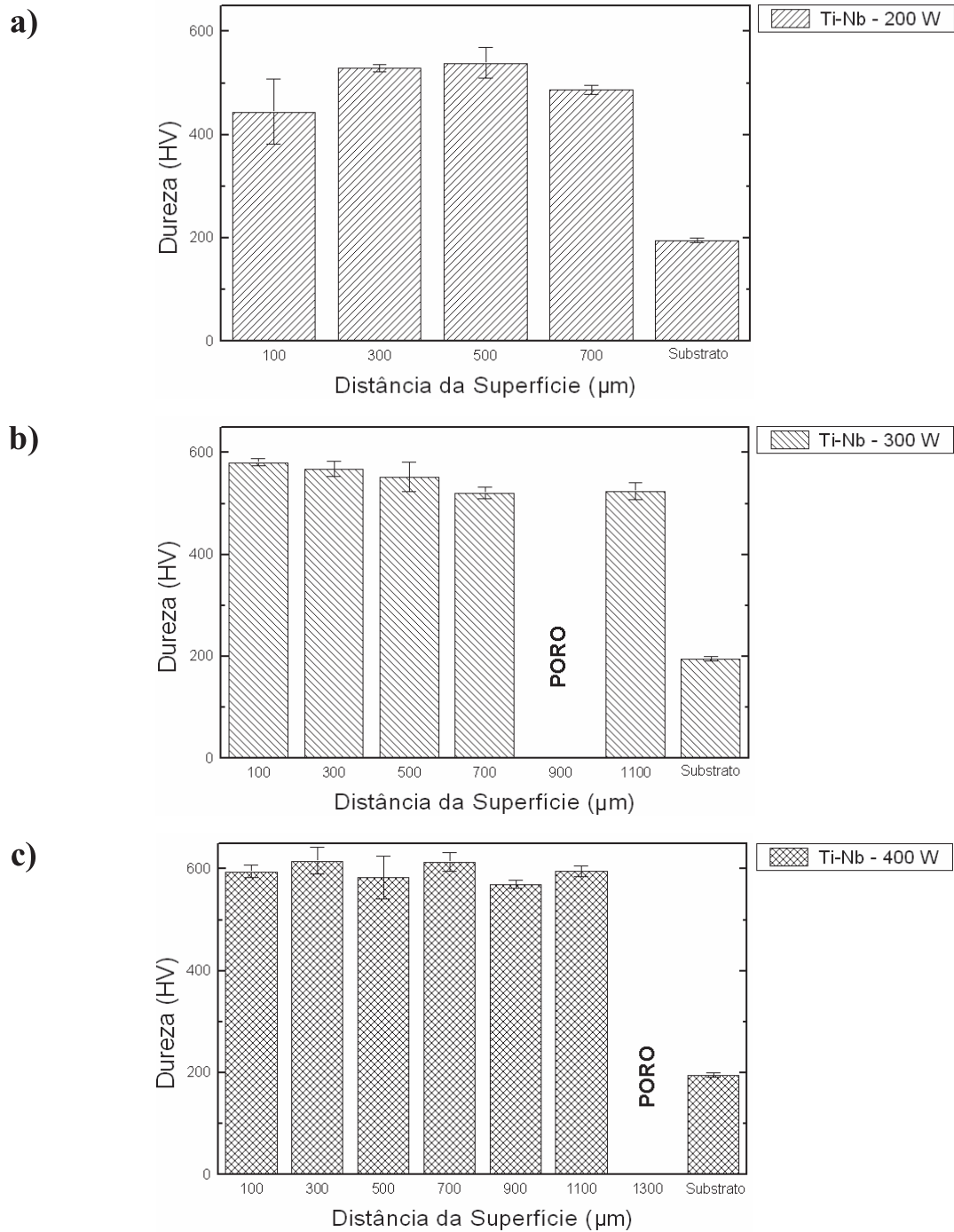


Figura 4.27 – Dureza das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

4.3.3 Propriedades mecânicas das regiões modificadas na superfície por laser com adição de pó de alumínio.

Os módulos de elasticidade e as durezas das regiões modificadas com pó de alumínio e potências de laser de 200, 300 e 400 W são mostrados nas Figuras 4.28 e 4.29, respectivamente. Assim como nas amostras submetidas à refusão superficial e nas de formação de ligas Ti-Cu, são observados pequenos aumentos de módulo de elasticidade acompanhados de aumentos de dureza para todas as condições de processamento. Segundo Leyens e Peters (2003) alto módulo de elasticidade é uma característica de ligas Ti-Al. Guo e coautores (2007) observaram durezas de até 700 HV nas ligas Ti-Al obtidas na superfície por *laser cladding*. Tais resultados foram atribuídos não apenas à formação da solução sólida Ti-Al, mas também à formação do intermetálico Ti_3Al . No entanto, como neste trabalho não foi observada a formação do intermetálico Ti_3Al , acredita-se que os resultados obtidos sejam explicados principalmente pela formação das ligas Ti-Al (solução sólida substitucional) e contaminação por oxigênio (solução sólida intersticial).

