

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA Ti-35Nb-
7Zr-5Ta PRODUZIDA POR FUSÃO SELETIVA À LASER**

Weverson Capute Batalha

São Carlos - SP

2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MECÂNICA DA LIGA Ti-35Nb-
7Zr-5Ta PRODUZIDA POR FUSÃO SELETIVA À LASER**

Weverson Capute Batalha

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami

Coorientador: Prof. Dr. Piter Gargarella

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 139288/2018-0

São Carlos - SP

2020

DEDICATÓRIA

À minha mãe e meus avós Claudionora e José Vicente (*in memoriam*).

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2018)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Weverson Capute Batalha, realizada em 10/08/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami (UFSCar)

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (UFSCar)

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer (UFMG)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Gostaria de agradecer ao CNPq pela concessão da bolsa, ao DEMa-UFSCar e ao IFW-Dresden pela estrutura de laboratórios, principalmente ao LCE, onde realizei a maior parte das caracterizações. Obrigado também ao PPGCEM-UFSCar pela oportunidade.

Sou grato ao Prof. Claudio Kiminami pela orientação, não só neste trabalho, como em toda a minha jornada aqui na UFSCar. E também ao Prof. Piter Gargarella, pela co-orientação e suporte durante todo o mestrado.

Obrigado ao Dr. Rodoldo Batalha pela fabricação das amostras no IFW e pelas discussões e suporte no desenvolvimento do trabalho.

Também gostaria de agradecer ao Prof. Eric Mazzer e o Prof. Claudemiro Bolfarini por aceitarem serem revisores desta dissertação.

Obrigado a todos os alunos, professores e técnicos que de alguma forma contribuíram para este trabalho, em especial ao Lucas Otani, Murillo Romero, Fernando Henrique, André Vidilli, Leonardo Gomes, Diego Santana, Vitor Mendes (LCE), Eduardo Segatin (LCE), Ana Vieira (LCE), Edson D'Almeida, Rover Belo, Prof. Francisco Coury e Profa. Alessandra Cremasco (Unicamp).

Muito obrigado a toda a minha família e meus amigos que são meu suporte emocional e, sem dúvidas, contribuem muito para as minhas conquistas!

RESUMO

A Fusão Seletiva à Laser (FSL) é um processo de Manufatura Aditiva (MA) que consiste na fabricação de uma peça camada por camada por ação seletiva de um LASER. As ligas β -Ti, entre elas a Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p) possuem baixo módulo de elasticidade e a excelente biocompatibilidade. O objetivo deste trabalho foi investigar a microestrutura e propriedades mecânicas de amostras da liga TZNT processadas por FSL. Foram fabricadas peças em formato cilíndrico (5 mm x 10 mm) no equipamento Realizer SLM-50, utilizando os parâmetros de potência do LASER de 129W, velocidade de varredura de 0,57 m/s, espessura da camada de 40 μ m, em atmosfera de Ar. Foram utilizadas três estratégias de varredura: unidirecional (Y); tabuleiro de xadrez (CHB); e bidirecional, com rotação de 79° (R79). A densidade das amostras foi obtida via Arquimedes e microtomografia computadorizada (μ XCT). As fases foram identificadas via difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A microestrutura foi analisada através da microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). Os resultados da análise química e EDS foram coerentes com a composição química do pó. Os resultados de DRX apontaram para a existência somente da fase β -Ti, que é CCC, nos três casos. O percentual de oxigênio dobrou nas amostras em relação ao pó, indicando absorção de oxigênio no processo. A densidade relativa foi superior a 99,5% em todos os casos, com poros com distribuição mais homogênea em R79 e CHB e alinhados na direção de varredura em Y. A microestrutura apresentada é colunar e os resultados do EBSD apontaram uma variação na textura, que foi mais aleatória no caso da amostra Y e com textura mais forte em $\langle 001 \rangle$ nas amostras R79 e CHB. As amostras apresentaram alta ductilidade sob compressão. O limite de escoamento variou entre $\sigma = 436$ e 466 MPa e módulo elástico entre $E = 47$ e 50 GPa. O ensaio de microdureza resultou foi de 190 HV para ambas estratégias.

Palavras – chave: fusão seletiva à laser, ligas de Ti, estratégia de varredura, parâmetros de processo.

ABSTRACT

Microstructural and Mechanical Characterization of a Ti-Nb-Zr-Ta Alloy Processed by Selective Laser Melting

Selective Laser Melting (SLM) is an additive manufacturing technique that consists of a layer-by-layer fusion of a powder bed by scanning a laser enabling the production of full density parts accordingly to a 3D CAD model with complex geometry. Biocompatible beta-TiNb alloys have been specially considered as promising to replace the more conventional Ni-Ti and Ti-6Al-4V alloys to be used in prostheses because their low Young's modulus and their excellent biocompatibility. In this study, the main objective is to investigate and compare the microstructure and mechanical properties of a beta Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT) alloy processed by SLM using three different scanning strategies: unidirectional (Y); bi-directional, 79° rotating between layers (R79°); and checkboard (CHB). We produced samples in a SLM Realizer 50 with a laser power of 129W, scanning speed of 0,57 m/s, layer thickness of 40µm, in argon atmosphere, using those three different strategies. We analyzed these samples in terms of density and porosity using Archimedes' principle and micro X-ray computerized tomography. Moreover, we characterized the samples by X-ray diffraction, optical microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, electron backscattered diffraction, and compression and microhardness tests. All samples presented columnar dendritic and equiaxial grains of beta Ti phase, preferably oriented in the building direction. The oxygen percentage increased in relation to the starting powder, indicating oxygen absorption during the process. The samples showed greater than 99.5% relative density with pores of different shapes, sizes and distribution among the strategies. The EBSD showed samples with different textures. The samples showed high ductility under compression, without premature failure. The yield limit ranged between $\sigma = 436$ and 466 MPa and elastic modulus between $E = 47$ and 50 GPa. The Vickers microhardness values kept constant along the building direction (190 HV) for both samples.

Keywords: selective laser melting, beta Ti-alloys, additive manufacturing, scanning strategy, process parameters.

PUBLICAÇÕES

BATALHA, RODOLFO LISBOA ; BATALHA, WEVERSON CAPUTE ; DENG, LIANG ; GUSTMANN, TOBIAS ; PAULY, SIMON ; KIMINAMI, CLAUDIO SHYINTI ; GARGARELLA, PITER . Processing a biocompatible Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy by selective laser melting. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH , v. 35, p. 1143-1153, 2020. DOI: [10.1557/jmr.2020.90](https://doi.org/10.1557/jmr.2020.90)

BATALHA, W. C.; BATALHA, R. L. ; GARGARELLA, P. ; PAULY, S. ; KIMINAMI, C. S. . Characterization of a Ti-Nb-Zr-Ta Alloy Processed by Selective Laser Melting. 2019. (Apresentação de Trabalho – Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – SBPMat – XVIII Brazil MRS Meeting 2019).

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Manufatura Aditiva de Materiais Metálicos	5
3.2 Fusão Seletiva a Laser.....	6
3.2.1 Influência da estratégia de varredura na FSL	11
3.2.2 Variáveis de Solidificação no processo de FSL	25
3.3 Metalurgia das ligas de Ti-Nb.....	28
3.4 Ligas de Ti processadas por Fusão Seletiva a Laser	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1 Caracterização do pó da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p).....	38
4.2 Otimização dos parâmetros de fabricação das peças por FSL	39
4.3 Caracterização microestrutural e ensaios mecânicos das peças produzidas por FSL	42
4.3.1 Densidade.....	43
4.3.2 Análise da composição química e oxigênio	43
4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)	43
4.3.4 Microscopia Ótica (MO)	44
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
4.3.8 Microtomografia computadorizada por raio-X (μ -XCT)	46

4.3.9 Determinação do módulo de elasticidade	46
4.3.10 Ensaio mecânico de compressão	47
4.3.11 Microdureza	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Resultados do pó	49
5.2 Resultados da caracterização microestrutural das amostras produzidas por FSL.....	52
5.3 Resultados da caracterização mecânica das amostras produzidas por FSL	70
6 CONCLUSÕES	75
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	77
8 REFERÊNCIAS.....	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Ligas e aplicações na área de manufatura aditiva. Adaptado de [8].	6
Tabela 2 – Parâmetros utilizados para fabricação das peças pelo processo de FSL.....	41
Tabela 3 – Composição química (%p) e percentual de oxigênio do pó da liga TNZT.....	49
Tabela 4 – Valores de composição química obtidos pela técnica de EDS.....	50
Tabela 5 – Composição química das amostras processadas por FSL.....	52
Tabela 6 – Densidade medida por Arquimedes, densidade relativa e percentual de porosidade das amostras processadas por FSL com três estratégias de varredura.....	54
Tabela 7 – Características da poça de fusão para as diferentes estratégias. ..	58
Tabela 8 – Propriedades mecânicas sob compressão das amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura, onde E é módulo elástico (de Young) e $\sigma_{0,2\%}$ é o limite de escoamento medido à 0,2% de deformação.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado do conceito da técnica de FSL [5].	7
Figura 2 - Parâmetros de processo da FSL [5].	8
Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV do corte transversal de duas amostras processadas por FSL com a) velocidade de 600 m/s e b) 900 m/s [19].	9
Figura 4 - Exemplos de estratégias de varredura: A - unidirecional, B - bidirecional, C-F - bidirecional alternado, variando o ângulo entre camadas, G - estratégia "tabuleiro de xadrez". Adaptado de [24].	11
Figura 5 - Esquemas de estratégias de varredura: tabuleiro de xadrez (à esquerda) e bidirecional (à direita). A cor azul simboliza a camada n e a laranja a camada n+1 [25].	12
Figura 6 - Análise via μ CT de duas amostras feitas com a mesma potência, velocidade de varredura e estratégia de tabuleiro de xadrez com A) com 60 μ m de sobreposição, apresentando um canal de poro central e B) 120 μ m de sobreposição [25].	13
Figura 7 - Estratégias de varredura utilizadas para para produção de peças por FSL [26].	14
Figura 8 – Estratégias de varredura utilizadas no estudo [27].	16
Figura 9 - Gráfico de linha da rugosidade na superfície lateral para as três estratégias estudadas no trabalho [27].	16
Figura 10 – Esquema das três estratégias de varredura: (a) varredura em linha, (b) com rotação de 15° e (c) com rotação de 90° [28].	17
Figura 11– Estratégias de escaneamento utilizadas: (a) estratégia 1 e (b) estratégia 2 [29].	19
Figura 12– Perfil de distribuição de temperatura das estratégias de varredura utilizadas no estudo e microestrutura obtida por (a) estratégia 1 e (b) estratégia 2. Em (c) e (d) microestrutura obtida nas amostras como contruídas [29].	20
Figura 13 – Estratégias de escaneamento utilizadas para a fabricação das peças por FSL [30].	21
Figura 14 – Imagens da superfície em contraste de cor obtidas no microscópio <i>InfinityFocus</i> para as três varreduras: (a) escaneamento linear simples, (b) em ilhas e (c) em ilhas usando 6 esquemas de varredura diferentes entre as ilhas [30].	22
Figura 15 – Imagens 3D obtidas através da tomografia de μ CT. Em cada imagem está mostrada a vista superior à esquerda e ao lado um aumento de 4X da área	

selecionada. A imagem (a) corresponde à estratégia linear, a (b) em ilha com trilhas e (c) em ilhas utilizando 6 padrões de varredura distintos.[30].	24
Figura 16 - Crescimento dos grãos colunares para o caso de uma solda [31].	26
Figura 17 - Tipos de poça de fusão em função da velocidade de varredura: a) 1 mm/s, b) 2 mm/s e c) 5 mm/s [8].	26
Figura 18 - Possíveis microestruturas de solidificação em função das relações entre os valores de G, R e T. Adaptado de [8].	27
Figura 19 - Diagrama tridimensional de classificação das ligas de Ti. Adaptado de [37].	31
Figura 20 - Diagrama de fases estáveis e metaestáveis calculado para o sistema Ti-Nb. As áreas cinzas são as regiões de duas fases. Adaptado de [6].	32
Figura 21 - Diagrama de fases do sistema isomorfo Ti- β com as fases estáveis e metaestáveis. Adaptado de [6].	32
Figura 22 - Microscopia ótica de amostras processadas com diferentes velocidades de varredura: (a) 550 mm/s, (b) 650 mm/s e (c) 800 mm/s. Os contornos cinza simbolizam as trilhas. Adaptado de [41].	34
Figura 23 - Mapas de orientação por EBSD para uma amostra produzida por FSL. Em (a) fase α a temperatura ambiente, (b) grãos da fase Ti- β imediatamente acima do substrato, (c) na direção de deposição das camadas, Nz e (d) na seção transversal do depósito [45].	36
Figura 24 - Sequência metodológica de realização do trabalho. MO (microscopia ótica), MEV (microscopia eletrônica de varredura), EDS (espectroscopia por energia dispersiva), DRX (difração de raios-X), DSC (calorimetria diferencial de varredura), MET (microscopia eletrônica de transmissão), EBSD (difração de elétrons retroespalhados).	37
Figura 25 - Amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura.	40
Figura 26 - Equipamento Realizer SLM-50.	40
Figura 27 - Estratégia de varredura utilizadas neste trabalho. (a) Unidirecional em y, (b) Bidirecional com variação de 79° entre as camadas e (c) Tabuleiro de xadrez com rotação de 90° entre as zonas.	42
Figura 28 – Difração de Raios-X do pó da liga TNZT.	50
Figura 29 – Imagens do pó TNZT obtidas por MEV. Em (a) visão geral da faixa granulométrica utilizada no trabalho; (b) as esferas do pó evidenciadas; (c) microestrutura do pó preparado por Metalografia e em (d-g) mapas de EDS da região mostrada em (c) para os elementos Ti (d), Nb (e), Zr (f) e Ta (g), respectivamente.	51

