

## LASER CLADDING DE PÓS OBTIDOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA DE LIGAS NANOCRISTALINAS Ti-Nb-Fe-Sn.

A.L Vidilli<sup>1\*</sup>, C.R.M Afonso<sup>1</sup>, V.B. Amigó<sup>2</sup>, A.M. Amigó<sup>2</sup>, R. Riva<sup>3</sup>, C.S.Kiminami<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Universidade Politécnica de Valência (UPV), Valência, Espanha

<sup>3</sup> Instituto de Estudos Avançados (IEA), São Paulo, Brasil

\*e-mail dos autores: [andre.vidilli@gmail.com](mailto:andre.vidilli@gmail.com)

### RESUMO

*A síntese de novas ligas nanocristalinas à base de Ti tem sido amplamente pesquisada devido às suas boas propriedades de engenharia. Estas ligas são industrialmente importantes como materiais estruturais e funcionais. Ligas nanocristalinas de Ti mostram alta resistência mecânica (1800–2500 MPa), baixo módulo elástico (50–110 GPa) e, como esperado, boa resistência à corrosão em vários meios. O aumento na expectativa de vida torna necessário o desenvolvimento científico e tecnológico dos biomateriais, principalmente aqueles com aplicação em ortopedia. Esta pesquisa visa a produção, o processamento e a otimização de propriedades de ligas Ti-Nb-Fe-Sn para uso em implantes milimétricos (pinos, etc). As ligas metálicas utilizadas atualmente no Brasil possuem módulo de elasticidade (E) muito maior que o do osso humano (E = 10 a 30 GPa): Aço (200 GPa), Ligas Co-Cr (220 GPa), Ti-6Al-4V (110 GPa) e a busca por ligas com melhor biocompatibilidade mecânica e química se faz necessário.*

Palavras-chave: biomateriais, resistência mecânica, ligas de Ti.

### 1 – INTRODUÇÃO

As ligas de Ti são amplamente utilizadas como biomateriais, devido a elevada biocompatibilidade e resistência a corrosão desse elemento. As ligas  $\alpha$  e  $\alpha + \beta$  são as mais apropriadas para essa utilização, sendo as primeiras mais facilmente encontradas. Uma das ligas mais empregadas nesse segmento é a Ti-6Al-4V, do tipo  $\alpha + \beta$ . No entanto, essa liga não é ideal em termos de biocompatibilidade, uma vez que a liberação de íons Al e V pode causar prejuízos ao paciente [1]. Além disso, essa liga apresenta módulo de

elasticidade de 110 GPa, elevado em comparação ao osso humano (10 - 30GPa) [2]. Assim, cresce o interesse por ligas tipo  $\beta$ , que podem ser obtidas através de adição de elementos de liga considerados biocompatíveis, tais como Nb, Mo, Ta e Zr e exibem propriedades elásticas mais próximas ao osso humano [1]. O Nb é considerado um dos mais importantes elementos  $\beta$ -estabilizadores. Já o Sn é considerado um elemento neutro, ou seja, não influencia na temperatura  $\beta$ -transus [3]. A adição de Sn pode, no entanto, aumentar a resistência mecânica e a formação de ligas nanocristalinas ou amorfas, que são interessantes para implantes metálicos [4].

Ligas nanocristalinas de Ti são interessantes nesse contexto, uma vez exibem menor módulo elástico (50-110 GPa), alta resistência mecânica (1800–2500 MPa) e boa resistência a corrosão. Essas ligas podem ser produzidas por um processo de solidificação rápida de metais e pode ser alcançado através de aplicação de altas taxas de resfriamento ( $10^2$  - $10^6$  K/s) ou pela imposição de altos níveis de super-resfriamento, através de minimização ou eliminação de agentes nucleantes. Uma das técnicas de resfriamento rápido é o resfriamento em molde de cobre. No entanto, a utilização dessa técnica pode limitar o tamanho e forma da peça, uma vez que a taxa de resfriamento diminui da superfície para o centro, restringindo a formação de fases nanocristalinas [5]. Além dessa, a fusão a laser no processo de Laser Cladding garante elevada taxa de resfriamento e, conseqüentemente, possibilita a formação da fase  $\beta$ .