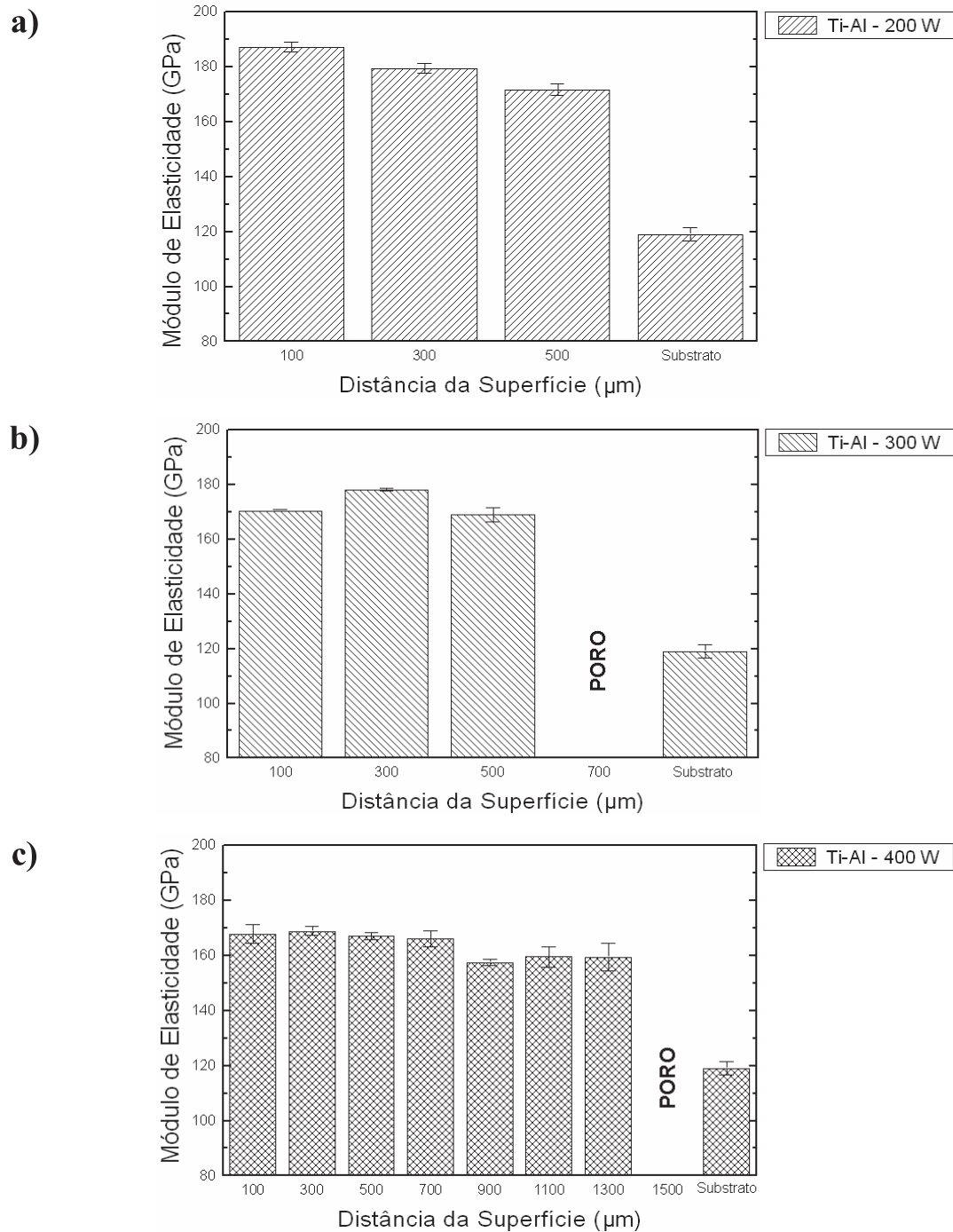


Figura 4.28 – Módulo de elasticidade das amostras processadas com pó de alumínio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