Figura 30 – Curva de distribuição granulométrica do pó da liga TNZT obtida por peneiramento.	51
Figura 31 – Difrátograma indexado para as três estratégias analisadas no trabalho.	53
Figura 32 – Imagens de corte perpendicular à direção de construção obtidas por μ -XCT com os poros projetados no plano. (a) Estratégia R79, (b) Estratégia Y e (c) Estratégia CHB.	55
Figura 33 – Imagens obtidas no MO Confocal da superfície de um corte paralelo à direção de construção das amostras (à esquerda) e imagem reconstruída da amostra a partir dos dados da tomografia (à direita). Em (a) Estratégia R79, (b) Estratégia Y e (c) Estratégia CHB.	57
Figura 34 – Imagens obtidas por MO de um corte perpendicular à direção de construção (a), (c) e (e) e do corte paralelo à direção de construção (b), (d), (f) e (g), para as estratégias R79, CHB e Y, respectivamente.	60
Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da estrutura de solidificação das amostras da liga TNZT produzidas por FSL. (a-c) corresponde à estratégia de varredura R79, (d-f) estratégia Y e (g-i) estratégia CHB. Nas imagens é possível observar a estrutura celular em todos os casos, evidenciando aspectos do interior da poça de fusão. As células crescem de maneira competitiva e vão dar origem aos grãos colunares. O tracejado em (c) e (e) evidenciam a direção de crescimento das células dentro dos grãos. Em (g) as setas indicam o sentido de extração de calor na poça. Em (d) e (h), as elipses mostram a parte de um grão β delimitado pela poça de fusão.	63
Figura 36 – (a) Microestrutura obtida por MEV de uma região paralela à direção de construção da amostra com estratégia Y; (b) Mapa de EDS correspondente à região apresentada em (a) mostrando uma região enriquecida em Ta na cor verde.	64
Figura 37 – (a) Imagem de campo claro obtida por MET para a amostra produzida por SLM com estratégia CHB; (b) padrão de difração em área selecionada (SEAD) correspondente à fase β -Ti – eixo de zona [101]; (c) Imagem de campo claro relativa à estratégia Y e (d) padrão de difração correspondente à fase β -Ti – eixo de zona [111].	65
Figura 38 – Mapas de EBSD das amostras produzidas por FSL mostrando a morfologia dos grãos no corte paralelo à direção de construção. Em (a) estratégia R79, em (b) estratégia Y e (c) estratégia CHB. Em (d), (e) e (f) as figuras de polo correspondente, na mesma ordem, das famílias de planos {001}, {011} e {111}.	66

Figura 39 – Distribuição da razão de aspecto dos grãos nas amostras produzidas por FSL e analisadas por EBSD. EM (a) Estratégia R79, em (b) estratégia Y e em (c) estratégia CHB.....	70
Figura 40 – Curvas de tensão x deformação resultantes do ensaio de compressão das amostras produzidas por FSL.	72
Figura 41 – Perfil de microdureza das amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura.....	73

1 INTRODUÇÃO

O campo dos biomateriais vem ganhando cada vez mais destaque nos últimos anos por estar diretamente ligado à melhoria da qualidade e longevidade da vida humana. Estima-se que cerca de 90% da população com mais de 40 anos sofra de doenças degenerativas que levam à degradação da estrutura óssea. Visto que a população idosa no mundo tem aumentado nos últimos anos, a importância desse tipo de material é justificada. Eles são utilizados em diferentes partes do corpo humano, desde implantes para joelho, ombro, quadris, dentes, até válvulas que ajudam no funcionamento do coração. Quando um implante é colocado em contato com o corpo humano, diversas reações ocorrem entre o hospedeiro e o material do implante, e são essas reações que determinam a aceitabilidade dos materiais no nosso sistema, que é o que chamamos de biocompatibilidade [1].

Os biomateriais metálicos mais estudados, até alguns anos atrás, para esse tipo de aplicação, incluem os aços inoxidáveis, as ligas Co-Cr, além do Ti e suas ligas, com destaque para a composição Ti-6Al-4V e Ti-Ni [2,3]. No entanto, essas ligas apresentam dois grandes problemas: metais como Ni, Co, Cr, Al e V podem ser liberados no corpo humano devido à corrosão e são extremamente tóxicos ao organismo e, além disso, o Ti-6Al-4V, por exemplo, apesar de apresentar um módulo elástico inferior às demais, este valor ainda é significativamente superior ao do osso humano. Nesse contexto, é importante o estudo de novas ligas que reúnam as características de baixa densidade, resistência a corrosão, não toxicidade, biocompatibilidade e um módulo elástico mais próximo do osso [1]. A preocupação em relação ao módulo elástico está ligada ao fenômeno de *stress shielding*, que pode causar fratura e reabsorção óssea devido à incompatibilidade de módulo de elasticidade entre a prótese e o osso [38].

Uma classe de ligas de Ti vêm se mostrando promissora nesse aspecto por não conter elementos tóxicos em sua composição. São as chamadas ligas de Ti- β ou quase β e entre elas estão as composições Ti-Nb-Zr, Ti-Nb, Ti-Nb-Ta-Zr e Ti-Nb-Ta-Sn. Isso porque verificou-se que a presença dos elementos Zr, Nb e Ta contribuem para a redução do módulo de elasticidade associado a um

aumento de resistência mecânica. Além da preocupação com a composição, existem outros aspectos que são importantes para aplicação dessas ligas quando fabricadas por Manufatura Aditiva (MA), como a densificação, percentual e distribuição de porosidade e a formação da microestrutura adequada às propriedades mecânicas desejadas. Neste contexto, os processos de MA, com destaque para os de fusão em leito de pó vem se destacando devido à grande flexibilidade na fabricação de peças com elevado controle de microestrutura e propriedades [4].

A Fusão Seletiva a Laser (FSL), do inglês *Selective Laser Melting (SLM)*, é uma dessas técnicas promissoras de MA e foi escolhida para a produção das amostras da liga quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta(p%) que foi estudada neste trabalho. A processo de FSL utiliza matéria prima na forma de pó e consiste na preparação de peças camada-a-camada, a partir de um desenho feito num software de CAD 3D, usando um LASER de alta energia que funde seletivamente as camadas [5].

Um dos atrativos desse processo é a possibilidade de alterar os diversos parâmetros de fabricação de forma a obter a microestrutura final desejada, isto é, a possibilidade de *design* da microestrutura. Estudos tem reportado a obtenção de grãos colunares nas ligas processadas por esse método [6–8]. Assim, esse trabalho buscou investigar como a alteração dos parâmetros de processo pode influenciar na formação da microestrutura final e propriedades mecânicas. Isso foi feito aplicando três estratégias de varredura diferentes na confecção de amostras da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p.) por FSL para investigação principalmente do efeito desse parâmetro.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi investigar a influência estratégia de varredura na FSL da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p), buscando compreender seu efeito na formação da microestrutura, densificação e distribuição de poros, e propriedades mecânicas, quando os demais parâmetros são mantidos constantes.

Os objetivos específicos foram:

- Investigar a microestrutura formada no processo de FSL;
- Estudar a relação processamento-microestrutura-propriedades para as amostras da liga TNZT produzidas por FSL;
- Estudar a processabilidade da liga TNZT através da variação da estratégia de varredura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Manufatura Aditiva de Materiais Metálicos

A manufatura aditiva é definida pela ASTM (*American Society for Testing Materials*) como sendo um “processo de unir materiais para fabricar objetos a partir de um modelo 3D, camada sobre camada, em oposição aos métodos de fabricação subtrativos” [9]. O mercado de MA é relativamente recente, mas já movimentou uma quantidade relevante com foco na fabricação e venda de máquinas para fabricação de peças e protótipos baseados em polímeros. No entanto, nos últimos anos tem-se aumentado significativamente o interesse pela fabricação de peças metálicas através dessa tecnologia [10]. Esse interesse pelo uso da MA nos diferentes tipos de materiais está relacionado com as diversas vantagens da técnica, que incluem: possibilidade de fabricação de peças com grande variedade e complexidade de geometrias, desperdício de material próximo de zero, já que o material que não é aplicado diretamente na peça pode ser reutilizado, redução de etapas do processo de fabricação e a introdução de conceitos de simulação computacional e “*cloud manufacturing*” [11,12]. As principais desvantagens estão relacionadas com a dificuldade de obtenção das propriedades mecânicas comparáveis com processos convencionais, o acabamento superficial e a precisão dimensional. Além disso, os equipamentos ainda possuem custo de aquisição e manutenção elevados [12].

A Tabela 1 abaixo mostra as principais áreas de aplicação e as ligas que são utilizadas nas diferentes indústrias. Como pode ser observado, as ligas de Ti e aços inoxidáveis encontram bastante aplicações nas mais diversas áreas e os estudos envolvendo essas ligas vêm aumentando nos últimos anos [8,13].

A ASTM F2792 define que uma das formas de classificar os processos de MA é entre as categorias de Deposição por Energia Direta (*Direct Energy Deposition*) e Fusão em leito de pó (*Powder Bed Fusion*), que ainda incluem subcategorias de acordo com a fonte de calor utilizada (*LASER*, feixe de elétrons) ou com o sistema de fabricação [8].

Tabela 1 - Ligas e aplicações na área de manufatura aditiva. Adaptado de [8].

Ligas	Alumínio	Aço	Aço	Titânio	Co-Cr	Super
Aplicações		<i>Maraging</i>	Inox			ligas de Níquel
Aeroespacial	x		x	x	x	x
Médica			x	x	x	
Energia, óleo e gás			x			
Automotiva	x		x	x		
Marinha			x	x		x
Altas temperaturas			x	x		x
Ferramentas e moldes		x	x			

O processo estudado nesse trabalho será a Fusão Seletiva a Laser (FSL), que se enquadra dentro da classe dos *Power bed*, ou leito de pó. A ideia básica de funcionamento desse sistema é a de formação de uma camada de pó, cuja passagem do feixe de LASER funde ou sinteriza o pó. Após isso, uma nova camada é adicionada e o processo é repetido até a formação da peça [14].

3.2 Fusão Seletiva a Laser

A fusão seletiva a LASER é uma técnica de MA que consiste na produção de uma peça camada a camada a partir de um modelo feito num software de CAD 3D. Esse modelo deve ser convertido para um formato *Standard Triangle Language* (STL), que poderá ser lido pela impressora. O processo de fabricação da peça começa com a colocação de uma camada de pó do metal em um substrato, que pode ser feito do mesmo material que será processado ou de um material diferente. Um LASER de alta intensidade é utilizado para fundir seletivamente as partículas por completo, seguindo uma trajetória pré-definida pela geometria da peça. Quando a varredura é concluída, a plataforma de construção é abaixada e uma segunda camada de pó é depositada e fundida seletivamente por LASER. As etapas são repetidas até a construção da peça final. O processo é realizado dentro de uma câmara com atmosfera controlada

[5]. A Figura 1 mostra através de um esquema muito simplificado o conceito do processo.

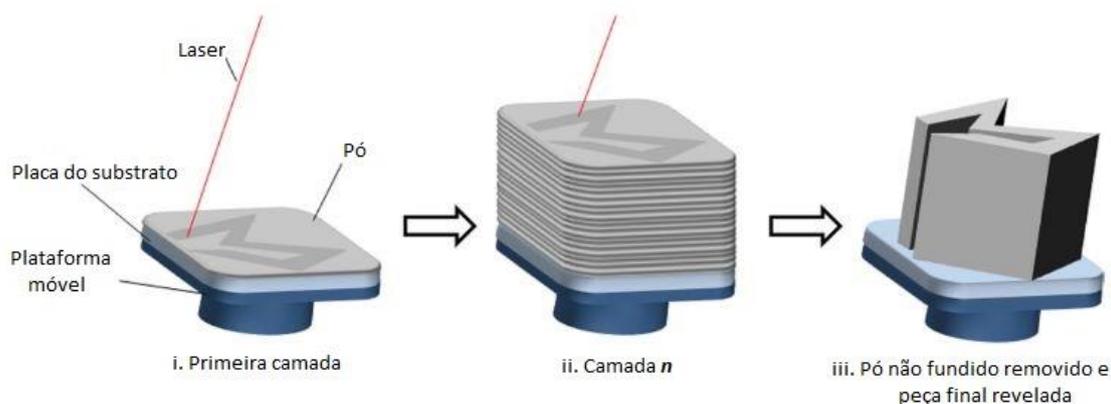


Figura 1 - Esquema simplificado do conceito da técnica de FSL [5].

Entre as grandes vantagens desse processo está o fato de que a matéria prima na forma de pó viabiliza a aplicação de uma série de metais e ligas metálicas, desde que seja possível obter o material na forma de pó [8]. Entre os desafios, pode-se citar a qualidade do acabamento superficial, que ainda é limitada [8], além da capacidade de atingir propriedades mecânicas comparáveis aos processos convencionais [15]. Nesse contexto, é preciso entender qual a relação dos parâmetros de processo e o processo de solidificação do material processado por FSL, para que se possa tentar prever a partir do controle desses parâmetros, qual a microestrutura final que será formada. No caso deste trabalho foram fixados os parâmetros variando somente a estratégia de varredura, de forma a entender a relação entre a estratégia e a microestrutura formada.

A Figura 2 mostra de forma esquemática como se relacionam os principais parâmetros envolvidos na FSL. É comum encontrá-los na literatura relacionados através da Equação 1, que descreve a densidade de energia do feixe de LASER [16]:

$$E = \frac{P [W]}{t [mm] \times v \left[\frac{mm}{s} \right] \times h [mm]}, \left[\frac{J}{mm^3} \right], (1).$$

Na equação 1, P é a potência do LASER, dada em Watts (W), t é a espessura da camada, h é a distância de hatch ou “*hatching distance*” (superposição entre trilhas), ambos dados em unidades de comprimento, e v é a velocidade de varredura, em unidades de comprimento por tempo. A velocidade de escaneamento (varredura) é um parâmetro coordenado por dois fatores, o espaçamento ou distância entre pontos (PD) e o tempo de exposição (ET) através da relação $v = PD/ET$. Variando um desses parâmetros se obtém uma variação da velocidade de escaneamento e conseqüentemente do *input* de energia fornecido [16,17].