## 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, diversas composições do sistema Ti-Fe-Nb-Sn foram preparadas em forno a arco elétrico, e em seguida, solidificadas por solidificação rápida em molde de chapas escalonado, na “Discovery® Plasma EDG”. A caracterização foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-x (DRX) com o objetivo de identificar as fases presentes e obter informações sobre a microestrutura, formação de fases nanocristalinas e eutéticos. Além disso, ensaios mecânicos foram realizados como microdureza Vickers e determinação do módulo de elasticidade pela técnica de excitação por impulso, sendo que através dessa técnica a composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  (%at) foi selecionada para o processo de Laser Cladding, pois apresentou módulo de elasticidade de 72 GPa.

Desta forma, para a nova forma de processamento, o pó de composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  (%at) foi obtido por moagem de alta energia realizada em um moinho

planetário. Posteriormente, o pó foi depositado manualmente sobre um substrato de titânio puro (grau dois) e a chapa foi inserida na máquina a laser para obtenção de trilhas sobrepostas. Foram utilizados 4 potências (200, 400, 600 e 800 W), 2 velocidades (16,6; 33,3 mm/s) e a distância focal de 8 milímetros.

A caracterização dos recobrimentos se deu por difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD) para analisar as características microestruturais. Além disso, através de técnica de nanoindentação determinou-se a dureza e o módulo de elasticidade dos recobrimentos.

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela I – Parâmetros utilizados no tratamento superficial através de Laser Cladding com Laser de Fibra de Yb (itérbio) de Alta Energia com pó *Ti (99,9%), Fe-Nb atomizado e Sn ~ 250 µm (Liga Sn-Cu pulsed atomization)* entre 106 e 180 µm da liga nanocristalina  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  (%at) gerada por Moagem de Alta Energia (MAE) sobre substrato de Ti CP de 2 mm (1/4”) de espessura.

<b>Individuais</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>v (mm/s)</b>	<b>Largura/ Sobreposição Trilha (mm)</b>	<b>Dist. Focal (mm)</b>
<b>Laser Clad Am. 1</b>	800	33,3	1,44 (0,7 mm)	8
<b>Laser Clad Am. 2</b>	600	33,3	1,20 (0,6 mm)	8
<b>Laser Clad Am. 3</b>	600	16,6	1,38 (0,7 mm)	8
<b>Laser Clad Am. 4</b>	400	16,6	1,2 (0,6 mm)	8
<b>Laser Clad Am. 5</b>	200	16,6	1,0 (0,5 mm)	8

Cinco recobrimentos foram processados sendo que as potências utilizadas foram de 200, 400, 600 e 800 W, e as velocidades de varredura do laser, 16,6 e 33,3 mm/s, conforme visualizado na Tabela 1. Esses parâmetros foram determinados através de um estudo prévio realizado em trilhas individuais em que se levou em consideração o grau de diluição, porosidade, integridade da trilha e acabamento superficial.