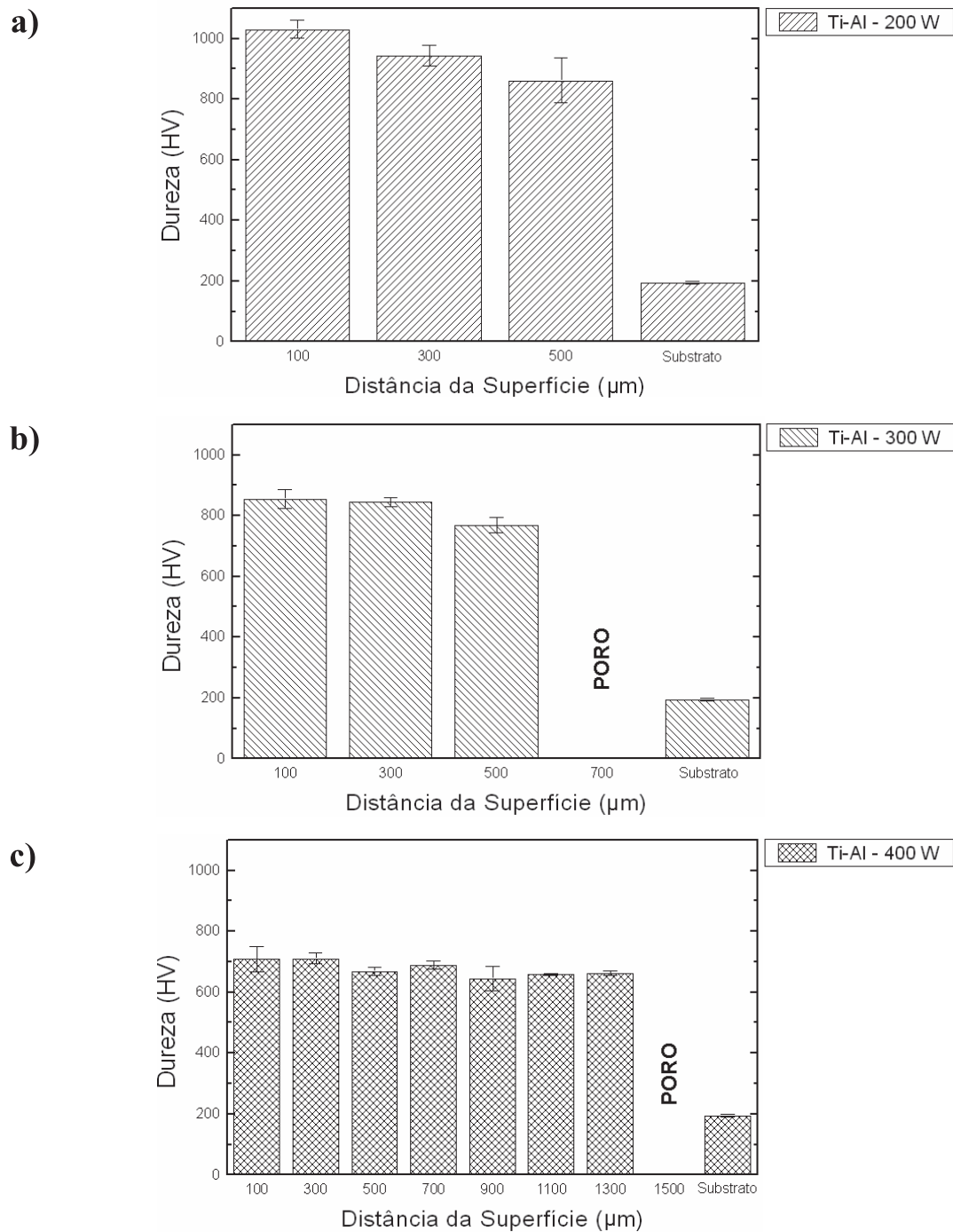


Figura 4.29 – Dureza das amostras processadas com pó de nióbio e 200 (a), 300 (b) e 400 W (c) de potência de laser.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os resultados obtidos com o estudo do processo de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós aqui apresentado permitem fazer as seguintes conclusões:

- a. As regiões submetidas à refusão superficial apresentaram crescimento de grãos, comparativamente ao tamanho dos grãos do substrato, para todas as condições de processamento;
- b. Todas as seções transversais dos cordões obtidos, tanto na refusão superficial como na formação de ligas na superfície, apresentaram aumento de largura, profundidade e área com o aumento da potência de laser utilizada;
- c. O teor de elemento de liga introduzido na superfície depende diretamente da potência de laser utilizada. Na maioria das condições analisadas, maiores potências de laser implicaram em ligas com menores teores de soluto, devido à fusão de poças mais volumosas e maior diluição do elemento na liga formada;
- d. A refusão superficial e a formação de ligas na superfície por laser com adição de pós mostraram-se técnicas eficientes para o aumento da dureza superficial do titânio, uma vez que todas as regiões de refusão ou formação de ligas apresentaram durezas muito superiores à do substrato. No entanto, apenas a técnica de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós permite a manipulação do módulo de elasticidade da liga formada;
- e. A potência de laser de 200 W permite a obtenção de cordões com formato mais próximo ao do formato semicircular, considerado ideal para tratamentos superficiais, o que deverá facilitar a futura obtenção de revestimentos contínuos na superfície pela sobreposição de cordões;

- f. A contaminação por oxigênio influenciou de forma considerável as microestruturas e as propriedades mecânicas observadas tanto nas regiões de refusão quanto nas regiões de formação de liga;
- g. A reatividade do titânio a altas temperaturas aliada à contaminação por oxigênio levou à formação de óxido TiO_2 em todas as amostras;
- h. Nas amostras processadas com pó de cobre e pó de alumínio a contaminação por oxigênio aumentou consideravelmente a estabilidade da fase α , que em alguns casos, proporcionou a alteração da solidificação primária de β para α ;
- i. Para todas as potências de laser utilizadas, as microestruturas das ligas Ti-Cu formadas apresentaram três fases: fase α primária, resultante direta da solidificação, fase martensítica hexagonal α' e intermetálico Ti_2Cu . Com o aumento da potência de laser e consequente diminuição da quantidade de cobre em liga foram observados menores volumes das fases α primária e do intermetálico Ti_2Cu , com predominância da fase α' , devido ao aumento da temperatura de início de transformação martensítica M_i causado pelas menores quantidades de Cu em liga;
- j. Embora o cobre seja um elemento de liga classificado como β -estabilizador, este não foi capaz proporcionar a retenção da fase β a temperatura ambiente diante dos resfriamentos rápidos característicos do processo de formação de ligas na superfície por laser com adição de pós;
- k. Os cordões de formação de ligas Ti-Al apresentaram microestruturas compostas por fase α . Enquanto a amostra processada com 200 W de potência de laser apresentou dendritas de fase α primária e refino de grão, os cordões processados com 300 e 400 W apresentaram fases α primária e α resultante da transformação alotrópica $\beta \rightarrow \alpha$. Foi observado o decréscimo da quantidade de α primária com o aumento da potência de laser utilizada;
- l. As ligas Ti-Cu e Ti-Al apresentaram relação direta entre dureza e módulo de elasticidade. Os aumentos dos módulos foram acompanhados por aumentos de dureza para todas as condições de processamento empregadas. Estes resultados são interessantes especialmente para aplicações odontológicas das ligas Ti-Cu nas quais são requeridas baixas deformações elásticas e resistência ao desgaste;

- m. Apenas a amostra obtida com pó de nióbio e potência de laser de 200 W apresentou diminuição de módulo de elasticidade acompanhado por aumento de dureza. A diminuição do módulo é devida à estabilização de grande quantidade de fase β à temperatura ambiente e também à formação da fase martensítica ortorrômbica α'' , proporcionada pela grande quantidade de Nb na liga formada. Ambas as fases possuem menor módulo de elasticidade que as fases α e α' . Tal resultado motiva a continuidade do estudo da formação de ligas Ti-Nb com menor módulo de elasticidade na superfície do Ti c.p., o que, segundo o conceito de isodeformação, no qual substrato e região de formação de liga devem se deformar juntos, resultará em maior vida em fadiga de componentes modificados superficialmente;
- n. As ligas Ti-Nb obtidas com potências de laser de 300 e 400 W apresentaram microestruturas compostas pelas fases martensíticas hexagonal α' e ortorrômbica α'' . Isto é devido às menores quantidades de Nb em liga e consequente aumento da temperatura de início de transformação martensítica M_i . Quanto às propriedades mecânicas, ambas as ligas apresentaram módulo e dureza superiores aos do substrato;
- o. Dentre os elementos de liga estudados neste trabalho apenas através da utilização do Nb foi possível diminuir ou aumentar o módulo de elasticidade das ligas formadas na superfície das chapas de titânio, através da manipulação dos parâmetros de processamento.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Diante dos objetivos inicialmente propostos e dos resultados obtidos neste trabalho, podem ser sugeridos como temas de pesquisas futuras:

- a. Formação de camadas contínuas de ligas na superfície por meio da sobreposição de cordões individuais;
- b. Estudo do efeito da modificação superficial sobre a vida em fadiga de amostras com ligas superficiais de menor módulo de elasticidade;
- c. Realização de tratamentos térmicos em amostras após formação de ligas na superfície por laser com adição de pós.