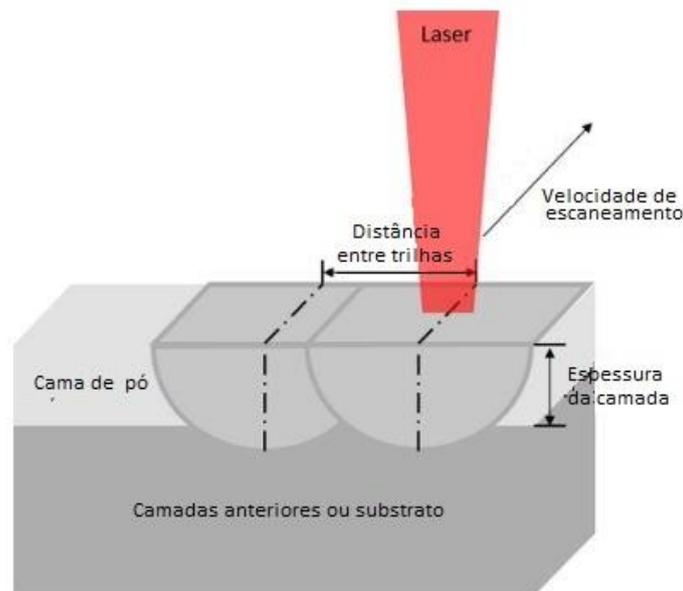


Figura 2 - Parâmetros de processo da FSL [5].

A velocidade é um parâmetro crítico e está intimamente ligada com a potência. Se v for aumentada, a largura da linha formada será diminuída, sendo necessário um número maior de passes para varrer toda a área, diminuindo a homogeneidade da zona fundida. A área refundida da camada anterior também será reduzida, o que acima de um valor crítico pode prejudicar a ligação entre as camadas e favorecer fenômenos de trinca e delaminação. Por outro lado, uma camada de refusão muito ampla pode influenciar negativamente na formação da microestrutura final, favorecendo a formação de poros, além de aumentar o tempo de fabricação [18].

A variação da velocidade também está intimamente ligada a taxa de resfriamento, outro parâmetro extremamente importante de ser analisado na formação da microestrutura. Como pode ser visto na Figura 3, de um estudo feito com o aço Maraging 300, o aumento da velocidade está associado a taxas de resfriamento mais elevadas e conseqüentemente uma microestrutura mais refinada [19].

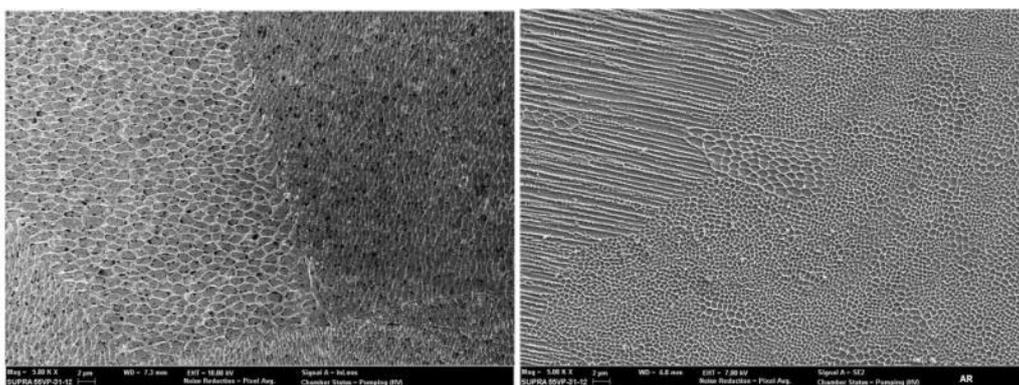


Figura 3 - Micrografias obtidas por MEV do corte transversal de duas amostras processadas por FSL com a) velocidade de 600 m/s e b) 900 m/s [19].

A relação entre os parâmetros apresentados na Figura 2 é importante, mas não suficiente para o entendimento completo do processo de FSL e predição das propriedades finais das peças formadas. É importante levar em conta que existem outros parâmetros que exercem influência direta no produto, são eles: as características do material na forma de pó, a atmosfera que protege a câmara de construção e a estratégia de varredura utilizada. Conhecer bem os parâmetros e a relação entre eles está diretamente relacionado com a capacidade de controle da microestrutura final, isto é, com o “projeto” da microestrutura que se almeja obter.

Em relação ao material em pó, é importante o controle da composição química, tamanho e formato de partículas, além de propriedades óticas e de transferência de calor, uma vez que cada pó irá interagir de uma forma distinta ao aquecimento do LASER de acordo com suas características [20]. O pó utilizado na FSL é geralmente obtido por atomização a gás, embora já existam

outros métodos, como atomização por plasma, aplicáveis para ligas de Ti que produzem pós com formato e distribuição adequada [21]. A atomização a gás é um processo de solidificação rápida que consiste no resfriamento a taxas elevadas (da ordem 10^3 K/s) de um fluxo de metal líquido que é expelido através de jatos de alta pressão de gás inerte (Argônio ou Nitrogênio). As gotas formadas possuem dimensão micrométrica e uma certa distribuição de tamanho de partícula. O formato esférico do pó com uma distribuição Gaussiana de tamanho de partículas é considerado ideal tanto para o aumento da fluidez como para o empacotamento mais eficiente, ou seja, para uma maior densificação durante o processo FSL [18,22].

Um estudo feito para o caso específico do aço 316L mostrou que pós menores, na faixa de 15 a 28 μm , requerem uma densidade de energia menor para atingir 99% de densificação do que o mesmo aço com partículas na faixa de 38 μm . O estudo mostrou ainda que a construção das peças com pós mais finos exige uma menor densidade de energia para atingir um mesmo grau de densificação [5].

A câmara de fusão do equipamento possui atmosfera de gás inerte de forma a evitar a reação do pó do metal que está sendo fundido com o oxigênio. Essa proteção com gás inerte é uma das formas de prevenir a formação do chamado efeito *balling*, que é a formação de bolas de material fundido, sendo considerado um defeito de fabricação [18,20]. Os gases mais utilizados nas câmaras são o Argônio (Ar) para materiais reativos como o Ti, Al e suas respectivas ligas e nitrogênio (N_2) para as demais ligas metálicas [18,23].

A estratégia de varredura é o caminho que o LASER percorre fazendo a fusão do pó metálico na câmara. Ela possui algumas variáveis que são importantes: distância entre filamentos, espessura da camada depositada e a orientação que o LASER irá percorrer. Uma vez definidos os parâmetros de potência e velocidade que serão mantidos constantes, é possível ter algumas variações de estratégias de varredura [18]. Ela é importante pois terá influência direta nos fenômenos térmicos que ocorrem durante o processo de FSL, consequentemente exercendo influência nas propriedades da peça final [24].

A sobreposição entre trilhas está relacionada com a velocidade de varredura de forma inversamente proporcional, como mostrado na Equação 1. Ela deve ser bem planejada para que não ocorra sobreposição excessiva ou insuficiente entre os cordões. A sobreposição excessiva acaba, entre outros fatores, aumentando o tempo e diminuindo a eficiência de fabricação, enquanto a insuficiente pode gerar poros ou vazios entre os cordões comprometendo as propriedades mecânicas [18].

A espessura da camada está relacionada com o tamanho das partículas do pó, que irá limitar o tamanho mínimo que essa camada poderá atingir. Camadas muito finas não são interessantes por levarem a uma excessiva refusão das camadas anteriores, podendo gerar porosidades e alterações na formação da microestrutura final, como crescimento de grão. Enquanto isso, camadas grosseiras devem ser evitadas por resultar em ligação insuficiente e consequente delaminação [18].

A Figura 4 mostra exemplos de estratégias de varredura que podem ser utilizadas.

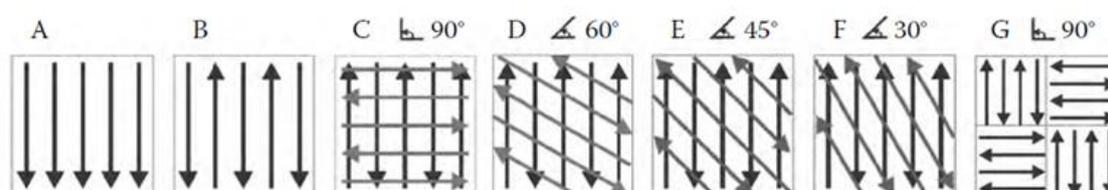


Figura 4 - Exemplos de estratégias de varredura: A - unidirecional, B - bidirecional, C-F - bidirecional alternado, variando o ângulo entre camadas, G - estratégia "tabuleiro de xadrez". Adaptado de [24].

3.2.1 Influência da estratégia de varredura na FSL

A investigação das alterações causadas na microestrutura e consequentemente nas propriedades da liga processada por FSL em função dos parâmetros de processo será um dos focos do presente estudo. Como já exposto anteriormente, a estratégia de varredura do LASER é o parâmetro que apresenta maior flexibilidade de variação. Diversos estudos já foram feitos no sentido de

identificar qual a melhor estratégia ou alterações de parâmetros dentro da mesma estratégia que resulte numa combinação de elevada densificação e boas propriedades mecânicas com isotropia em relação a toda a amostra.

Um estudo feito por *Schwab et al.* [7] com a liga Ti-5553 investigou a influência de duas diferentes estratégias de varredura na densificação de peças por FSL. Inicialmente foram feitos cordões com variações de parâmetros de potência e velocidade e, a partir da análise de qualidade desses cordões (estabilidade, efeito *balling*), foram produzidos cubos e cilindros com diferentes estratégias. As estratégias utilizadas, conforme ilustrado na Figura 5, foram: tabuleiro de xadrez (*chessboard*) com campos de 4 mm e com variação de 90° entre as camadas e uma estratégia de variação de ângulo de 45° entre as camadas. A melhor relação de parâmetros usando a segunda estratégia gerou peças com densidade máxima de 99%, enquanto no primeiro caso (*chessboard*), com 5% de sobreposição, atingiu-se valores de 99,5%. Dessa forma, para continuação do trabalho foram escolhidas as amostras com a estratégia de tabuleiro de xadrez.

Uma segunda etapa do trabalho consistiu, então, em analisar, pela técnica de μ CT, as amostras produzidas por essa estratégia com relação a distribuição de poros. Para esse caso foram produzidas amostras com uma sobreposição de camadas de 60 μ m e uma com 120 μ m entre os 4 campos de varredura do tabuleiro de xadrez. Essa etapa evidência um parâmetro importante e que precisa ser considerado, que é a distância entre as zonas de interseção nesse tipo de varredura, que também influencia na estratégia de varredura [7].

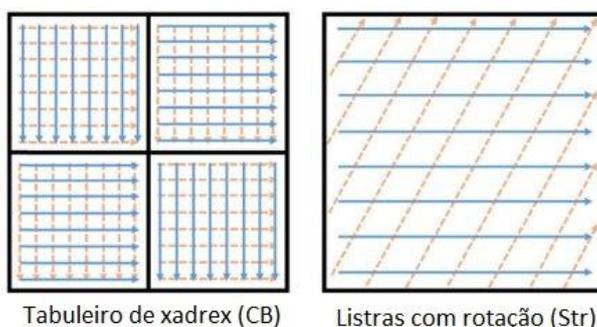


Figura 5 - Esquemas de estratégias de varredura: tabuleiro de xadrez (à esquerda) e bidirecional (à direita). A cor azul simboliza a camada n e a laranja a camada $n+1$ [25].

A Figura 6 [25] mostra o resultado da análise de porosidade via técnica de μ CT para ambas amostras sendo possível observar, além do volume de poros, a forma como eles estão distribuídos ao longo da amostra. É possível notar que a amostra A, que possui sobreposição de $60\mu\text{m}$ entre as faixas de interseção, apresenta um canal de poros na região central ao longo da direção de construção. Já no caso da amostra B, foi notado que, além da diminuição do volume de poros, eles ficaram distribuídos de maneira mais homogênea ao longo de toda a amostra. A densidade de poros foi de 0,11% para o caso A e somente 0,05% para o caso da amostra B. A sobreposição das zonas inibiu a formação do canal de porosidade central e causou uma diminuição significativa da porosidade.

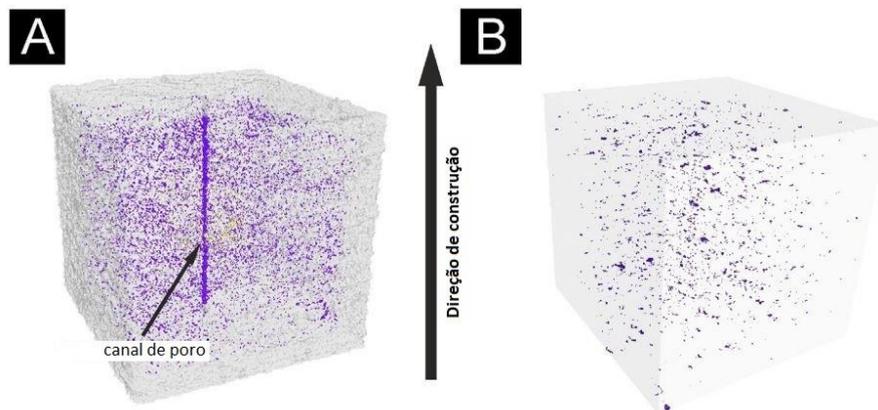


Figura 6 - Análise via μ CT de duas amostras feitas com a mesma potência, velocidade de varredura e estratégia de tabuleiro de xadrex com A) com $60\mu\text{m}$ de sobreposição, apresentando um canal de poro central e B) $120\mu\text{m}$ de sobreposição [25].

Um outro estudo feito por *Gustmann et al.* [26], com ligas de memória de forma a base de Cu também investigou diferentes estratégias de forma a identificar qual seria a melhor combinação para processar a liga unindo as características de alta densificação, elevada resistência mecânica, mantendo as características de memória de forma da liga. A Figura 7 mostra as estratégias que foram utilizadas na confecção das amostras. Em A foi feita a varredura mais tradicional variando 90° entre camadas, enquanto em C foi adotada somente uma direção. Em B foi usado um ângulo menor que 90° . Em D a estratégia foi varrer de fora para dentro da amostra. Em E foi utilizada a estratégia do tabuleiro

de xadrez. Por fim, em F foi aplicada a estratégia de refusão. A refusão foi citada por muitos autores como uma forma efetiva de homogeneizar a camada preparando-a para receber a camada posterior, gerando uma amostra final mais densa. Além disso, ainda foi relatado remoção de boa parte da porosidade restante da camada solidificada. O uso desse artifício deve ser analisado considerando que haverá um maior gasto de energia no processo.

