



## PEÇAS EM Ti E Ti-Nb COM GRADIENTES DE COMPOSIÇÃO, RIGIDEZ E DUREZA, FABRICADAS POR FUSÃO A LASER EM LEITO DE PÓ

Manuel, S.D.<sup>1</sup>; Ramirez, A.F.<sup>2</sup>; Fogagnolo, J.B.<sup>3</sup>

Departamento de Engenharia de Manufatura e Materiais  
Faculdade de Engenharia Mecânica  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP  
Rua Mendeleiev, 200, 13083-860, Campinas, S.P., Brasil

[sergiodmanuel2016@gmail.com](mailto:sergiodmanuel2016@gmail.com)<sup>1</sup>, [aframirez44@gmail.com](mailto:aframirez44@gmail.com)<sup>2</sup>, [fogagnol@unicamp.br](mailto:fogagnol@unicamp.br)<sup>3</sup>

### RESUMO

Este trabalho relata a fabricação por manufatura aditiva de amostras em titânio e titânio ligado ao nióbio com gradientes de rigidez e dureza. Foram utilizados pós de Ti e pós préligados de Ti-Nb; produziram-se amostras cilíndricas com diâmetro de 5 mm e altura de 6 mm, composta na base de 5 mm de altura por Ti e na camada superior de 1 mm de espessura por Ti-Nb. Foram utilizados os seguintes parâmetros: espessura de camada 30  $\mu\text{m}$ , espaçamento entre pistas 80  $\mu\text{m}$ , velocidades de varredura de 500, 700 e 900 mm/s e potência do laser de 150, 200 e 250 W. A condição de menor aporte energético produziu as amostras com os maiores gradientes de rigidez e dureza. O substrato apresentou módulo de Young de  $130 \pm 10$  GPa e dureza de  $265 \pm 20$  HV, a camada ligada ao nióbio apresentou  $58 \pm 2$  GPa e dureza de  $245 \pm 5$  GPa.

Palavras-chave: Ligas de titânio, indentação instrumentada, gradientes composicionais, gradientes de propriedades, manufatura aditiva.

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais com gradientes de funcionalidade (*functionally graded materials*, FGM) compõem uma classe de materiais inovadores e avançados, possuem variação nas propriedades (variação gradual) em toda geometria do material (1). Estes materiais surgem a fim de eliminar os pontos fracos dos materiais compósitos tradicionais que estão sujeitos a transições bruscas de propriedades na interface, o que pode resultar na falha do componente em condições extremas de trabalho. Assim, os FGMs substituem a interface nítida pela interface gradiente, resultando em uma transição suave de propriedades de um material para outro (2). De acordo com o tipo de gradiente, estes podem apresentar-se do tipo composicional, de porosidade e microestrutural (3). Os FGMs são úteis em muitas aplicações médicas ou de engenharia e são aplicados principalmente onde são necessárias combinações de duas propriedades extremas em único componente, por exemplo, dureza e tenacidade (2).

Na medicina ortopédica, o afrouxamento do implante causado pelo efeito *stress shielding* tem sido uma das razões para elevado número de cirurgias de revisão de artroplastia (quadril e joelho), e biomateriais metálicos que possuem módulo de elasticidade elevado comparativamente ao do osso humano ( $\sim 30 \text{ GPa}$ ) levam a maiores efeitos *stress shielding* (4). Uma das soluções para redução deste efeito passa pela obtenção de biomateriais menos rígidos (5). O titânio e suas ligas são comumente utilizados nas áreas biomédica devido a sua boa biocompatibilidade, baixo módulo de elasticidade (rigidez) e excelentes propriedades de resistência à corrosão no ambiente biológico (4).

O objetivo principal deste trabalho é obter peças fabricadas em titânio com gradientes composicionais, de rigidez e de dureza, obtidas por fusão seletiva a laser em leito de pó (laser powder bed fusion, *L-PBF*), que é uma das técnicas de manufatura aditiva. Para tal, foi necessário revisar as bibliografias relacionados com o tema em estudo, determinar e aplicar os métodos de caracterização usados no desenvolvimento de peças com gradientes e finalmente apresentar e discutir os resultados obtidos a partir dos experimentos.