Referências

AKMAN, E.; DEMIR, A.; CANEL, T.; SINMAZÇELIK. Laser welding of Ti6Al4V titanium alloys. **J. Mater. Process. Technol.**, v.209, n.8, p.3705-3713, 2009.

ALMEIDA, A.; GUPTA, D.; LOABLE, C.; VILAR, R. Laser-assisted synthesis of Ti-Mo alloys for biomedical applications. **Mater. Sci. Eng., C**, v.32, n.5, p.1190-1195, 2012.

AMAYA-VAZQUEZ, M.R.; SÁNCHEZ-AMAYA, J.M.; BOUKHA, Z.; BOTANA, F.J. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of remelted TiG2 and Ti6Al4V by a high power diode laser. **Corros. Sci.**, v.56, p.36-48, 2012.

AMIGO, V.; CANDEL, J.J.; PEREZ, I.; SAMPEDRO, J. Caraterizacion microestructural de recubrimientos por laser de Ti6Al4V sobre Ti puro. In: VI Taller Nacional de Procesado de Materiales con Laser, 2010, Valência. **Actas del VI Taller Nacional de Procesado de Materiales con Laser**, 2010. p.13–20.

ANDRADE, Protásio Nery. **Caracterização Microestrutural e Mecânica de Ligas Ti-Cu para Aplicações Odontológicas**. 2006. 100p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

ASM. **Metals Handbook**. 10ed. Metals Handbook, v.02, 1990, 3470p.

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

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

BANERJEE, S.; MUKHOPADHYAY, P. **Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys**. Boston: Elsevier Science, 2007. 840p.

BATENI, M.R.; ASHRAFIZADEH, F.; SZPUNAR, J.A.; DREW, R.A.L. Improving the tribological behavior of cooper through novel Ti-Cu intermetallic coatings. **Wear**, v.253, n.5-6, p.626-639, 2002.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**. United States of America: John Wiley & Sons, 2007.

CARDOSO, F.F.; CREMASCO, A.; CONTIERI, R.J.; LOPES, E.S.N.; AFONSO, C.R.M.; CARAM, R. Hexagonal martensite decomposition and phase precipitation in Ti-Cu alloys. **Mater. Des.**, v.32, n.8-9 , p.4608-4613, 2011.

COOLINGS, E.W. **The physical metallurgy of titanium alloys**. In: H.L. Gegel (Ed.), ASM Series in Metal Processing, Edward Arnold Publications, Cleveland, Metals Park, OH, 1984.

CREMASCO, A.; MESSIAS, A.D.; ESPOSITO, A.R.; DUEK, E.A.R.; CARAM, R. Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys. **Mater. Sci. Eng., C**, v.31, n.5, p.833-839, 2011.

CRESPO, A.; DEUS, A.; VILAR, R. Modeling of phase transformations and internal stresses in laser powder deposition, **Proc. of SPIE**, v.7131, p.713120-1-713120-10, 2009.

CUI, C.; HU, B.; ZHAO, L.; LIU, S. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development. **Mater. Des.**, v.32, n.3, p.1684-1691, 2011.

DAHOTRE, N.B.; HARIMKAR, S.P. **Laser Fabrication and Machining of Materials**. Berlin Heidelberg: Springer, 2008.

DAVIS, R.; FLOWER, H.M.; WEST, D.R.F. Martensitic transformations in Ti-Mo alloys. **Journal of Materials Science**, v.14, p.712-722, 1979.

DEMTRÖDER, W. **Atoms, Molecules and Photons – An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. 589p.

DING, H.; NIE, G.; CHEN, R.; GUO, J.; FU, H. Directional solidification of TiAl-W-Si alloy by electromagnetic confinement of melt in cold crucible. **Intermetallics**, v.31, p.264-273, 2012.

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

DOBROMYSLOV, A.V.; ELKIN, V.A. The orthorhombic α'' -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V-VIII groups. **Mater. Sci. Eng., A**, v.438-440, p.324-326, 2006.

DRAPER, C.W.; EWING, C.A. Laser surface alloying – a bibliography. **Journal of Materials Science**, v.19, n.12, p.3815-3825, 1984.

GEETHA, M.; SINGH, A.K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. **Prog. Mater. Sci.**, v.54, n.3, p.397-425, 2009.