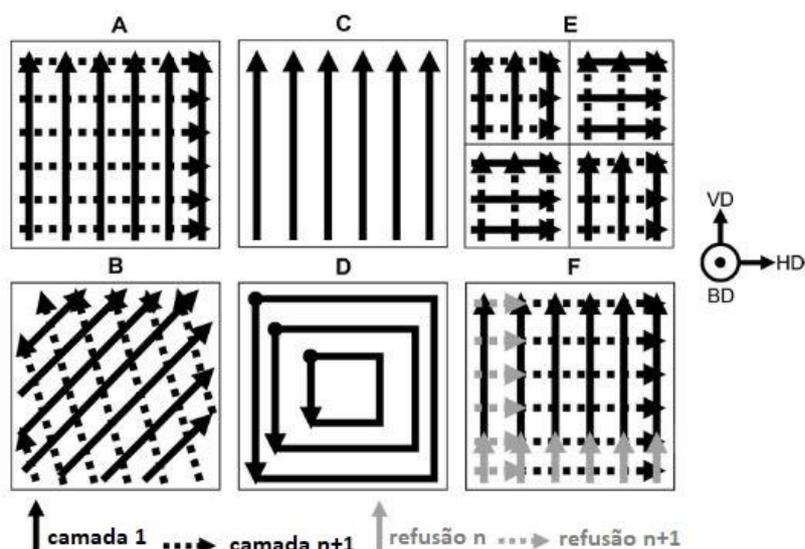


Figura 7 - Estratégias de varredura utilizadas para produção de peças por FSL [26].

A análise dos resultados mostrou que a densidade relativa das amostras variou ligeiramente. O valor mínimo foi de 97,5% para o caso isolado D e máximo de 99,2% para o caso F, justificado pelo uso da estratégia de refusão da camada. As demais amostras também tiveram densidade superior a 99%. Além disso, um aspecto importante foi observado em relação a quantidade e distribuição dos poros. Quando a varredura é feita apenas em uma direção, os poros tendem a se aglomerar ao longo da direção de varredura. Já com os vetores rotativos, os poros são mais homoganeamente distribuídos. O problema da estratégia em xadrez é que ela leva a uma concentração de finos poros nas “costuras” das diferentes regiões do tabuleiro [26].

O estudo mostrou que se for considerado somente a densidade relativa das amostras, a estratégia de varredura não exerceu influência significativa. No entanto, a distribuição e o tamanho dos poros variam entre as amostras

analisadas. Quando há rotação dos vetores na varredura, os poros apresentaram menor tamanho médio ($\sim 0,05 \mu\text{m}$), enquanto sem rotação essa média foi de até 4 vezes maior, como para o caso da estratégia D, que a média foi $0,2 \mu\text{m}$. Além disso, como dito anteriormente, a rotação auxilia numa distribuição mais homogênea da porosidade, o que impacta diretamente nas propriedades mecânicas, em conjunto com outras características da microestrutura como tamanho de grão e textura. Nesse sentido foi observado que, quando há rotação na orientação de varredura, os grãos ficam maiores na direção de construção do que na direção de varredura. Enquanto isso, no caso de uma só direção e com aplicação da técnica de refusão, os grãos ficam mais equiaxiais. Grãos maiores foram encontrados nos dois casos no centro de cada trilha e nas regiões de sobreposição de trilhas adjacentes [26].

Han et al. [27] estudou a influência da estratégia de varredura na qualidade superficial (rugosidade e nivelamento) das peças produzidas por manufatura aditiva. A rugosidade é obtida apenas em nível microscópico e o nivelamento de forma a complementar o entendimento da superfície. Esse estudo é importante, pois a qualidade da superfície final pode ser um dos fatores que exige um pós-tratamento de maior custo e, além disso, as partes internas da peça podem ser difíceis de acessar. A rugosidade foi analisada tanto na face superior quanto nas faces laterais.

Pó da liga Ti-6Al-4V foi utilizado no estudo. Primeiramente foram utilizadas as estratégias de varredura 1 e 2 (Figura 8) variando a varredura ao longo do eixo x e do eixo y, respectivamente. As análises mostraram que a qualidade da superfície lateral é maior ao longo do caminho da varredura do que perpendicular a ele. Uma terceira estratégia, também mostrada na Figura 8 foi utilizada, na forma de uma moldura de fora para dentro.



Figura 8 – Estratègias de varredura utilizadas no estudo [27].

As medidas de rugosidade e planicidade foram feitas em diferentes partes da amostra, que também foi submetida à varredura por tomografia computadorizada. A partir dos dados obtidos foi observado que a estratégia de varredura 3, de forma geral, apresentou os melhores resultados para o caso da superfície positiva.

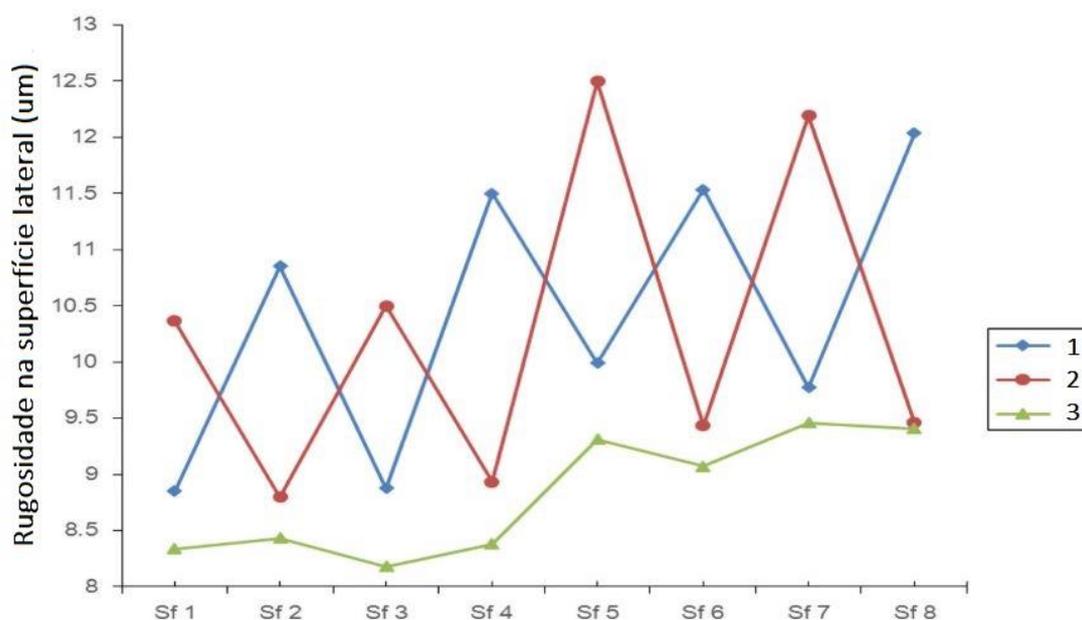


Figura 9 - Gráfico de linha da rugosidade na superfície lateral para as três estratégias estudadas no trabalho [27].

No caso da superfície lateral, como mostrado na Figura 9, os valores de rugosidade obtidos foram bem menores para o caso da estratégia 3, o mesmo ocorreu para o caso do nivelamento. Já para as estratégias 1 e 2 o que se nota é um perfil de zig-zag devido a questão de a varredura ser feita perpendicular ou paralela ao lado analisado, fazendo que no caso perpendicular, por exemplo, o pó é fundido pela radiação da energia do LASER, não atingindo a temperatura

de fusão da liga e gerando a irregularidade. O pó no caso das estratégias 1 e 2 tem menos tempo para resfriar uma vez que o LASER passa com uma frequência maior na região próxima pelo estilo de estratégia.

Dessa forma, o estudo concluiu que existe uma relação direta entre a direção da varredura e a qualidade da superfície lateral. Mostrando que a estratégia de varredura 3, em relação às demais, pode ser considerada a mais adequada para a liga Ti-6Al-4V, não deixando de considerar os demais parâmetros selecionados [27].

Song et al. [28] mostrou em seu trabalho, usando uma combinação de elementos finitos e parte experimental, o papel da estratégia de varredura no comportamento térmico e na distribuição de tensões residuais na liga Ti-6Al-4V preparada por FSL. O efeito no tamanho da poça de fusão também foi considerado na análise. A aplicação de uma peça fabricada por SLM depende diretamente da qualidade da peça final, inclusive em termos de trincas e tensões residuais.

Para a realização das análises, três estratégias de varredura foram escolhidas como ilustrado na Figura 10. A estratégia mostrada em (a) trata-se de uma varredura linear horizontal sem rotação entre as camadas. A (b) é uma varredura linear com rotação de 15° entre as camadas e a (c) é linear com variação de 90° entre as camadas.

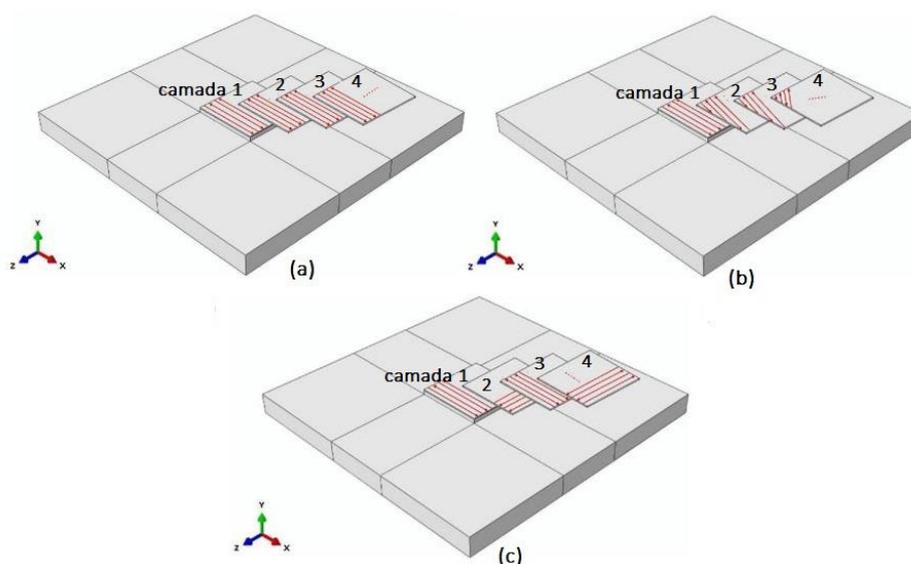


Figura 10 – Esquema das três estratégias de varredura: (a) varredura em linha, (b) com rotação de 15° e (c) com rotação de 90° [28].

As amostras foram preparadas por FSL para que fossem comparadas com os resultados obtidos na simulação. A tensão residual foi medida pelo método de difração de raios-X. Essa tensão é resultante do alto aporte energético localizado que é característico do processo que causa um gradiente de temperatura em relação às regiões próximas.

O estudo evidenciou que a temperatura aumenta rapidamente com a passagem do LASER, mas também reduz drasticamente quando o LASER se afasta e o tipo de estratégia influencia na distribuição de temperaturas entre as camadas quando o LASER percorre uma camada superior. Também foram medidas a largura e a profundidade da poça de fusão e encontrados valores bem próximos para as três estratégias. O tamanho da poça de fusão desempenha um papel vital na ligação metalúrgica entre as camadas e é altamente afetado pela velocidade de varredura e energia do feixe, não sendo afetado nesse caso pela estratégia de varredura.

Em relação à tensão residual, a partir dos dados obtidos foi verificado altos valores de tensão na região entre a camada e o substrato, que é uma região que tipicamente sofre processo de delaminação. As estratégias de varredura dificilmente afetam esse tipo de tensão, mas influenciam fortemente na componente de tensão ao longo da direção de varredura e na componente de tensão residual ao longo da direção depositada. Ao longo da direção de varredura e da direção depositada a tensão de tração e a compressão podem ser observadas na superfície superior da camada depositada para todas as estratégias, enquanto há apenas uma tensão compressiva pequena ao longo da região entre camada-substrato. Restringindo os três vértices do topo, estratégia (a) produz alta tensão ao longo da direção de varredura e pequena ao longo da direção depositada, de forma oposta a (c) com variação de 90°. Enquanto isso a (b) gera um relativo balanço entre as tensões nessas duas regiões. De forma geral, a conclusão foi que estratégia de varredura (b), com rotação de 15° entre as camadas gera a menor tensão residual entre todas as estratégias mostradas no estudo. O estudo também concluiu que a simulação numérica por elementos finitos corroborou qualitativamente com os dados obtidos via técnica de difração de raios-X [28].

Um outro estudo sobre a influência da estratégia de varredura em peças da liga de Ti-6Al-4V por FSL foi feito por *Dimitrov et.al.* [29]. Nesse caso foram comparadas duas estratégias de varredura, no entanto, os demais parâmetros não foram mantidos constantes entre as duas estratégias, de forma a tentar identificar a influência da variação de todos esses parâmetros na microestrutura e propriedades da peça final.

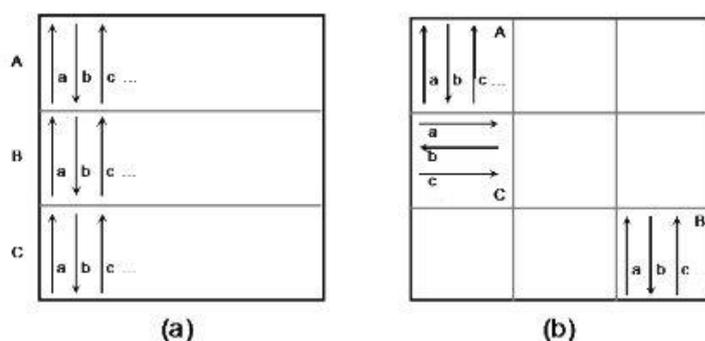


Figura 11– Estratégias de escaneamento utilizadas: (a) estratégia 1 e (b) estratégia 2 [29].