### 3.1 Difração de Raios-X (DRX)

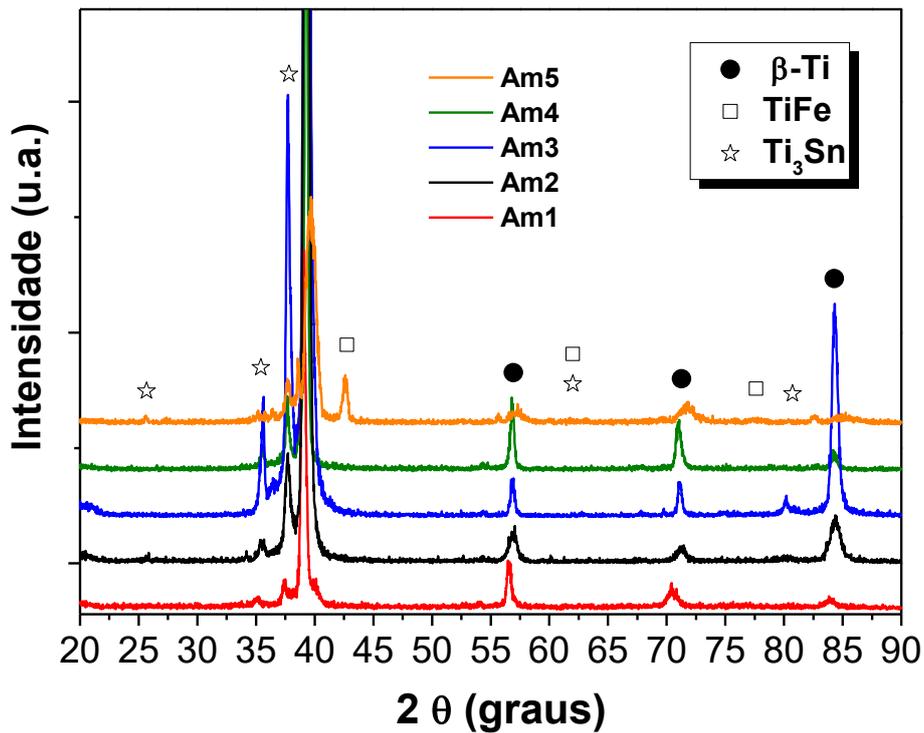


Figura 1- Difração de raios-X (DRX) dos recobrimentos de  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  (%at) processados via Laser Cladding com diferentes parâmetros.

A figura 1 representa os difratogramas dos recobrimentos de composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$ . As análises de difração de raios x foram realizadas nas regiões superficiais dos recobrimentos, pois a seção transversal não continha a área mínima requerida para a análise. Os difratogramas indicam que em todos os recobrimentos existem as fases  $\beta$ -Ti e  $Ti_3Sn$ , sendo que à amostra 3 se destaca com a maior presença deste intermetálico. Além disso, houve a formação do intermetálico TiFe somente na amostra 5.

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 2 corresponde ao recobrimento processado via laser com potência de 800 W e velocidade de 33,3 mm/s. Através de Microscopia Eletrônica de Varredura observou uma estrutura dendrítica extremamente refinada. Além disso, há uma heterogeneidade de composição, sendo possível visualizar as linhas de fluxo.

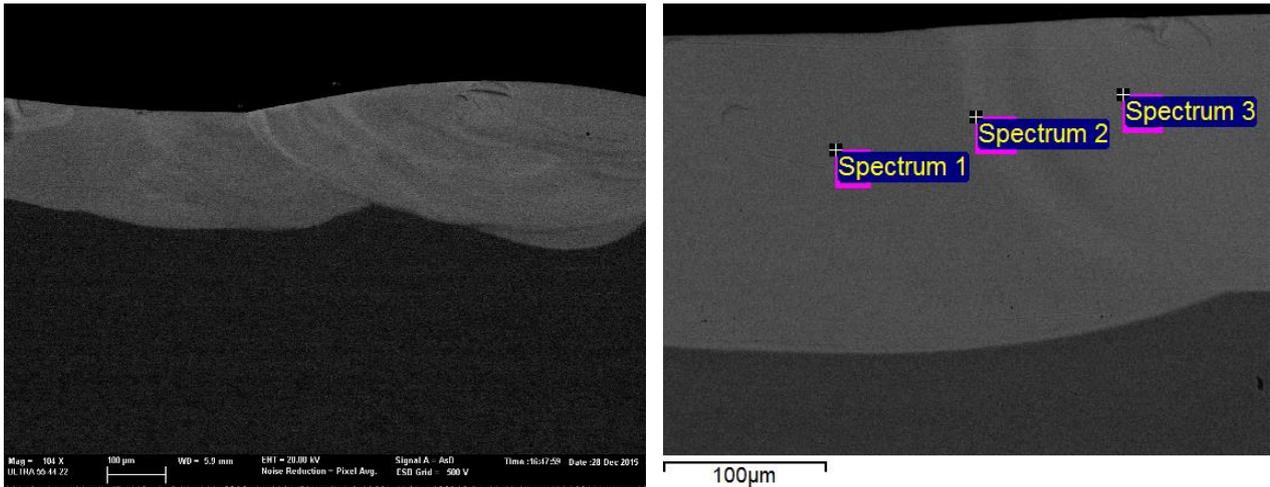


Figura 2- Imagens de MEV da amostra 1- recobrimento processado a 800 W e 33,3 mm/s.

Através de uma análise de EDS conclui-se que as regiões mais claras correspondem a linhas de fluxo resultantes do processamento, sendo essas regiões mais ricas em estanho.

Tabela 2 – Composição química de diferentes regiões selecionadas no recobrimento processado com potência de 800W e velocidade de 33,3 mm/s.