GERDES, C.; KARIMI, A.; BIELER, H.W. Water droplet erosion and microstructure of laser-nitrided Ti-6Al-4V. **Wear**, v.186-187, p.368-374, 1995.

GORYNIN, I.V. Titanium alloys for marine application. **Mater. Sci. Eng., A**, v.263, n.2, p.112-116, 1999.

GROSS, A.J.; Herrmann, T.R.W. History of lasers. **World J Urol**, v.25, n.3, p. 217-220, 2007.

GUO, B.; ZHOU, J.; ZHANG, S.; ZHOU, H.; PU, Y.; CHEN, J. Phase composition and tribological properties of Ti-Al coatings produced on pure Ti by laser cladding. **Appl. Surf. Sci.**, v. 253, n.24, p.9301-9310, 2007.

HANAWA, T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. **Mater. Sci. Eng., A**, v.267, n.2, p.260-266, 1999.

HE, G.; ECKERT, J.; DAI, Q.L.; SUI, M.L.; LÖSER, W.; HAGIWARA, M.; MA, E. Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications. **Biomaterials**, v.24, n.28, p.5115-5120, 2003.

HENRIQUES, V. A. R. **Titânio e suas ligas**. São Paulo: ABM, 2008. 1 CD-ROM.

HO, W.F.; JU, C.P.; CHERN LIN, J.H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys. **Biomaterials**, v.20, n.22, p.2115-2122, 1999.

HON, Y-H.; WANG, J-Y.; PAN, Y-N. Composition/phase structure and properties of titanium niobium alloys. **Mater. Trans.**, v.44, n.11, p.2384-2390, 2003.

HUANG, J.L.; WARNKEN, N.; GEBELIN, J-C.; STRANGWOOD, M. ; REED, R.C. On the mechanism of porosity formation during welding of titanium alloys. **Acta Mater.**, v.60, n.6-7, p.3215-3225, 2012.

JIANING, L.; CHEN, C.; LIN, Z.; SQUARTINI, T. Phase constituents and microstructure of laser cladding Al₂O₃/Ti₃Al reinforced ceramic layer on titanium alloy. **J. Alloys Compd.**, v.509, n.14, p.4882-4886, 2011.

JIANING, L.; CHUANZHONG, C.; QINGSHAN, H. Influence of Cu on microstructure and wear resistance of TiC/TiB/TiN reinforced composite coating fabricated by laser cladding. **Mater. Chem. Phys.**, v.133, n.2-3 , p.741-745, 2012.

KIKUCHI, M.; TAKADA, Y.; KIYOSUE, S.; YODA, M.; WOLDU, M.; CAI, Z.; OKUNO, O.; OKABE, T. Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. **Dent. Mater.**, v.19, n.3, p.174-181, 2003.

KIKUCHI, M.; TAKAHASHI, M.; OKUNO, O. Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag and Ti-Cu alloys. . **Dent. Mater.**, v.22, n.7, p.641-646, 2006.

KOIKE, M.; ITOH, M.; OKUNO, O.; KIMURA, K.; TAKEDA, O.; OKABE, T.H.; OKABE, T. Evaluation of Ti-Cr-Cu alloys for dental applications. **J. Mater. Eng. Perform.**, v.14, n.6, p.778-783, 2005.

LANGLADE, C.; VANNES, A.B.; KRAFFT, J.M.; MARTIN, J.R. Surface modification and tribological behaviour of titanium and titanium alloys after YAG-laser treatments. **Surf. Coat. Technol.**, v.100-101, p.383-387, 1998.

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

LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium. **Acta Biomaterialia**, v.5, n.7, p.2810-2819, 2009.

LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and titanium alloys: Fundamentals and Applications**. Köln: Wiley-VCH, 2003. 379p.

LI, Y.; WONG, C.; XIONG, J.; HODGSON, P.; WEN, C. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. **Journal of Dental Research**, v.89, n.5, p.493-497, 2010.

LI, X.; XIE, J.; ZHOU, Y. Effects of oxygen contamination in the argon shielding gas in laser welding of commercially pure titanium thin sheet. **Journal of Materials Science**, v.40, n.13, p. 3437-3443, 2005.

LIU, X.; CHU, P.K.; DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Mater. Sci. Eng., R**, 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, n.18, p. 1621-1639, 1998.

LUCCA, D.A.; HERRMANN, K.; KLOPFSTEIN, M.J. Nanoindentation: Measuring methods and applications. **CIRP Annals – Manufacturing Technology**, v.59, n.2, p.803-819, 2010.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J.C. **Titanium**. Germany: Springer – Verlag, 2010. 378p.