As estratégias de varredura selecionadas estão esquematizadas na Figura 11. Na estratégia 1, a seção transversal da amostra é dividida em tiras de 5 mm e a digitalização em cada camada sofre rotação em uma angulação desconhecida. No caso 2 (b), a amostra é dividida em quadrados de 5x5 mm. A direção de varredura do LASER é rotacionada em 90° entre os quadrados adjacentes. Cada camada ainda é deslocada em 1 mm em relação à camada anterior. O parâmetro em comum entre ambos casos é a espessura da camada de 30 μm e o substrato não sofrer preaquecimento. Além disso, apesar dos parâmetros distintos, os valores de energia são próximos.

A Figura 12 (a) e (b) mostra um modelo de distribuição de temperaturas para os dois casos calculados para uma única faixa de varredura. A simulação indica uma profundidade maior da poça de fusão e temperatura mais alta na estratégia 1. A estratégia 2 possui uma taxa de resfriamento um pouco mais lenta. Esses dados preliminares mostram que existem diferenças significativas entre as estratégias como um todo e que podem impactar diretamente nas tensões residuais geradas na peça final.

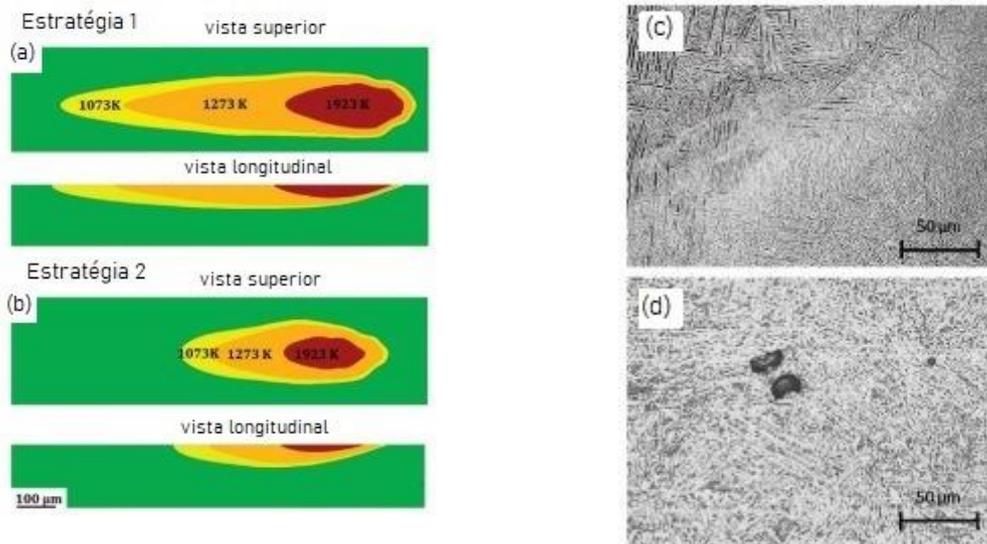


Figura 12– Perfil de distribuição de temperatura das estratégias de varredura utilizadas no estudo e microestrutura obtida por (a) estratégia 1 e (b) estratégia 2. Em (c) e (d) microestrutura obtida nas amostras como contruídas [29].

A Figura 12 (c) e (d) mostra as microestruturas obtidas no processo de FSL. Como esperado, foi obtido uma estrutura considerada martensítica, de morfologia acicular na forma de placas finas, devido principalmente à elevada taxa de resfriamento característica do processo. A estratégia 2 levou a uma microestrutura um pouco menos refinada, sendo sugerido pelos autores que uma taxa de resfriamento mais lenta foi aplicada devido aleatoriedade de varredura entre as camadas.

Ambas estratégias resultaram em altos valores de densidade relativa, superiores à 99,7%, no entanto, pela técnica de tomografia foi identificado uma diferença na distribuição de porosidade na estratégia 2. A distância entre os poros coincide com a distância de hatch e com as bordas das ilhas, enquanto os poros maiores coincidem com o espaçamento de 1 mm dado entre as ilhas de camadas adjacentes.

Os valores de limite de def. elástica, deformação à ruptura e demais propriedades mecânicas não apresentaram variações significativas entre as estratégias.

Os valores de tensão residual encontrados para a estratégia 1 foram bem superiores aos da estratégia 2, o que foi atribuído à sequência aleatória de exposição das ilhas e um gradiente de temperatura consideravelmente mais baixo que no caso 1 [29].

O efeito da estratégia de varredura na topografia da superfície, porosidade e microestrutura da liga Ti-6Al-4V processada por FSL foi estudado por *Valente et al.* As amostras em formato cúbico foram produzidas mantendo os parâmetros como potência do LASER, distância entre trilhas e velocidade de varredura constantes e variando a estratégia de varredura conforme o esquema mostrado na Figura 13 abaixo. No esquema, (a) é um escaneamento linear simples, em trilhas antiparalelas, (b) em ilhas usando trilhas invertidas-paralelas-entrelaçadas e (c) o mesmo esquema de ilhas usando um padrão de 6 tipos de escaneamento: 1. espiral de fora para dentro, 2. espiral de dentro para fora, 3. trilhas antiparalelas, 4. trilhas paralelas, 5. trilhas paralelas-entrelaçadas e 6. trilhas invertidas-paralelas-entrelaçadas. O tamanho das ilhas foi de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$.

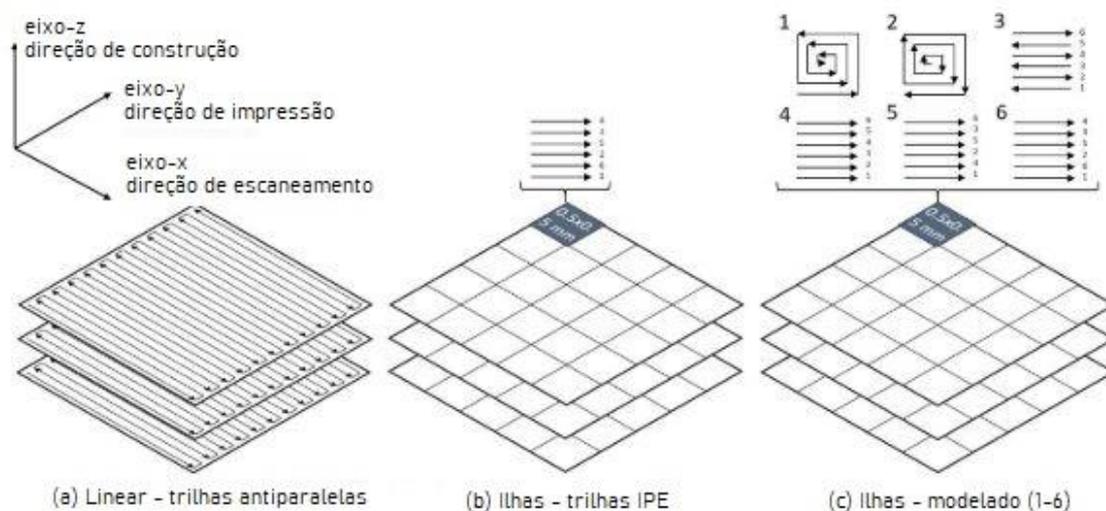


Figura 13 – Estratégias de escaneamento utilizadas para a fabricação das peças por FSL [30].

A topografia da superfície das amostras foi analisada utilizando um microscópio *Infinite Focus* (IFM), da Alicona, que é basicamente um sistema de medição 3D altamente preciso que permite a medição de rugosidade utilizando sensores. Os resultados estão mostrados na Figura 14. Para o caso (a), existe

uma ilha em verde no primeiro quinto na direção de impressão e o aumento da altura nas bordas diminui ligeiramente ao longo da direção de impressão y. No caso (b) é possível observar uma variação topográfica correspondente com a geometria das ilhas de varredura. A altura é maior, em vermelho, no primeiro canto varrido para todos os casos, enquanto os “vales verdes” foram escaneados depois, mantendo um padrão coerente já que a estratégia utilizada em todas as ilhas foi a mesma. Foi identificado que o padrão começa logo nas primeiras camadas e permanece, possivelmente se agravando, até as camadas superiores. Isso está ligado à varredura ser feita em ilhas individuais que durante a varredura ficam cercadas por pó sem possuir uma ilha vizinha que já foi varrida anteriormente. No caso (c), o padrão de topografia acompanhando o formato das ilhas se repete, como esperado. No entanto, como são usadas varreduras de tipos diferentes, o padrão de “picos e vales” é diferente do caso anterior. Algumas ilhas com formas quase circulares em branco e azul podem ser identificadas na imagem. Elas são desenvolvidas nos casos que a varredura seguiu o padrão 1 ou 2 citado anteriormente.

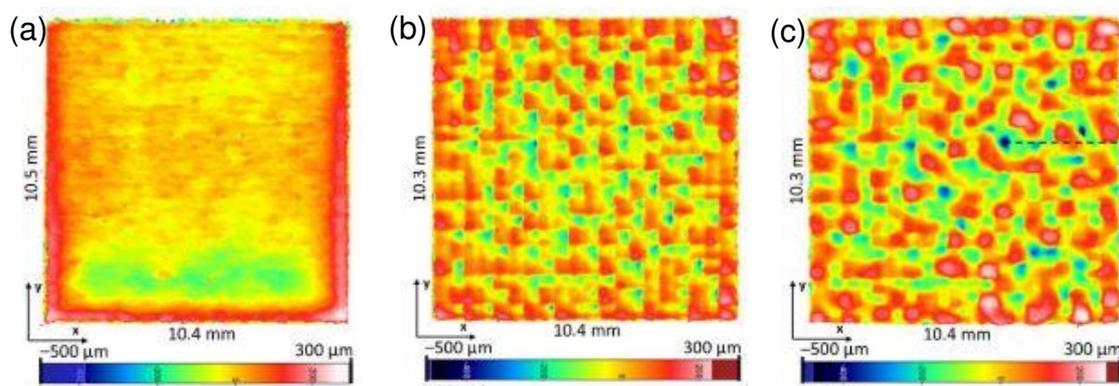
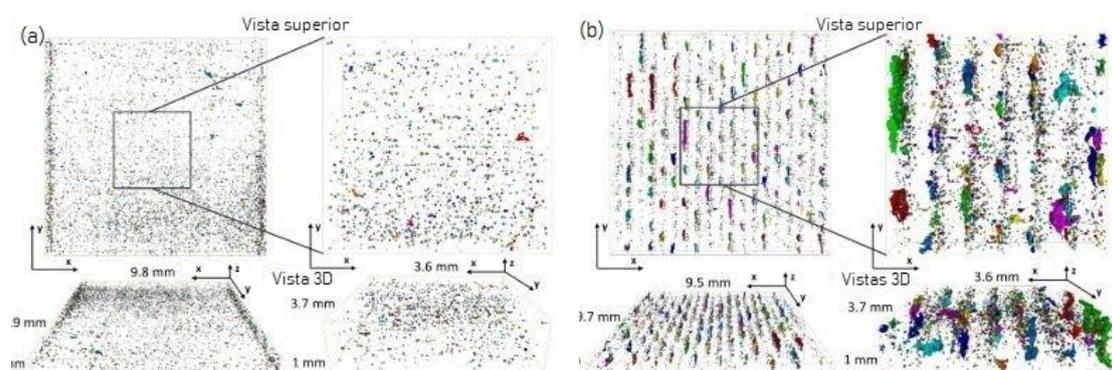


Figura 14 – Imagens da superfície em contraste de cor obtidas no microscópio *InfinityFocus* para as três varreduras: (a) escaneamento linear simples, (b) em ilhas e (c) em ilhas usando 6 esquemas de varredura diferentes entre as ilhas [30].

As imagens mostradas na Figura 15 são reconstruções feitas através da técnica de tomografia computadorizada e ilustram como a estratégia de varredura, mantendo os demais parâmetros constantes, tem efeito direto no formato e distribuição da porosidade nas amostras processadas por FSL. As

imagens mostram uma projeção de todos os poros, o que dá uma impressão exagerada de porosidade. No caso (a), correspondente à varredura linear simples, os poros são principalmente esféricos e variam de tamanho. Existe um certo alinhamento ao longo do eixo x, ao longo das linhas de varredura e uma distribuição não homogênea, com certa concentração, por exemplo, na região do vale verde”. Em (b), é notado além de porosidade esférica, a falta de fusão devido a um efeito de borda que ocorre entre as ilhas. Esses defeitos estão localizados ao longo de linhas paralelas à direção y e são identificados por suas formas irregulares. Esse efeito de borda está relacionado ao fato de que ao varrer a primeira ilha, um pouco de pó da ilha adjacente é fundido deixando as bordas mais elevadas e causando falta de pó para ser fundido na ilha adjacente. Por fim, no caso (c) é observado um menor índice de defeitos de falta de fusão, indicando que neste caso as ilhas são melhor fundidas. Algumas ilhas possuem densidade elevada de porosidade esférica em relação a outras, devido à diferença de estratégias utilizadas. Várias ilhas mostram depressões combinadas com pouca porosidade esférica, sendo que alguns poros evoluíram para defeitos do tipo funil, como o poro amarelo mostrado na Figura 15. Esses defeitos profundos são observados em ilhas que foram preenchidas após a conclusão de ilhas vizinhas.



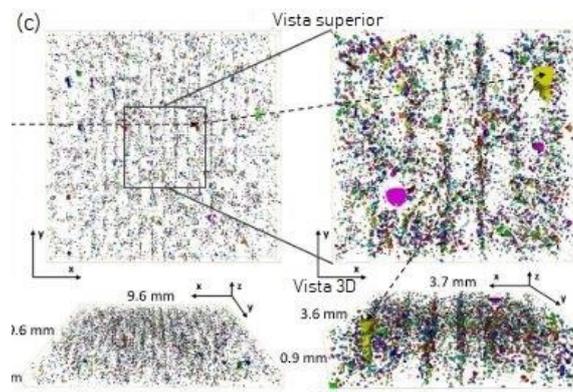


Figura 15 – Imagens 3D obtidas através da tomografia de μ CT. Em cada imagem está mostrada a vista superior à esquerda e ao lado um aumento de 4X da área selecionada. A imagem (a) corresponde à estratégia linear, a (b) em ilha com trilhas e (c) em ilhas utilizando 6 padrões de varredura distintos.[30].