Elemento	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	% Peso	% Atômico	% Peso	% Atômico	% Peso	% Atômico
Ti K	82.43	89.79	79.96	88.94	79.91	88.99
Fe K	3.93	3.67	3.31	3.15	3.08	2.94
Nb L	4.42	2.48	3.18	1.83	3.37	1.94
Sn L	9.22	4.05	13.55	6.08	13.64	6.13

A primeira região selecionada (Spectrum 1) possui coloração mais escura que as demais devido ao fato de ter alta concentração de titânio (menor número atômico). À medida que há um enriquecimento de estanho, a região passa a ter coloração mais clara devido ao maior contraste químico resultante do maior número atômico (Z) do estanho em relação ao titânio. Dessa forma, as regiões do Spectrum 2 e Spectrum 3 da figura 2 apresentam maior concentração de estanho em suas composições, sendo que existe uma redução considerável de titânio, como observado na Tabela 2.

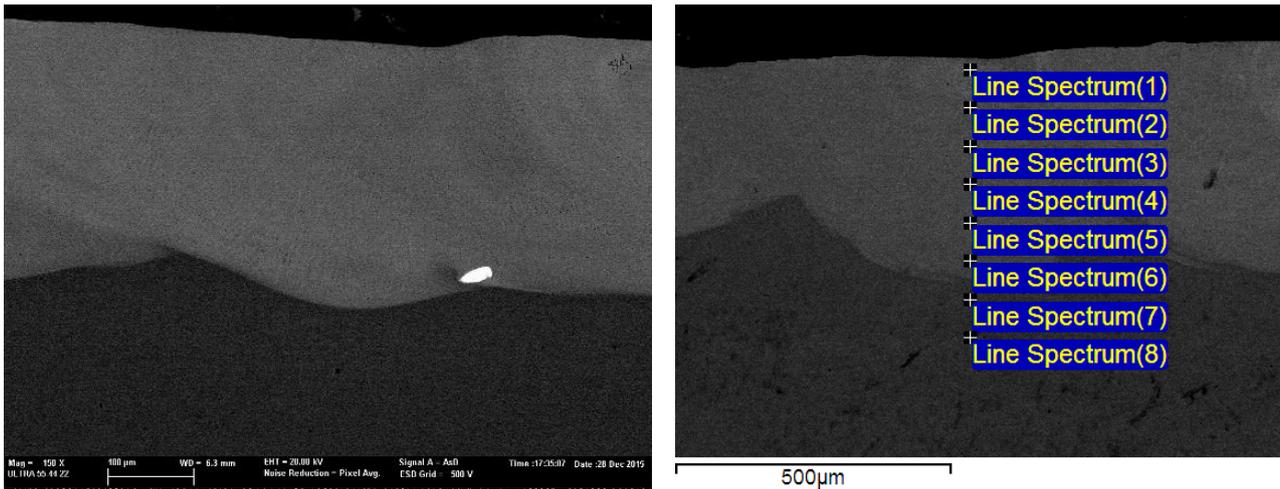


Figura 3 - Imagens de MEV do recobrimento de composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  processado a 600 W e 33,3 mm/s e linha de caracterização química através de EDS.

O recobrimento processado a 600 W e 33,3 mm/s, como o anterior, apresentou linhas de fluxo, como é observado na Figura 3. Além disso, a microestrutura é dendrítica extremamente refinada e existem regiões onde não houve a fusão completa do material, de tal forma que há partículas de nióbio dispersas no recobrimento.

O fato de apresentar partículas de nióbio não fundido é um indicativo que o processo não envolveu a energia necessária para a uniformização do material, ou seja, o processamento com potência de 600 W e velocidade 33,3 mm/s não confere a energia suficiente para a fusão completa e homogeneização do recobrimento.

Através da caracterização química pela técnica de energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) foi possível avaliar as variações composicionais da superfície do recobrimento até substrato.

Através da Figura 4 nota-se que a medida que se aproxima do substrato, existe uma pequena flutuação da concentração de nióbio e ferro, enquanto que a de estanho há uma redução significativa. Além disso, na região próxima a interface existe uma maior concentração de titânio que na superfície e isso é explicado pela diluição envolvida no processo.

As amostras 3 e 4, ou seja, 600W -16.6 mm/s e 400 W-16.6 mm/s, respectivamente, apresentaram microestruturas muito semelhantes, constituídas por dendritas finas em uma matriz de  $Ti\beta$ .