O grupo de pesquisa da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP, coordenado pelo prof. Dr. João Batista Fogagnolo, tem feito pesquisas em

torno de materiais com gradientes de rigidez e dureza, que são especificamente projetadas para atingir maior desempenho mecânico e/ou biomédico. Dos trabalhos desenvolvidos e publicados, constam por exemplo “*A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying*” (6), uma proposta apresentada para aumentar a resistência à fadiga de peças de titânio aplicando um revestimento menos rígido, o que deve reduzir as tensões de tração na superfície e atrasar o início da trinca por fadiga. O outro estudo é “*Surface stiffness gradient in Ti parts obtained by laser surface alloying with Cu and Nb*” (7) mostrando que a técnica de liga de superfície a laser pode ser usada para fabricar peças com gradientes de rigidez e dureza introduzindo um gradiente composicional na superfície do componente, assim, a superfície de titânio comercialmente puro foi modificada por liga de superfície a laser, empregando Nb ou Cu como elementos de liga. Ainda assim, como último exemplo consta o estudo “*Less-rigid coating in Ti obtained by laser surface alloying with Nb*” (3) que relata o uso de LSA (*Laser Surface Alloying*) para produzir uma camada superficial menos rígida em CP-Ti pela (meta)estabilização de fases menos rígidas ( $\alpha$  e  $\beta$ ).

Todos os exemplos (pesquisas) acima referenciados, trata-se de modificações de superfície a laser, com vista a obtenção de gradientes de rigidez e dureza, o presente trabalho, refere-se de fabricação por manufatura aditiva como referido anteriormente.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram inicialmente produzidas por manufatura aditiva peças com gradiente composicional com nove diferentes conjuntos de parâmetros de processo. A técnica específica adotada foi a fusão seletiva a laser em leito de pó (*laser powder bed fusion*, L-PBF). Para tanto, utilizou-se um equipamento SLM OmniSint-160 do Laboratório de Metalurgia Física da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP. Produziram-se peças cilíndricas com diâmetro de 5 mm e altura de 6 mm, subdivididas em duas regiões. A primeira região constitui uma base de 5 mm de altura composta por titânio comercialmente puro ( $Ti_{cp}$ ), enquanto a segunda região constitui uma camada de 1 mm na superfície superior dos cilindros composta pela liga Ti-45Nb.

Para a produção das peças foram utilizados pós-metálicos de titânio de alta pureza (CP-Ti, grau 2), com tamanho de partículas de entre 15 e 45  $\mu m$ , e da liga Ti-45Nb pré-ligado, com tamanho de partículas entre 15 e 63  $\mu m$ .

Os parâmetros de processo jogam um papel fundamental na qualidade das peças impressas por L-PBF. Foram empregadas nove (9) condições de processamento, mantendo-se constantes a espessura de camada (t) e a distância entre linhas (h), variando-se a potência do laser (P) e velocidade de varredura (v), como mostra a Tabela 1 a seguir.

**Tabela 1.** Parâmetros de processo utilizados na produção das peças

| <b>P (J/s)</b> | <b>v (mm/s)</b> | <b>t (mm)</b> | <b>h (mm)</b> | <b>ED (J/mm<sup>3</sup>)</b> |
|----------------|-----------------|---------------|---------------|------------------------------|
| 150            | 500             | 0,03          | 0,08          | 125                          |
|                | 700             |               |               | 89                           |
|                | 900             |               |               | 69                           |
| 200            | 500             |               |               | 167                          |
|                | 700             |               |               | 119                          |
|                | 900             |               |               | 93                           |
| 250            | 500             |               |               | 208                          |
|                | 700             |               |               | 149                          |
|                | 900             |               |               | 116                          |