Em relação à dureza, as amostras apresentaram valores bem próximos, com uma incerteza associada muito elevada. No entanto, uma observação interessante foi que os valores aumentaram na porção superior da amostra, indicando uma possível variação de microestrutura.

Em linhas gerais, os principais resultados trazidos pelo trabalho foram: a amostra com varredura linear (a) foi a que apresentou menor rugosidade, mas distribuída de maneira desigual. A amostra (a) também apresentou o menor valor de porosidade (0,4%), sendo em maioria porosidade esférica. A estratégia em ilha (c) conseguiu reduzir a porosidade em relação a (b), de 1,4 para 0,8%, principalmente a falta de fusão.

O trabalho também mostrou a influência na microestrutura em relação à direção dos grãos β alongados, da morfologia da martensita e decomposição em α/β lamelar. Na estratégia em ilhas (b) os grãos da fase β ficaram no sentido da direção de impressão (y) devido à falta de rotação entre as cadeias. A decomposição de α' em α/β foi observada na base da amostra com estratégia linear (a), mas não foi observada nas amostras com estratégia em ilhas, causando a diminuição da dureza na amostra linear falada anteriormente. No esquema de varredura (c), devido às diferentes estratégias locais que levaram a históricos térmicos diferentes, os grãos de β ficaram irregulares e a morfologia da martensita não homogênea. No geral, ficou claro que a estratégia de

varredura causa alteração no histórico térmico e conseqüentemente na microestrutura. No entanto, não é totalmente compreensível o papel que a excessiva porosidade, no caso das amostras em ilha, desempenha na diferença de histórico térmico entre as amostras [30].

3.2.2 Variáveis de Solidificação no processo de FSL

Podemos estabelecer comparações entre as estruturas formadas na solidificação em processos de solda e nos processos de manufatura aditiva quando eles possuem a mesma fonte de calor, que neste caso é o LASER. A estrutura dos grãos e formação de textura é altamente dependente do tamanho e formato da poça de fusão formada. Esse formato é dependente dos parâmetros que estão sendo utilizados no processo: intensidade da fonte de calor e velocidade de varredura. Além disso, precisam ser consideradas variáveis importantes que são o gradiente de temperatura G e a taxa de crescimento R [8].

Em geral nos processos de SLM, a camada de metal depositada possui a mesma composição química da camada anterior, o que faz com que o crescimento do grão se dê de forma epitaxial a partir do substrato, uma vez que eles possuem a mesma estrutura cristalina, não havendo uma barreira de energia de ativação. A partir daí ocorre o crescimento que na região próxima ao contorno é determinada pelo metal base, mas longe dessa região a microestrutura é dominada pela crescimento "competitivo". A direção média do crescimento será aproximadamente perpendicular à interface sólido/líquido e paralela ao gradiente de temperatura máximo, mas em sentido contrário ao fluxo de calor, conforme esquematiza a Figura 16 para o caso de uma solda. Existem direções preferenciais para o crescimento conforme a estrutura cristalina do material: direções $\langle 100 \rangle$ para metais com estrutura cúbica e $\langle 11-20 \rangle$ para metais que cristalizam com estrutura hexagonal compacta [31].

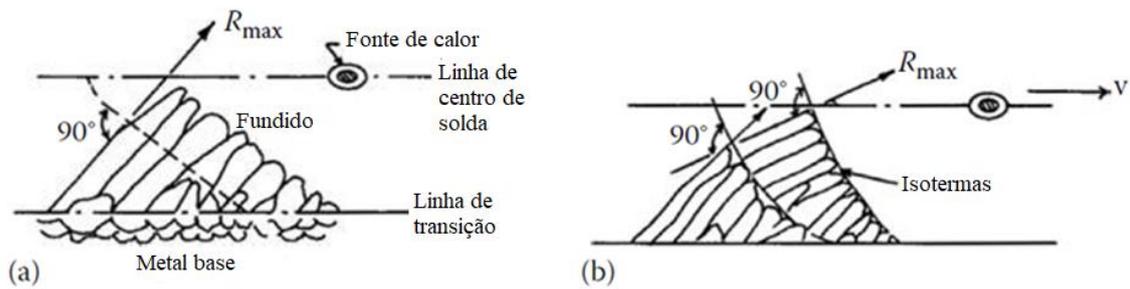


Figura 16 - Crescimento dos grãos colunares para o caso de uma solda [31].

Outro aspecto importante de ser analisado é a influência do aumento da velocidade de varredura na geometria da poça de fusão. Quando se aumenta o valor de v , a poça de fusão passa de elíptica, relacionado a um gradiente térmico mínimo ao longo da linha central, capaz de dissipar calor rapidamente, para um formato de gota (Figura 17). Neste caso, é possível observar um desvio significativo na superfície de solidificação sendo a taxa de crescimento máxima ao longo da interface S/L sempre menor que a velocidade da fonte. Assim, tem-se G praticamente constante até a linha central da poça de fusão, inviabilizando a variação de direção de crescimento dos cristais [31].

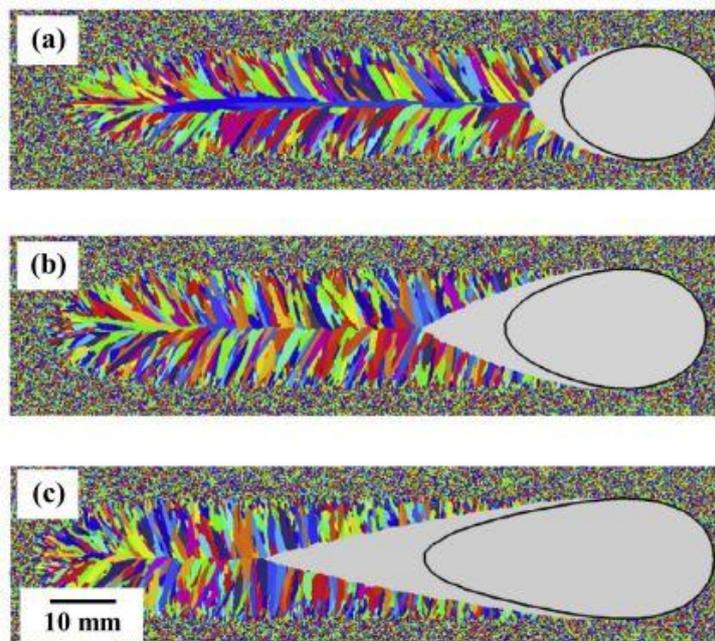


Figura 17 - Tipos de poça de fusão em função da velocidade de varredura: a) 1 mm/s, b) 2 mm/s e c) 5 mm/s [8].

A Figura 18 ilustra através de um mapa, o efeito do gradiente de temperatura G e da taxa de crescimento R na evolução da estrutura de solidificação. Esse mapa auxilia na previsão da estrutura que será formada na solidificação.

O valor de G é maior em materiais com condutividade térmica menor e também é maior para processos com alta densidade de energia, como os processos envolvendo LASER ou feixe de elétrons. O parâmetro G/R determina o modo de solidificação enquanto o $G \cdot R$ influencia diferentemente na escala da microestrutura formada, sendo chamado de taxa de resfriamento $T = G \cdot R$. Processos como a FSL possuem taxas de resfriamento na faixa de $10^3 - 10^6$ K/s, que são consideradas extremamente elevadas quando comparadas com outros processos [8,24].

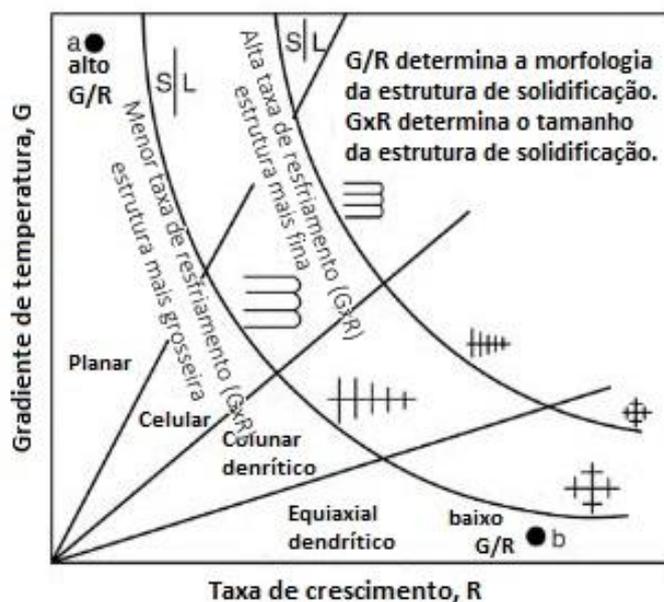


Figura 18 - Possíveis microestruturas de solidificação em função das relações entre os valores de G , R e T . Adaptado de [8].

Como é possível observar pelo mapa, taxas de crescimento baixas com gradiente térmico elevado leva a formação de uma interface planar. Já taxas elevadas de crescimento e baixos valores de G , a morfologia é dendrítica. No caso do processo de FSL teremos tanto um gradiente térmico elevado como uma taxa de crescimento elevada, enquadrando o mapa dentro do campo de

crecimento celular. O crescimento dessas células em determinadas direções irão levar à formação das duas microestruturas mais comuns de serem observadas para processos de manufatura aditiva são a colunar e equiaxial.

Na formação da microestrutura final, o tamanho dos grãos será afetado por alguns fatores, entre eles a taxa de resfriamento. Como já foi mencionado, taxas mais elevadas irão gerar uma estrutura com grãos mais refinados. Como essa taxa diminui à medida que a altura da camada aumenta, a estrutura torna-se mais grosseira nessa região em relação às camadas inferiores. Além disso, um outro fator importante é a estratégia de varredura. Como já foi dito, na solidificação ocorre o crescimento epitaxial e competitivo entre os grãos, de forma que os grãos com melhor alinhamento com a frente de solidificação são selecionados, o que gera como resultado um menor número de grãos com maior tamanho. Essa questão é parte da justificativa de se buscar entender como a alteração na estratégia de varredura utilizada irá afetar a microestrutura final formada.

Em vários estudos sobre FSL de ligas de Ti têm sido relatado a formação de grãos colunares e grãos equiaxiais [32–34]. Os grãos colunares são mais grosseiros e por se encontrarem alinhados orientados ao longo de uma direção específica são caracterizados pela anisotropia de propriedades mecânicas, o que irá afetar diretamente as aplicações que envolvem tensões multidirecionais. Enquanto isso, os grãos equiaxiais são geralmente menores e com propriedades isotrópicas. Ductilidade e resistência à tração diminuem significativamente quando temos somente grãos colunares, o que é amenizado pela presença de grãos equiaxiais refinados [8].

3.3 Metalurgia das ligas de Ti-Nb

As ligas de titânio, devido as características destacáveis como elevada resistência mecânica específica e resistência a corrosão, vêm ganhando cada vez mais aplicações nas indústrias aeroespacial, química, biomédica e LASER [6,35]. Além disso, essas ligas são extremamente versáteis de forma que com uma seleção cuidadosa de composição química, tratamento térmico e a rota de

processamento, pode-se obter diversas configurações microestruturais e propriedades físicas [6]. O Ti é um metal de transição com núcleo relativamente leve e diâmetro atômico mediano, favorecendo a solubilidade de elementos de liga que vão impactar diretamente nas fases que serão formadas [35].

O Ti apresenta alotropia, isto é, pode cristalizar em diversas estruturas cristalinas que são estáveis em determinadas faixas de temperatura, a transição entre as fases ocorre na chamada temperatura *transus*. O Ti puro a temperatura ambiente possui uma estrutura hexagonal compacta (HC), chamada de Ti- α . Essa fase é estável até a temperatura de transformação β -*transus*, que é na faixa de 882° C. Acima dessa temperatura e abaixo da temperatura de fusão (1670°C) a fase estável é a chamada Ti- β , que possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), sendo menos compacta que a fase HC, levando a uma expansão do cristal devido a transformação. O intervalo de temperaturas nas quais uma fase é estável pode mudar de acordo com a adição dos elementos de liga que são divididos em neutros, α e β -estabilizadores. A adição desses elementos irá resultar em três classes de ligas diferentes a temperatura ambiente: α , $\alpha+\beta$ e β , cada uma com propriedades específicas, uma vez que tanto os mecanismos de deformação plástica como a taxa de difusão estão intimamente ligados com a estrutura cristalina, que é diferente para os três casos [35,36].

A adição de elementos α -estabilizadores, com destaque para o alumínio, irá aumentar a temperatura β -*transus* fazendo com que a fase α seja estável até temperaturas mais elevadas. Além disso, esses elementos são responsáveis por desenvolver o campo de duas fases $\alpha+\beta$ como ocorre nas ligas Ti-6Al-4V. Os elementos intersticiais como oxigênio, nitrogênio e carbono também se enquadram nessa categoria. Já os β -estabilizadores, ou betagênicos, vão reduzir essa temperatura aumentando a faixa de estabilidade desta fase. Eles são metais de transição localizados à direita do Ti, como Nb e Ta, ambos presentes na composição da liga deste estudo e V e Mo. Os β -estabilizadores ainda se dividem β -isomorfo (como Mo, V e Ta) com solubilidade completa do soluto no Ti e β -eutetóide (Cu, Cr, Co, Ni), que induz a formação de uma reação eutetóide. O H é um intersticial que também se encaixa entre os elementos estabilizadores da fase β [35,36].

A Figura 19 [37] mostra um diagrama de fases tridimensional esquematizando a relação entre os tipos de elementos, as fases formadas e a classificação da liga em cada caso.