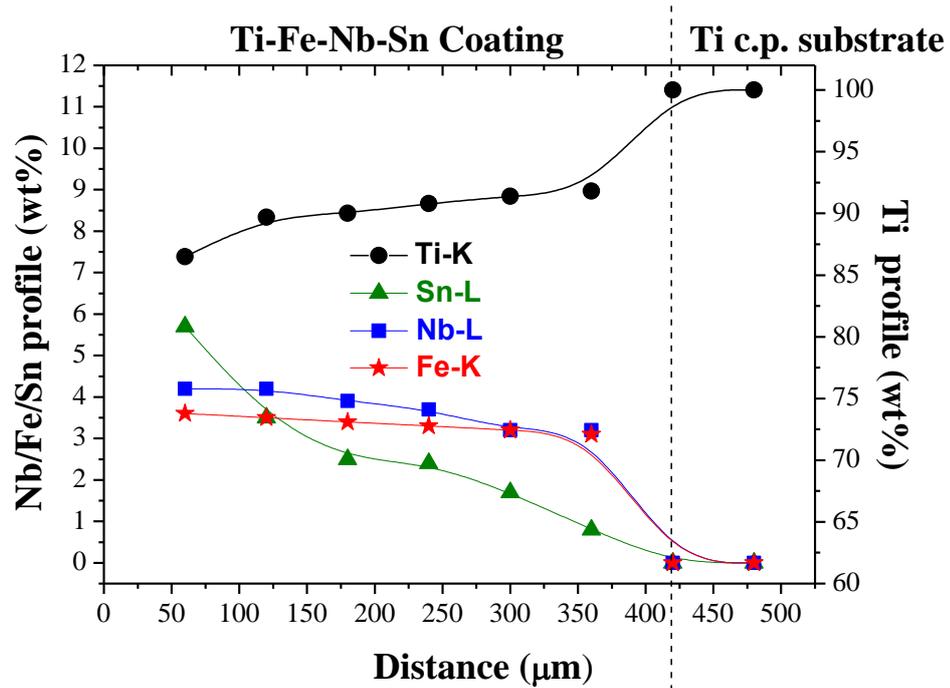


Figura 4 – Gráfico ilustrativo do perfil de EDS realizado no recobrimento processado a 600 W e 33,3 mm/s.

Já a amostra 5 (200W – 16.6mm/s) é constituída por três fases (verificado pela difração de raios-X), sendo a matriz  $Ti\beta$  e as dendritas de  $TiFe$  e  $Ti_3Sn$ . Além disso, a microestrutura é refinada, como é observado na Figura 5, e isso se dá pelo fato de que os parâmetros de processo propiciam uma elevada taxa de resfriamento, apesar de corresponder ao recobrimento com as maiores dendritas.

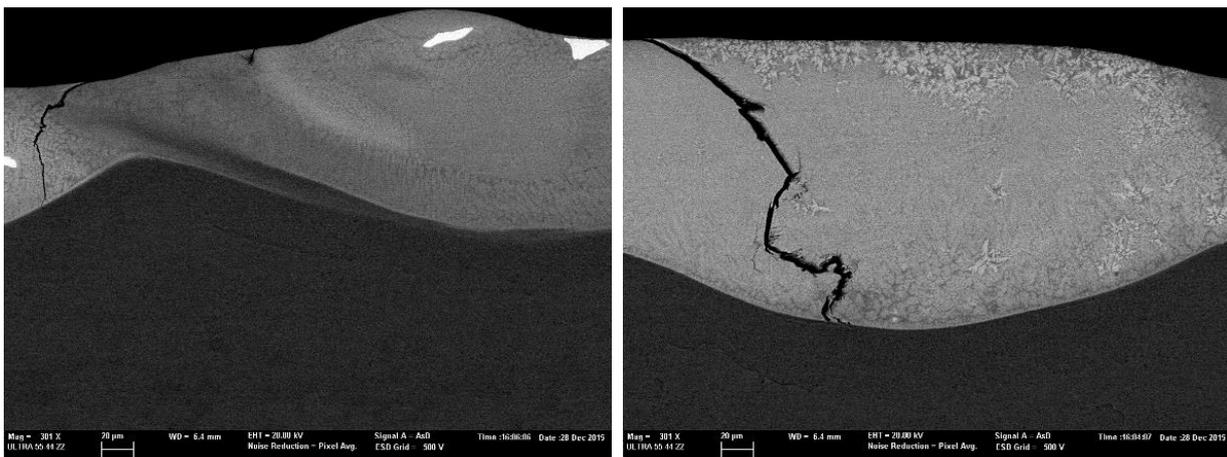


Figura 5 - Imagens de MEV do recobrimento de composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  processado a 200 W e 16.6 mm/s.