MAAWAD, E.; SANO, Y.; WAGNER, L.; BROKMEIER, H.-G.; GENZEL, Ch. Investigation of laser shock peening effects on residual stress state and fatigue performance of titanium alloys. **Mater. Sci. Eng., A**, v.536, p.82-91, 2012.

MAJUMDAR, J.D.; WEISHEIT, A.; MORDIKE, B.L.; MANNA, I. Laser surface alloying of Ti with Si, Al and Si-Al for an improved oxidation resistance. **Mater. Sci. Eng., A**, v.266, n.1-2, p.123-134, 1999.

MAJUMDAR, J.D.; MORDIKE, B.L.; MANNA, I. Friction and wear behavior of Ti following laser surface alloying with Si, Al and Si-Al. **Wear**, v.242, n.1-2, p.18-27, 2000.

MAJUMDAR, P.; SINGH, S.B.; CHAKRABORTY, M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study. **Mater. Sci. Eng., A**, v.489, n.1-2, p.419-425, 2008.

MANTANI, Y.; TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti-Nb alloys. **Mater. Sci. Eng., A**, v.438-440, p.315-319, 2006.

MEI, P.R.; SILVA, A.L.V.C. **Aços e ligas especiais**. São Paulo: Editora Blucher, 2010. 646p.

MICHÉL, Milton Domingos. **Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes finos de carbono amorfo hidrogenado**. 2005. 137p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MOFFAT, D.L.; KATTNER, U.R. The stable and metastable Ti-Nb phase diagrams. **Metall. Trans. A**, v.19, n.10, p.2389-2397, 1988.

MOLIAN, P.A. Surface Alloying Using Lasers. In: **Surface modification technologies: an engineer's guide**. New York: Marcel Dekker, 1989. cap.6, p.421-492.

MURRAY, J.L. The Cu–Ti (Copper-Titanium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v.4, n.1, p.81-95, 1983.

NIINOMI, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. **Mater. Sci. Eng., A**, v.243, n.1-2, p.231-236, 1998.

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

NIINOMI, M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v.4, p.445-454, 2003.

NIINOMI, M. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. **J. Mech. Behav. Biomed.**, v.1, n.1, p.30-42, 2008.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements in methodology. **J. Mater. Res.**, v.19, n.1, p.3-20, 2004.

OSÓRIO, W.R.; CREMASCO, A.; ANDRADE, P.N.; GARCIA, A.; CARAM, R. Electrochemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications. **Electrochim. Acta**, v.55, n.3, p.759-770, 2010.

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 Mater.**, v.54, n.7, p.1305-1310, 2006.

PINO, A. P.; SERRA, P.; MORENZA, J.L. Oxidation of titanium trough Nd:YAG laser irradiation. **Appl. Surf. Sci.**, v.197-198, p.887-890, 2002.

POONDLA, N.; SRIVATSAN, T.S.; PATNAIK, A.; PETRAROLI, M. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V. **J. Alloys Compd.**, v.486, n.1-2, p.162-167, 2009.

QAZI, J.I.; MARQUARDT, B.; RACK, H.J. High-strength metastable beta-titanium alloys for biomedical applications. **JOM**, v.56, n.11, p.49-51, 2004.

RACK, H.J.; QAZI, J.I. Titanium alloys for biomedical applications. **Mater. Sci. Eng., C**, v.26, n.8, p.1269-1277, 2006.

RAULIN, C.; KARSAI, S. **Laser and IPL Technology in Dermatology and Aesthetic Medicine**. Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 419p.

SANO, Y.; AKITA, K.; MASAKI, K.; OCHI, Y.; ALTENBERGER, I.; SCHOLTES, B. Laser peening without coating as a surface enhancement technology. **Journal of Laser Micro Nanoengineering**, v.1, n.3, p.161-166, 2006.

SANTOS, R.G. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas: Editora da Unicamp, 2006. 429p.

SCHAUERTE, O. Titanium in Automotive Production. **Adv. Eng. Mater. – Reviews**, v.5, n.6, p.411-418, 2003.

SCHUH, C.A. Nanoindentation studies of materials. **Materials Today**, v.9, n.5, p.32-40, 2006.

SCHUTZ, R.W.; WATKINS, H.B. Recent developments in titanium alloy application in the energy industry. **Mater. Sci. Eng., A**, v.243, n.1-2, p.305-315, 1998.

SELAMAT, M.S.; WATSON, L.M.; BAKER, T.N. XRD and XPS studies on surface MMC layer of SiC reinforced Ti-6Al-4V alloy. **J. Mater. Process. Technol.**, v.142, n.3, p.725-737, 2003.