As ligas Ti- β vem se destacando em termos de aplicações devido às suas propriedades como menor módulo de elasticidade em relação a outras ligas da mesma categoria, boa relação resistência mecânica/densidade, tenacidade, resistência à corrosão e resistência a fadiga. No campo das aplicações que envolvem biocompatibilidade, destaca-se as ligas do sistema Ti-Nb-Zr-Ta, que é tema de estudo desse trabalho. Isso porque tanto o Ta como o Nb são os mais potentes estabilizadores da fase β e ajudam na redução do módulo de elasticidade da liga. O Zr é considerado um estabilizador fraco mas desempenha um papel importante nesse sentido quando ligado ao Nb, além de aumentar a resistência à corrosão e o limite de resistência a tração. Além disso, esses elementos não são tóxicos, elevando seu potencial para aplicações biomédicas livres de Ni [35,38].

A principal preocupação em relação à incompatibilidade de módulo de elasticidade entre o osso e o implante está relacionada ao fenômeno de *stress shielding* (ou blindagem de tensões, em tradução livre), podendo causar fratura e reabsorção óssea com conseqüente afrouxamento da prótese, originados das complexas interações entre o osso e o material e geometria da prótese. Isso faz que a prótese tenha que ser substituída em um intervalo menor de tempo, submetendo o paciente a um novo procedimento cirúrgico. *Antoniali et al.* [39] mostrou resultados interessantes ao aplicar um revestimento de uma liga TNZT (liga β) sobre uma prótese de composição Ti-6Al-4V (liga $\alpha + \beta$), que possui maior módulo de elasticidade que a anterior. O trabalho mostrou que a aplicação do revestimento conseguiu reduzir o *stress shielding* quando comparado ao caso da liga sem revestimento que possui maior módulo de elasticidade.

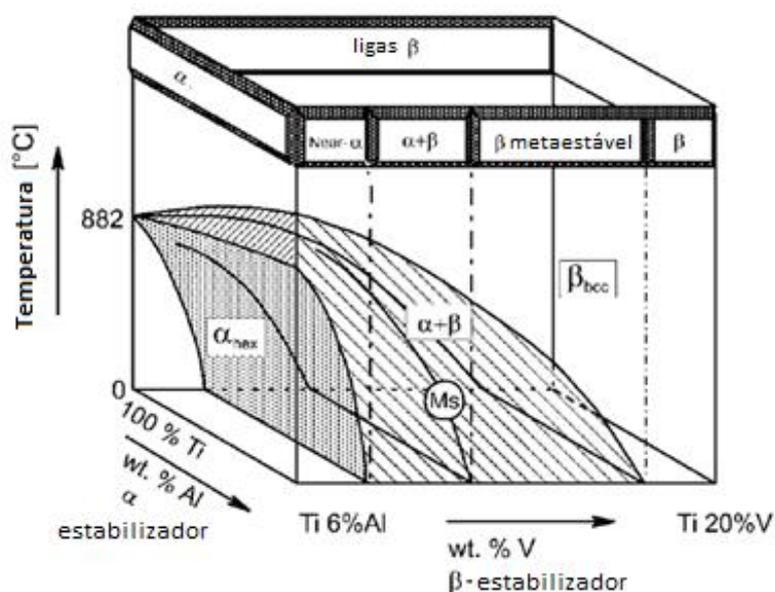


Figura 19 - Diagrama tridimensional de classificação das ligas de Ti. Adaptado de [37].

Além das fases estáveis previstas no diagrama, nas ligas do sistema Ti-Nb podem ser formadas fases metaestáveis a partir do resfriamento rápido da fase β . Essas fases são: α' (hexagonal), α'' (ortorrômbica) e ω . Existem dois tipos de fase ω : atérmica, formada durante o resfriamento rápido a partir de β e inibe a formação de α , e a isotérmica que é formada no tratamento térmico de envelhecimento e pode gerar fragilização da liga. A Figura 20 mostra um diagrama de fases estável $\alpha - \beta$ sobreposto pelo diagrama metaestável da fase ω . O diagrama foi feito com base em recentes cálculos termodinâmicos usando um modelo de solução regular [40].

O diagrama da Figura 21 ilustra a formação de fases de acordo com o teor de β - estabilizadores, como o Nb, mostrando tanto a formação de fases estáveis, α e β , como das metaestáveis, α' , α'' e ω . Considerando o caso do Nb, para concentrações menores que C1 (13,1 wt% Nb), a fase β se transforma em α' (martensita HC), sendo $M_s^{\alpha'}$ a temperatura de início da transformação martensítica. Entre C1 e C4 (39,9 wt%), forma-se a martensita α'' em detrimento da anterior. Isso porque a partir de C4 a temperatura $M_s^{\alpha''}$ cai abaixo da temperatura final de têmpera T_q . Para concentrações maiores que C3 (28,5% wt Nb) e C6 (56 wt% Nb), tem-se a retenção de β metaestável retida pelo resfriamento rápido. A partir de C6 β é termodinamicamente estável.

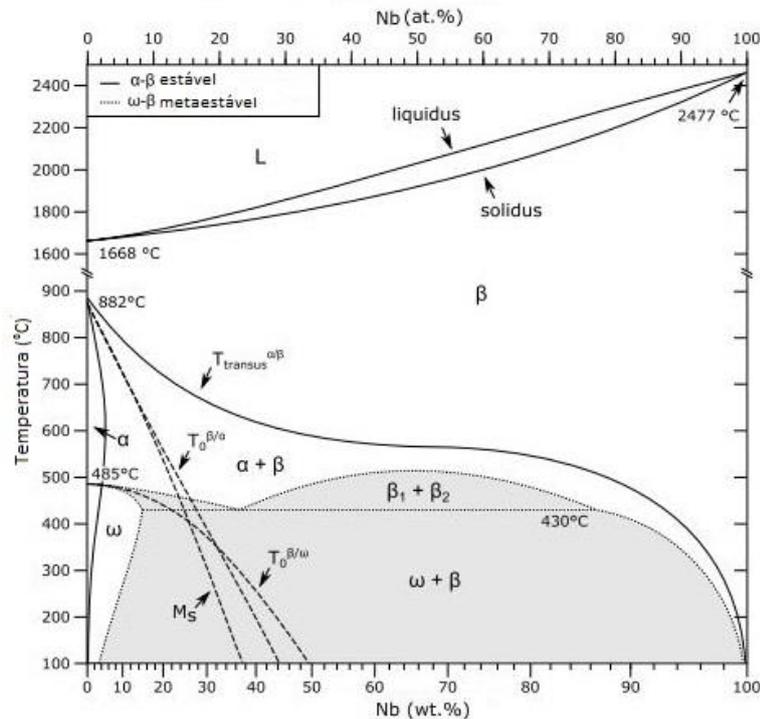


Figura 20 - Diagrama de fases estáveis e metaestáveis calculado para o sistema Ti-Nb. As áreas cinzas são as regiões de duas fases. Adaptado de [6].

Uma outra transformação que pode ocorrer é a alotrópica metaestável $\beta \leftrightarrow \omega$, que compete com a formação de α'' durante o resfriamento rápido. Neste caso a fase é chamada de ω atérmica. Essa transformação pode ocorrer no intervalo de transformações C2 (25,5 wt% Nb) e C5 (52% wt% Nb).

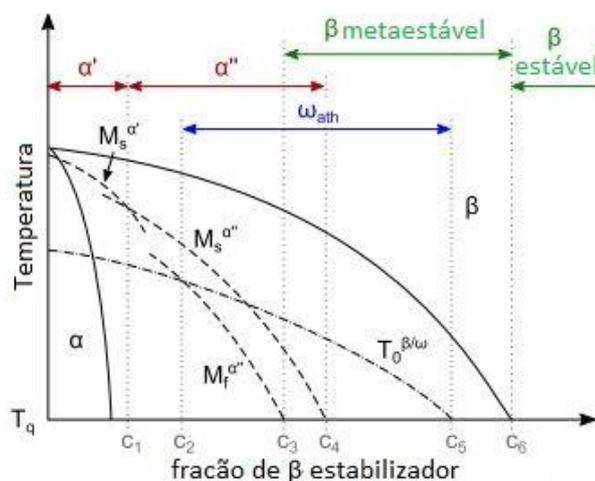


Figura 21 - Diagrama de fases do sistema isomorfo Ti- β com as fases estáveis e metaestáveis. Adaptado de [6].

3.4 Ligas de Ti processadas por Fusão Seletiva a Laser

As ligas de Ti são interessantes para aplicações biomédicas e o processo de Fusão Seletiva a Laser vem sendo cada vez mais estudado como uma forma eficiente de processamento dessas ligas. Inicialmente, era comum os estudos girarem em torno do Ti comercialmente puro e da liga Ti-6Al-4V. Eles são classificados como o primeiro de três grupos nos quais se pode dividir as ligas de titânio e, apesar da excelente resistência a corrosão e resistência mecânica, possuem módulo de elasticidade muito superior ao do osso humano. Existe uma segunda classe que compreende as ligas Ti-Ni, mas que apresentam risco de corrosão e liberação de elementos tóxicos no organismo. Por fim, as ligas Ti- β vem se mostrando promissoras para essa aplicação, por possuírem módulo de elasticidade mais próximo do osso, com destaque para as Ti-Nb-Zr-Ta, sendo a liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (wt%) tema de estudo nesse trabalho. A presença dos elementos Nb, Zr e Ta é relatada como responsável pela melhoria das propriedades mecânicas associada com a diminuição do módulo de elasticidade [1,4].

As propriedades como módulo elasticidade serão diretamente dependentes da fração de fase β presente na estrutura. Em algumas ligas de Ti, tratamentos térmicos que levam a precipitação de fase α trazem melhoria nas propriedades mecânicas e no valor do módulo de elasticidade, no entanto, para alguns casos como o da liga Ti-34Nb-9Zr-8Ta, foi reportado que o envelhecimento com consequente precipitação de uma fase B2 ordenada foi deletério para essas propriedades [1]. Além disso, é importante um ótimo controle do tipo e distribuição da porosidade e da microestrutura formada na solidificação, de forma que diversos estudos recentes vêm buscando formas de otimização dos parâmetros de processo [4].

Um trabalho de Zhang *et al.* [41] investigou a produção de amostras da liga Ti-24Nb-4Zr-8Sn por fusão seletiva à LASER em comparação com amostras produzidas convencionalmente. Foram produzidos cubos utilizando uma potência de 200W, velocidades de varredura entre 50 e 900 mm/s e camadas de espessura constante igual a 100 μ m. A variação da velocidade está ligada com a variação de energia de forma inversamente proporcional. O trabalho mostrou

que, inicialmente, como era esperado, o aumento da energia fornecida ao pó resulta numa melhor fusão e maior densidade e dureza finais. No entanto, uma vez que esse pó esteja totalmente fundido, há pouco benefício em aumentar mais a energia. Há um limite superior para esse aumento, de forma que em velocidades muito baixas para a mesma potência, começa a ocorrer a formação de bolas de fusão, o que é comumente chamado de efeito “*balling*”, além de outros defeitos de fusão que acabam por causar uma queda na densificação da amostra. As micrografias da Figura 22 ilustram bem esses efeitos. A imagem (a) é relativa a uma amostra produzida com velocidade de 550 mm/s e densificação resultante de 99,3% (medida por Arquimedes). Nela é possível observar que o pó foi totalmente fundido, sem porosidade aparente. Já a figura (b) corresponde a amostra feita com velocidade de 650 mm/s, que resultou em densidade de 98,2%, enquanto a (c) 800 mm/s apresentou densidade de 95,8%. Em (b) já é possível notar a presença de partículas não fundidas, associadas ao insuficiente aporte de energia fornecido. Já em (c), além das partículas não fundidas que estão em maior quantidade, também está presente a porosidade aparente.

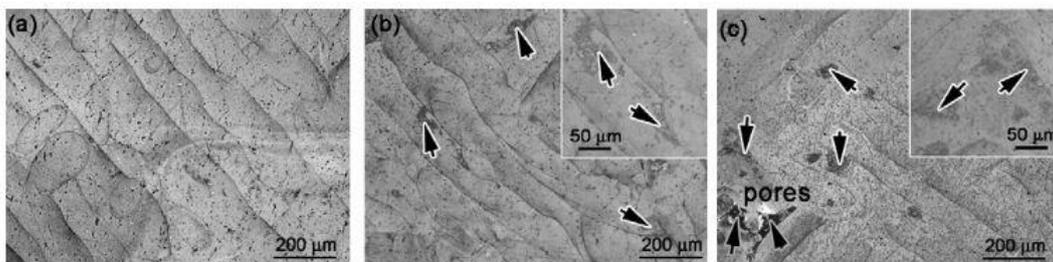


Figura 22 - Microscopia ótica de amostras processadas com diferentes velocidades de varredura: (a) 550 mm/s, (b) 650 mm/s e (c) 800 mm/s. Os contornos cinza simbolizam as trilhas. Adaptado de [41].

As propriedades mecânicas das amostras produzidas por FSL foram comparadas com amostras produzidas convencionalmente por laminação e por forjamento a quente. Apesar de a amostra ter sido testada na direção de construção que tende a ser a direção mais fraca, os valores de módulo de Young e limite de resistência a tração foram ligeiramente menores do que o das peças produzidas de maneira convencional [41].

Um outro estudo também buscou investigar a densificação e evolução da microestrutura para o Ti comercialmente puro, relacionando as propriedades com os possíveis defeitos de fabricação que ocorrem tipicamente no processo de FSL envolvendo Ti e suas ligas. As amostras na forma de cubos foram produzidas no equipamento de FSL sob atmosfera controlada de argônio utilizando o parâmetro de potência previamente otimizado $P = 90 \text{ W}$ e diferentes velocidades de varredura (100, 200, 300 e 400 mm/s) e conseqüentemente quatro diferentes aportes de energia. As amostras foram analisadas por difração de raios-X e os resultados mostraram a formação de uma fase α HCP para a velocidade de 100 mm/s, enquanto para velocidades acima de 200 mm/s a transformação foi para martensita α' . Isso porque as taxas de resfriamento elevadas típicas do processo de FSL, que são na faixa de 10^3 a 10^6 K/s [8] possibilitam a formação de fases metaestáveis. Foi constatado, então, que a mudança de parâmetros exerceu influência no posicionamento e intensidade dos picos de difração. Maiores velocidades geraram picos menos intensos e mais deslocados para a direita [42].