Entretanto, o revestimento apresentou trincas por toda sua extensão e partículas de nióbio não fundidas. Dessa forma, os parâmetros envolvidos não foram suficientes para a homogeneização do material e geraram uma microestrutura dura e frágil.

### 3.3 Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

Com o objetivo de entender o efeito do processamento via laser sobre o arranjo cristalográfico, a análise de EBSD foi realizada nos recobrimentos 3 e 5.

Todavia, devido à microestrutura extremamente refinada do terceiro recobrimento, a técnica de EBSD não foi capaz de identificar a fase  $Ti_3Sn$ , todavia, os grãos da matriz  $Ti\beta$  estão representados na Figura 6.

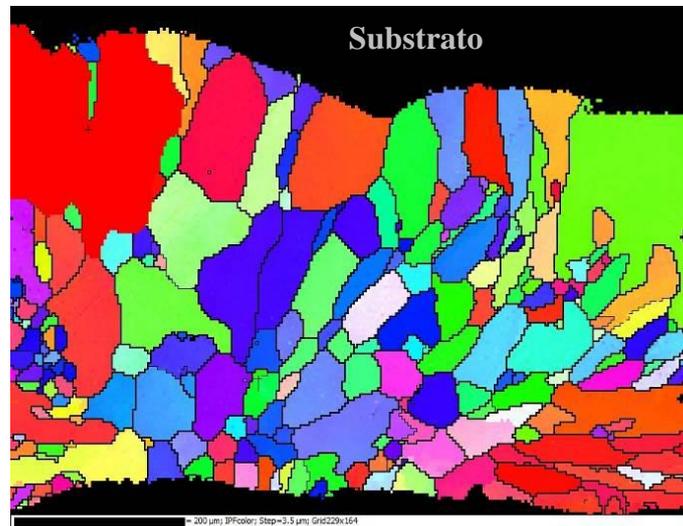


Figura 6 – Imagem de EBSD do recobrimento processado a 600W e 16,6 mm/s referente apenas a fase  $Ti\beta$  (ccc).

Como esperado, visualiza-se grãos alongados e orientados na direção de extração de calor, ou seja, na região próxima ao substrato, onde a taxa de resfriamento é maior, a frente de cristalização se desloca no sentido oposto a extração de calor, dando origem a grãos alongados verticalmente. Além disso, na região inferior do lado direito da Figura 6, os grãos apresentam alongamentos horizontais, e isso se deve a extração de calor dada pelo região anterior do recobrimento já processado.

Já o recobrimento 5 (200W – 16,6 mm/s), devido ao fato de apresentar microestrutura menos refinada, foi possível identificar as fases e, dessa forma, visualizar suas distribuições.

A Figura 7 revela a distribuição das 3 fases identificadas. As regiões de coloração vermelha corresponde à fase  $Ti\beta$  (titanium cubic), as regiões azuis equivalem ao  $Ti_3Sn$  e a verde, ao intermetálico  $TiFe$ . As dendritas são constituídas pela fase rica em estanho e, entre elas, há a formação de um eutético de titânio cúbico e  $TiFe$ .