A densidade de energia volumétrica foi calculada através da seguinte fórmula:

$$ED = \frac{P}{v \times t \times h} \quad (1)$$

### ✓ Caracterização

Após a produção e preparação, as peças foram caracterizadas por meio de microscopia óptica (OM) (8) (leica Microsystems CMS GmbH), com vista a análise da microestrutura, defeitos oriundos do processo, principalmente os de porosidade por meio do software “Image J” (9). Fez-se também o uso da microscopia eletrônica de varredura (MEV) (9) (ZEISS EVO MA 15) com fins de análise da microestrutura e por meio da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) observar a composição química (identificação elementar e informações quantitativas) dos materiais empregados. Por último, fez-se o recurso a técnica de indentação instrumentada (8) (testador de nanoindentação de mesa CSM Instruments (TTX NHT), que possibilitou a medição do módulo de elasticidade (GPa) e dureza (Vickers) nas peças processadas. Para a indentação, utilizou-se a carga máxima de 500 mN, com resolução de carga de 0,04  $\mu$ N, profundidade máxima de 200  $\mu$ m, e resolução de profundidade de 0,04 nm.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

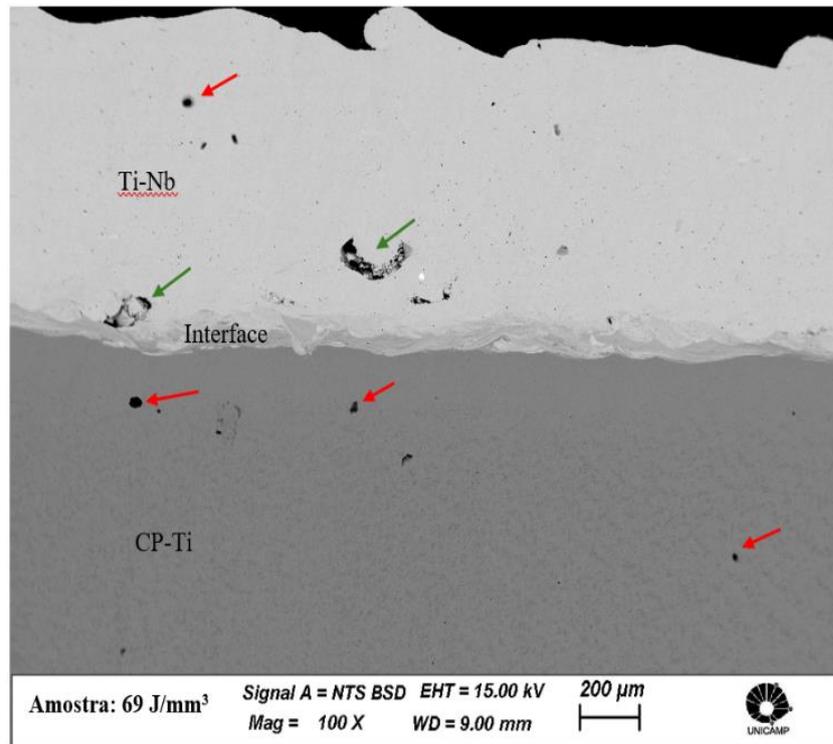
Com vista a obtenção de gradientes de composição (CP-Ti e Ti-Nb), rigidez e dureza, são apresentados os seguintes resultados:

#### 3.1. Quantificação e qualificação da porosidade (em %)

As imagens obtidas por MO sem ataque químico foram inicialmente usadas para quantificar a porosidade por meio do software “Image J”. Assim, todos os parâmetros utilizados no processamento produziram peças com menos de 1% de porosidade, indicando que as nove condições de processamento estavam dentro da janela de processamento para a produção de peças adequadamente consolidadas. Este resultado mostra que as peças foram produzidas com nível de porosidade muito baixo, o que se considera satisfatório do ponto de vista das propriedades mecânicas e de fadiga, permitindo assim um bom desempenho mecânico. Os parâmetros de processo selecionados e o pó metálico (matéria-prima) jogaram um papel fundamental na qualidade das peças produzidas.