SHA, C.K.; LIN, J.C.; TSAI, H.L. The impact characteristics of Ti-6Al-4V plates hardfacing by laser alloying NiAl+ZrO₂ powder. **J. Mater. Process. Technol.**, v.140, n.1-3, p.197-202, 2003.

SILVA, J.J.S. **Apostila de Processos de Fabricação III** – Fundição. Rio de Janeiro: 2009. 49p.

SOUZA, Gelson Biscaia. **Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de Titânio modificadas para aplicação médica**. 2010. 229p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOUZA, S.A.; AFONSO, C.R.M.; FERRANDINI, P.L.; COELHO, A.A.; CARAM, R. Effect of cooling rate on Ti-Cu eutectoid alloy microstructure. **Mater. Sci. Eng., C**, v.29, n.3, p.1023-1028, 2009.

STEEN, W.M.; MAZUMDER, J. **Laser material processing**. London: Springer-Verlag, 2010. 558p.

SUN, R.L.; MAO, J.F.; YANG, D.Z. Microstructural characterization of NiCr₁BSiC laser clad layer on titanium alloy substrate. **Surf. Coat. Technol.**, v.150, n.2-3, p.199-204, 2002.

SUN, Z.; ANNERGREN, I.; PAN, D.; MAI, T.A. Effect of laser surface remelting on the corrosion behavior of commercially pure titanium sheet. **Mater. Sci. Eng., A**, v.345, n.1-2, p.293-300, 2003.

SVELTO, O. **Principles of Lasers**. New York: Springer Science + Business Media, LLC, 2010. 620p.

TAKADA, Y.; OKUNO, O. Corrosion characteristics of alpha-Ti and Ti₂Cu composing Ti-Cu alloys. **Dent. Mater.**, v.24, n.4, p.610-616, 2005.

TANG, X.; AHMED, T.; RACK, H.J. Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys. **Journal of Materials Science**, v.35, n.7, p.1805-1811, 2000.

THYAGARAJAN, K.; GHATAK, A. **Lasers – Fundamentals and Applications**. Boston: Springer Science + Business Media, LLC, 2010. 650p.

TIAN, Y.S.; CHEN, C.Z.; LI, S.T.; HUO, Q.H. Research progress on laser surface modification of titanium alloys. **Appl. Surf. Sci.**, v.242, n.1-2, p.177-184, 2005.

VASKEVICIUS, M. **Descobrimos os tratamentos superficiais: PVD – CVD – implantação iônica – coil coating**. Campinas: Editora Komedi, 2005. 172p.

VILAR, R. Laser cladding. **Journal of Laser Applications**. v.11, n.2, p.64-79, 1999.

WANG, W.; WANG, M.; JIE, Z.; SUN, F.; HUANG, D. Research on the microstructure and wear resistance of titanium alloy structural members repaired by laser cladding. **Optical and Lasers in Engineering**, v.46, n.11, p.810-816, 2008.

WEISS, I.; SEMIATIN, S.L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys – an overview, **Mater. Sci. Eng., A**, v.243, n.1-2, p.46-65, 1998.

WILLIAMS, J.C.; STARKE, E.A. Progress in structural materials for aerospace systems. **Acta Mater.**, v.51, n.19, p.5775-5799, 2003.

WONG, P.K.; KWOK, C.T.; MAN, H.C.; CHENG, F.T. Corrosion behavior of laser-alloyed copper with titanium fabricated by high power diode laser. **Corros. Sci.**, v.57, p.228-240, 2012.

YAO, X.; SUN, Q.Y.; XIAO, L.; SUN, J. Effect of Ti₂Cu precipitates on mechanical behavior of Ti-2.5Cu alloy subjected to different heat treatments. **J. Alloys Compd.**, v.484, n.1-2, p.196-202, 2009.

ZHANG, J.B.; FAN, D.; SUN, Y.N.; ZHENG, Y.F. Microstructure and Hardness of the Laser Surface Treated Titanium. **Key Eng. Mater.**, v.353-358, p.1745-1748, 2007.

ZHOU, Y.-L.; LUO, D.-M. Microstructures and mechanical properties of Ti-Mo alloys cold-rolled and heat treated. **Mater. Charact.**, v.62, n.10, p.931-937, 2011.

ZOLLINGER, J.; LAPIN, J.; DALOZ, D.; COMBEAU, H. Influence of oxygen on solidification behaviour of cast TiAl-based alloys. **Intermetallics**, v.15, n.10, p.1343-1350, 2007.