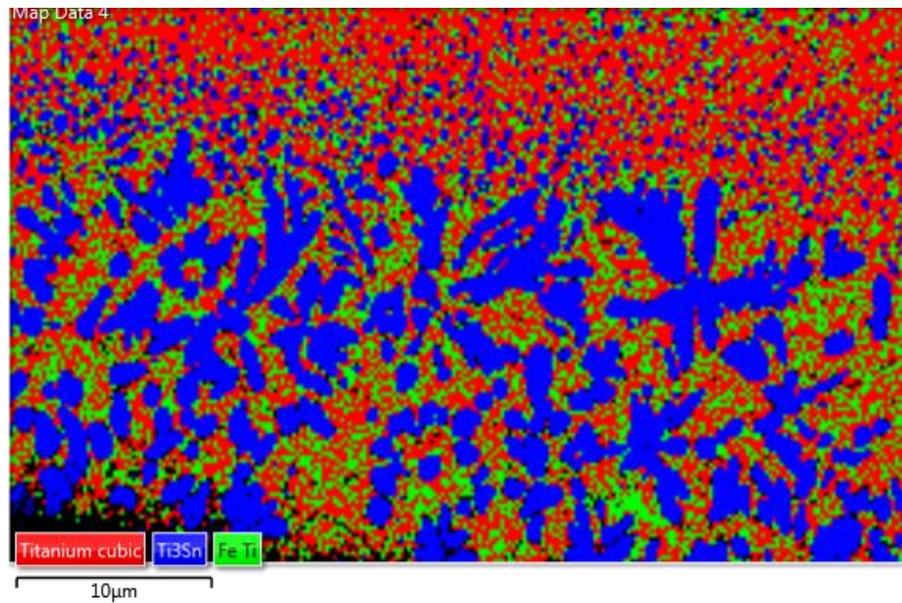


Figure 7 – Imagem de EBSD do revestimento processado a 200W e 16,6 mm/s.

### 3.3 Nanoindentação

Dentre os cinco revestimentos obtidos, as amostras 3 e 5 foram selecionados para o ensaio de nanoindentação com o objetivo de determinar o módulo elástico e a dureza dos mesmos.

A amostra 3 corresponde ao revestimento de  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  processado a 600 W e 16,6 mm/s. Este revestimento foi selecionado para o ensaio de nanoindentação devido a homogeneidade, ausência de trincas e a maior quantidade da fase  $Ti_3Sn$  dentre os demais revestimentos.

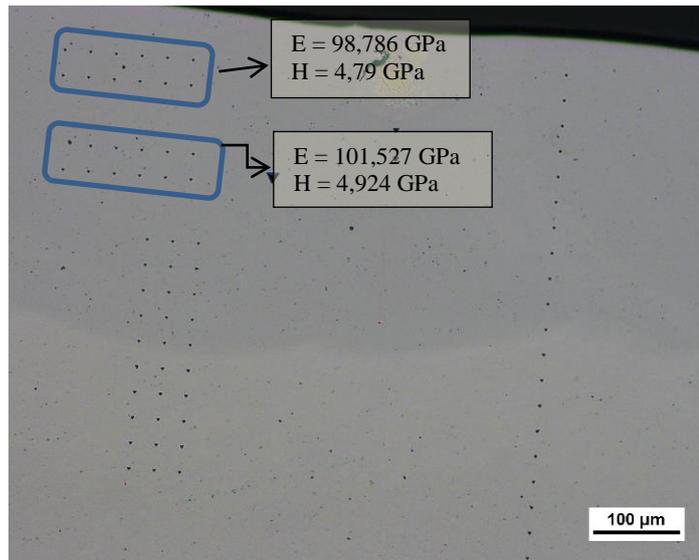


Figura 8 - Recobrimento de composição  $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$  processado por laser com  $P=600$  W e velocidade de 16,6 mm/s. Os retângulos destacam as matrizes na superfície e centro.

O módulo elástico e a dureza da região superficial é de 98,8 GPa e 4,5 GPa, respectivamente. Na Figura 8, a região central possui dureza de 4,9 GPa e Módulo de Young de 101,5 GPa. O aumento das propriedades mecânicas na região central é explicado pela maior taxa de resfriamento nas regiões mais próximas ao substrato e, conseqüentemente, maior refinamento microestrutural.

A Figura 9 corresponde ao recobrimento processado com potência de 200 W e velocidade de varredura do laser de 16,6 mm/s. Esta amostra foi selecionada para o ensaio de nanodureza devido à heterogeneidade microestrutural, sendo este, o único recobrimento que apresentou o intermetálico TiFe.

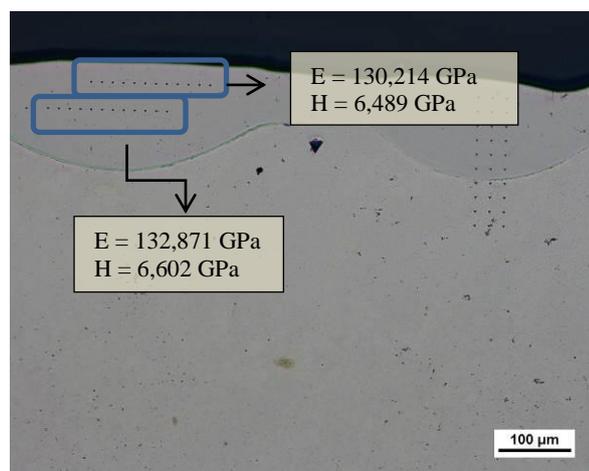


Figura 9 – Matrizes de nanoidentações no recobrimento processado a  $P=200$  W e  $v=16,6$  mm/s.