No que tem a ver com a qualificação da porosidade, dizer que os defeitos internos (poros) oriundos da tecnologia L-PBF podem ser classificados em poros de gás e falta de fusão, mais conhecido por defeitos LOF (*lack-of-fusion*), logo a porosidade máxima atingida pode ter sido influenciada pela menor densidade de energia (entrada de energia) aplicada na condição com densidade de energia de 69 J/mm<sup>3</sup> na produção das peças, ocasionando assim fusão insuficiente (presença de pó não derretido). As peças apresentaram poros por defeitos LOF pois têm formato irregular e os de buraco de fechaduras, formados devido energia excessiva em uma dada poça de fusão, resultando na vaporização do material e na formação de vazio com formato circular. A Figura 1 mostra a microestrutura obtida por MEV, da peça produzida com densidade de energia de 69 J/mm<sup>3</sup> (menor valor de densidade de energia), onde as setas vermelhas representam poros do tipo “gás aprisionado” e as verdes do tipo “falta de fusão, LOF”

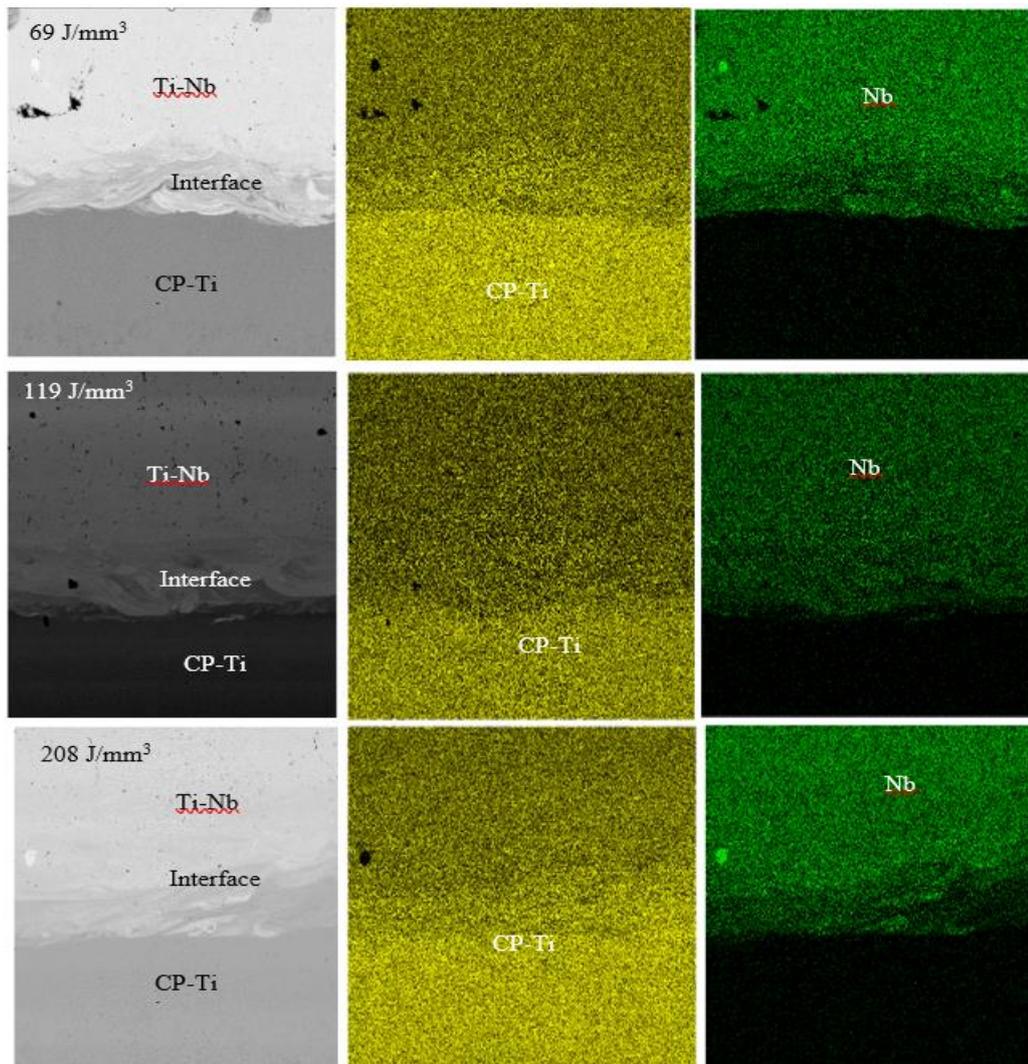
**Figura 1.** Defeitos microestruturais (poros) da peça produzida com densidade de energia de  $69 \text{ J/mm}^3$ .



### 3.2. Análise composicional dos elementos

Com vista a analisar as alterações composicionais dos elementos nas diferentes peças devido aos diferentes parâmetros de processamento aplicados, utilizou-se a técnica de EDS integrada ao MEV. Foram captadas imagens com as três regiões em estudo (CP-Ti, interface e Ti-Nb). Os parâmetros de processo aplicados não influenciaram na alteração da composição elementar. Os mapas composicionais (Figura 1) mostram a distribuição dos elementos constituintes nas peças, em que cor amarela representa o titânio e a verde, o nióbio. Observa-se uma adequada união entre regiões constituídas por titânio e pela liga Ti-45Nb.

**Figura 2.** Espectro de mapa das amostras processadas com densidade de energia de 69, 119 e 108 J/mm<sup>3</sup>, CP-Ti (amarelo) e Nb (Verde)



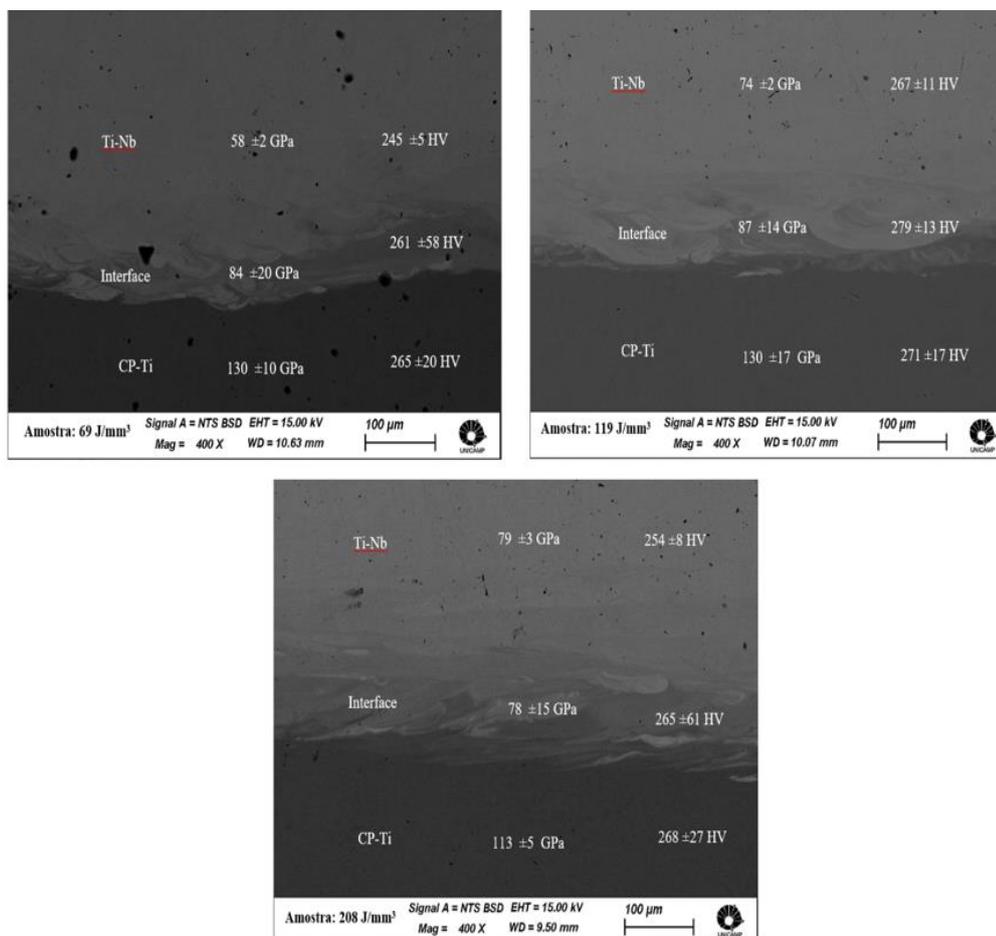
### 3.3. Módulo de elasticidade e dureza