A primeira linha de nanoindetações revelou uma dureza de 6,489 GPa e módulo elástico de 130,214 GPa na região superficial. Já a segunda linha, situada no centro do revestimento, apresentou módulo elástico de 132,871 GPa e dureza de 6,602 GPa. Como nos cordões e no revestimento anterior, existe um aumento das propriedades mecânicas na região central.

#### 4 – CONCLUSÕES

Os recobrimentos obtidos por Laser Cladding foram caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura, onde foram analisadas as características microestruturais, grau de diluição, presença de defeitos como trinca e poros, e grau de homogeneidade. A partir disso, à amostra 3 foi selecionada para nanoindentação devido ao fato de apresentar grande homogeneidade microestrutural e maior quantidade da fase  $Ti_3Sn$ , de acordo com a difração de raio-x. A amostra 5 se mostrou frágil (presença de trincas) e sem homogeneidade, todavia, foi selecionada devido ao fato de ser o único recobrimento que apresentou o intermetálico TiFe.

O presente trabalho consistiu na avaliação das propriedades mecânicas de revestimentos processados por laser. Observou-se que raramente os valores de módulo elástico foram inferiores a 100 GPa e isso é explicado, principalmente, pelo efeito da diluição que gera uma composição resultante distinta da inicial ( $Ti_{66}Fe_{20}Nb_8Sn_6$ ). Diante disso, observou-se um aumento significativo das propriedades mecânicas de tal forma que há perspectivas de aplicação destes recobrimentos para resistência mecânica ao desgaste de implantes.

#### 5 – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP - Projetos nº: 2013/05987-8, 2014/08936-8 e 2015/17090-8.

#### 6 – REFERÊNCIAS

[1] CARDOSO, FLÁVIA FARIAS, *Análise de Parâmetros de Influência na Microestrutura e Propriedades de Ligas Ti-Mo-Zr Aplicadas em Próteses Ortopédicas*, Campinas,

Faculdade, de Engenharia mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. s.n.  
Dissertação (Mestrado).

[3] LEYENS, C, E PETERS, M. *Titanium and Titanium alloys, Fundamentals and Applications*. DLR – German Aerospace Center – Institute of Materials Research, Wiley – VCH, Koln, Germany, 2003.

[4] OAK, J.-J., D.V. LOUZGUINE-LUZGIN, A. INOUE. *Fabrication of Ni-free Ti-based bulk-metallic glassy alloy having potential for application as biomaterial, and investigation of its mechanical properties, corrosion, and crystallization behavior*, J. Mater. Res. 22 (2007) 1346.

[5] Universidade Federal de Campina Grande. *Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia e Aplicações*. Disponível em : < <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista/viewFile/8/39>>.

## **LASER CLADDING OF HIGH ENERGY BALL MILLED POWDER OF NANOCRYSTALLINE Ti-Fe-Nb-Sn ALLOYS**

### **ABSTRACT**

The synthesis of new nanocrystalline alloys based on Ti has been widely researched due to their good engineering properties. These alloys are industrially important as structural and functional materials. Nanocrystalline Ti alloys show high mechanical strength (1800-2500 MPa), low elastic modulus (50-110 GPa) and, as expected, good corrosion resistance in various media. The increase in life expectancy necessary scientific and technological development of biomaterials, especially those with applications in orthopedics. This research aims at the production, processing and optimization of Ti-Fe-Nb-Sn alloys properties for use in millimeter implants (pins, etc.). The alloys used currently in Brazil have a modulus of elasticity (E) much greater than the human bone (E = 10 to 30 GPa): steel (200 GPa), Co-Cr alloy (220 GPa), Ti-6Al-4V (110 GPa) and the search for alloys with improved mechanical and chemical biocompatibility is required

Key-words: biomaterials, mechanical resistance, Ti alloys