Para o teste de indentação instrumentada, que visou obter os valores de módulo de elasticidade (GPa) e dureza (HV), foram selecionadas três amostras com base no valor da densidade energética; selecionou-se as amostras produzidas com 69, 119 e 208 J.mm<sup>-3</sup>. Assim, a Tabela 2 e a Figura 2 apresentam os resultados obtidos.

**Tabela 2.** Resultados de módulo de elasticidade (GPa) e dureza (Vickers) por meio de nanoindentação instrumentado

| Densidade de energia (J/mm <sup>3</sup> ) | 69     |                  | 119    |                  | 208    |                  |
|---|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|
| Propriedades Mecânicas                    | E(GPa) | Dureza (Vickers) | E(GPa) | Dureza (Vickers) | E(GPa) | Dureza (Vickers) |
| Ti-42Nb                                   | 58     | 245              | 74     | 267              | 79     | 254              |
| <i>Desvio padrão</i>                      | 2      | 5                | 2      | 11               | 3      | 8                |
| Interface (GPa)                           | 84     | 261              | 87     | 279              | 78     | 265              |
| <i>Desvio padrão</i>                      | 20     | 58               | 14     | 13               | 15     | 61               |
| Ti Cp (GPa)                               | 130    | 265              | 130    | 271              | 113    | 268              |
| <i>Desvio padrão</i>                      | 10     | 20               | 17     | 17               | 5      | 27               |

**Figura 3.** Gradientes de composição, rigidez e dureza das peças produzidas com densidade energética de 69,119 e 208 J.mm<sup>-3</sup>



Como esperado, o nióbio, sendo um elemento  $\beta$ -estabilizador, quando adicionado ao titânio, não apenas estabiliza a fase  $\beta$  (com estrutura CCC) à temperatura ambiente, mas também produz uma redução do módulo elasticidade. Logo, a região composta pela liga Ti-45Nb apresenta diminuição do módulo de elasticidade comparativamente a região composta pelo titânio comercialmente puro, como pode ser vista na figura acima. A dureza também foi determinada nas regiões em estudo do material para assim se obter gradiente de dureza, e este também variou com base na aplicação de diferentes densidades de energia volumétrica, isto é, a região composta pela liga Ti-45Nb apresenta valores de dureza inferiores aos da região  $Ti_{Cp}$ . ou seja, não se observa aumento de dureza que seria uma mais valia no aumento da resistência ao desgaste nesta região, uma vez que, as pesquisas feita pelo nosso grupo, apresentadas na introdução deste trabalho, observaram um aumento substancial de dureza, o que contribui para o aumento da resistência ao desgaste.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos por meio da caracterização das peças processadas (peças cilíndricas com gradiente composicional, rigidez e dureza), chega-se as seguintes conclusões:

- a) Foi obtido um material com gradiente de composição (Ti e Ti-Nb), rigidez e dureza, por meio da fusão seletiva a laser (AM);
- b) A condição de menor aporte energético ( $69 \text{ J/mm}^3$ ) produziu amostra com os maiores gradientes de rigidez e dureza. Enquanto a base composta por titânio comercialmente puro apresentou módulo de Young de  $130 \pm 10 \text{ GPa}$ , a camada ligada ao nióbio apresentou  $58 \pm 2 \text{ GPa}$ ;
- c) O gradiente de dureza foi significativamente menor:  $265 \pm 20 \text{ HV}$  na base de titânio e  $245 \pm 5 \text{ GPa}$  na camada ligada ao nióbio.
- d) A técnica utilizada (Fusão seletiva a laser) e com os parâmetros adequadamente selecionados, produziu em todas as condições testadas,

amostras com porosidade inferior a 1% e aderência adequada entre a base em titânio e a camada ligada ao nióbio.

## Referências

- (1) OWOPUTI, A. O.; INAMBAO, F. L.; EBHOTA, W. S. A review of functionally graded materials: fabrication processes and applications. **International Journal of Applied Engineering Research**, v. 13, n. 23, p. 16141-16151, 2018.
- (2) BHAVAR, Valmik et al. A review on functionally gradient materials (FGMs) and their applications. In: **IOP conference series: materials science and engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012021. DOI 10.1088/1757-899X/229/1/012021
- (3) DE CARVALHO, L. R. A et al. Less-rigid coating in Ti obtained by laser surface alloying with Nb. **Surface and Coatings Technology**, v. 346, p. 19-28, 2018.
- (4) KIRMANIDOU, Yvoni et al. New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: A review. **BioMed research international**, v. 2016, n. 1, p. 2908570, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/2908570>
- (5) DA COSTA, F. H et al. Stiffness and hardness gradients obtained by laser surface melting of an aged  $\beta$ -Ti alloy. **Materials Letters**, v. 260, p. 126901, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126901>
- (6) FOGAGNOLO, J.B. et al. A novel proposal to manipulate the properties of titanium parts by laser surface alloying. **Scripta Materialia**, v. 68, n. 7, p. 471-474, 2013.
- (7) FOGAGNOLO, J.B. et al. Surface stiffness gradient in Ti parts obtained by laser surface alloying with Cu and Nb. **Surface and Coatings Technology**, v. 297, p. 34-42, 2016.
- (8) DA COSTA, F. H. et al. Stiffness and hardness gradients obtained by laser surface treatment of aged  $\beta$ -Ti alloys: The role of  $\omega$  phase. **Surface and Coatings Technology**, v. 467, p. 129697, 2023.
- (9) MARIN, Mihaela et al. Image analysis software for porosity measurements in some powder metallurgy alloys. **Advanced Materials Research**, v. 1143, p. 103-107, 2017. [doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1143.103](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1143.103)

## **Ti AND Ti-Nb PARTS WITH COMPOSITION, HARDNESS AND STIFFNESS GRADIENTS, OBTAINED BY POWDER BED LASER FUSION**

### **ABSTRACT**

*This work reports the additive manufacturing of titanium and niobium-alloyed titanium samples with stiffness and hardness gradients. Ti powders and pre-alloyed Ti-Nb powders were used; cylindrical samples with a diameter of 5 mm and a height of 6 mm were produced, composed of a 5 mm high Ti layer at the base and a 1 mm thick Ti-Nb layer at the top. The following parameters were used: layer thickness of 30  $\mu\text{m}$ , track spacing of 80  $\mu\text{m}$ , scanning speeds of 500, 700, and 900 mm/s, and laser power of 150, 200, and 250 W. The lowest energy input condition produced the samples with the highest stiffness and hardness gradients. The substrate presented Young's modulus of  $130 \pm 10$  GPa and hardness of  $265 \pm 20$  HV, and the layer bonded to niobium presented  $58 \pm 2$  GPa and hardness of  $245 \pm 5$  GPa.*

*Keywords: Titanium alloys, instrumented indentation, compositional gradients, property gradients, additive manufacturing.*