A observação da microestrutura das amostras processadas levou a conclusão de que velocidades baixas e conseqüentemente aportes de energia altos resultaram na ocorrência do efeito *balling*, que leva justamente a formação de bolas na microestrutura. Da mesma forma, o extremo oposto de velocidades muito elevadas resulta numa frente de solidificação turbulenta e também a ocorrência do efeito *balling* [43,44]. Os melhores resultados nesse sentido foram obtidos para o caso intermediário de velocidade igual a 200 mm/s.

Um outro aspecto em relação à velocidade é que quando são usados valores baixos, o tempo de permanência do LASER numa região da poça de fusão é maior e, portanto, maior a entrada de energia naquela região. Isso baixa a viscosidade e gera uma instabilidade do fundido fazendo com que gotas de líquido espirrem para frente de solidificação, gerando defeitos. Por outro lado, quanto maior for a velocidade de varredura, mais significativo será o chamado efeito Marangoni, que é um efeito de convecção do líquido sendo o principal responsável pela troca de calor na poça de fusão. O fluxo da superfície do líquido ocorre de uma região de baixa para uma de alta tensão superficial, mudando a

direção de fluxo do líquido de radial para de fora para dentro. O fluxo radial para dentro faz com que o líquido esferoidize em direção ao centro do feixe de LASER e aumente a tendência para formação de bolas grosseiras. Nessa situação, o avanço da frente de solidificação é perturbado e interrompido.

No trabalho de *Antonyamy et al.* [45] foi estudado a formação da microestrutura da liga Ti-6Al-4V por diferentes processos de MA e sua influência nas propriedades mecânicas. Para o caso da FSL as amostras foram produzidas com potência de 170 W, velocidade de 1,25 m/s e espessura da camada de pó de 30 μm . Avaliando a microestrutura percebeu-se a formação de grãos colunares finos da fase β crescendo paralelamente à direção de construção. A Figura 23 mostra o mapa de orientação obtido pela técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD). Observa-se no mapa obtido no centro da peça, em (c), o crescimento $\langle 001 \rangle_{\beta}$ de grãos colunares até uma certa altura e depois o crescimento é interrompido e novos grãos colunares começam a crescer junto com uma fração de grãos equiaxiais. Os grãos colunares crescem na direção de extração de calor, paralelamente à direção na qual as camadas são depositadas $\langle 001 \rangle // N_z$. O comprimento medido desses grãos foi de 1 a 3 mm, o que indica que cresceram através de diversas camadas, uma vez que as camadas tinham altura de cerca de 30 a 40 μm .

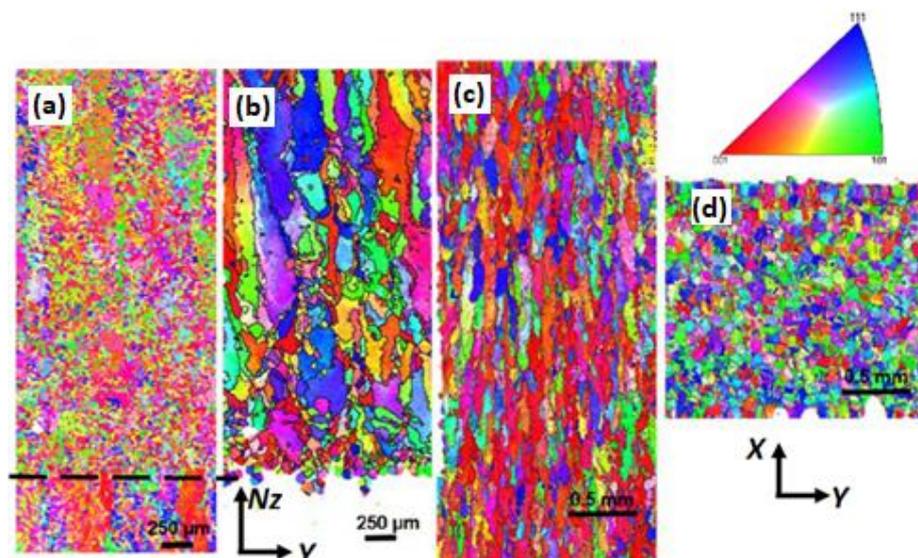


Figura 23 - Mapas de orientação por EBSD para uma amostra produzida por FSL. Em (a) fase α a temperatura ambiente, (b) grãos da fase Ti- β imediatamente acima do substrato, (c) na direção de deposição das camadas, N_z e (d) na seção transversal do depósito [45].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental do presente trabalho foi desenvolvida em três principais etapas: *i.* Caracterização do pó metálico adquirido comercialmente, *ii.* Otimização de parâmetros e fabricação das peças por FSL e *iii.* Caracterização e ensaios mecânicos das peças consolidadas. A etapa *ii* foi realizada com apoio do *Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (IFW-Dresden)* e do aluno Rodolfo Batalha, enquanto a primeira e a terceira etapas (*i* e *iii*) foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa-UFSCar).

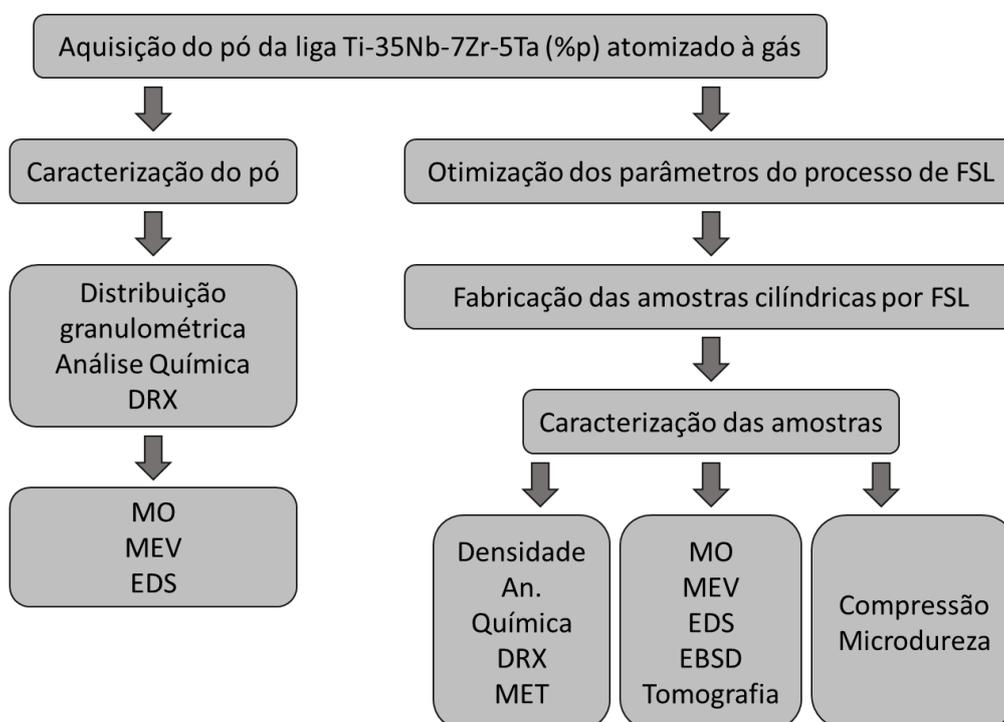


Figura 24 - Sequência metodológica de realização do trabalho. MO (microscopia ótica), MEV (microscopia eletrônica de varredura), EDS (espectroscopia por energia dispersiva), DRX (difração de raios-X), DSC (calorimetria diferencial de varredura), MET (microscopia eletrônica de transmissão), EBSD (difração de elétrons retroespalhados).

4.1 Caracterização do pó da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p)

Para o estudo foi escolhida a liga quaternária Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p.) ou Ti-24Nb-5Zr-2Ta (%at.), que é uma liga com estrutura β estável a temperatura ambiente com módulo de elasticidade de 50-70 GPa, desenvolvida para aplicação biomédica nos anos 2000 [46].

O pó da liga em questão foi adquirido da ERCATA GmbH, empresa alemã que comercializa elementos, ligas e pós metálicos, com as especificações: 2 kg de pó obtido por atomização a gás em argônio, pureza de 99,995% (residuais H – 8,87 ppm, O - 329 ppm) e partículas esféricas com tamanho entre 20-150 μm .

A caracterização do pó metálico se iniciou com a análise química para confirmação do teor dos elementos, seguida por uma análise de oxigênio. Para análise do conteúdo dos elementos principais foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP – OES) e para o caso dos residuais (oxigênio, hidrogênio e nitrogênio) foi feito o uso das técnicas analíticas por diferença de termocondutividade e absorção de radiação infravermelho, através do equipamento LECO OHN-836. As análises foram realizadas no Centro de Caracterização de Materiais do DEMa – CCDM.

A identificação de fases presentes foi feita através da técnica de difração de Raios-X, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, utilizando o difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance ECO. A fonte de emissão característica é o Cu- $K_{\alpha 1}$ com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA} / 8,047 \text{ keV}$ e potência 1,0 kW (40kV x 25 mA), operando com variação 2Θ entre 5 e 90° com passo de 2°/min.

O pó foi peneirado utilizando o agitador Haver EML 315, com as peneiras de abertura de 20, 32, 45, 75, 106 e 150 μm e, a partir dos dados da massa retida em cada peneira foi possível obter um perfil aproximado da curva de distribuição granulométrica e a fração utilizada no processo foi de 45 – 106 μm .

A caracterização seguiu com análise morfológica do pó através da microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Utilizando o sistema de EDS da Bruker acoplado ao MEV foi possível também fazer o mapeamento de composição química do pó.

4.2 Otimização dos parâmetros de fabricação das peças por FSL

A determinação dos parâmetros mais adequados para confecção das amostras é realizada inicialmente através da fabricação das chamadas trilhas simples, em que somente uma camada de pó é fundida pelo LASER. Elas são fabricadas variando o par de parâmetros potência e velocidade de varredura do LASER. Como pode ser observado na Equação 1, mantendo fixos os parâmetros h e t , a energia é função dessa relação entre potência do LASER e velocidade. Depois de fabricadas, é feita a observação via microscopia ótica da qualidade dessas trilhas. Deve-se verificar a ocorrência do efeito *balling*, presença de descontinuidades. Em geral, as trilhas devem ser uniformes, tendo uma espessura contínua e com baixa rugosidade [44]. A partir daí é possível determinar um par potência-velocidade do LASER mais próximo do “ideal”. No entanto, a transferência desses parâmetros de trilhas simples para peças não ocorre de forma direta.

De forma complementar, foram produzidos cilindros de parede fina com 3 mm de diâmetro externo e altura de 6 mm (chamados aqui de contornos). Mantendo a potência em 129 W, foi variado somente a velocidade de varredura e, por consequência, o aporte de energia fornecido. Analisando os contornos foi possível chegar, da mesma forma, a uma faixa de potência-velocidade do LASER mais otimizada.

A partir dos experimentos com as trilhas simples e os contornos, foram fixados os parâmetros de potência do LASER, espessura da camada e variados a velocidade e distância entre trilhas na produção de amostras maciças. A estratégia de varredura utilizada foi bidirecional com variação de 79° entre as camadas. Analisando a densidade, microestrutura e propriedades mecânicas das amostras foi possível chegar aos parâmetros otimizados para a liga em questão.

Essa etapa de seleção de parâmetros foi previamente realizada pelo aluno Rodolfo Batalha, no *Institute for Complex Materials* do IFW, em Dresden e mais detalhes sobre toda a parte experimental e resultados obtidos podem ser vistas na referência [47].

De posse desses parâmetros otimizados, foram fabricadas 18 peças com geometria cilíndrica com 5 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento conforme mostrado Figura 25.

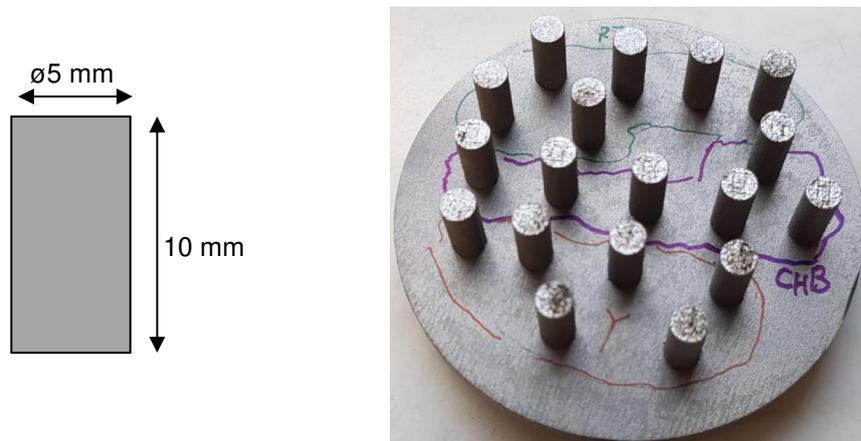


Figura 25 - Amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura.



Figura 26 - Equipamento Realizer SLM-50.
[Fonte: <http://imprimalia3d.com/services/slm-50>]

O equipamento utilizado para o processamento das amostras cilíndricas a partir do pó foi o Realizer SLM-50 (Figura 26) que funciona com *LASER* de fibra com potência máxima de 129 W, $\lambda = 1070$ nm, distância focal = 9,55 mm e diâmetro do feixe = 60 μm . O processo é realizado numa câmara com gás inerte (Ar). O equipamento está disponível no *Institute for Complex Materials* do IFW. Para todas as amostras foram fixados os parâmetros previamente otimizados de

potência do LASER (P), velocidade de varredura (v), espessura da camada (t) e distância entre trilhas (h), variando somente a estratégia de varredura. Foram testadas três diferentes estratégias:

- Bidirecional, com rotação de 79° entre as camadas (estratégia R79°);
- Tabuleiro de xadrez (1.5 mm x 1.5 mm), bidirecional com 90° de rotação entre as zonas (estratégia CHB);
- Unidirecional (na direção y) sem rotação (estratégia Y)

A Tabela 2 apresenta um resumo dos parâmetros utilizados na confecção das amostras.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados para fabricação das peças pelo processo de FSL.

Parâmetro	Valor
Potência do laser (P)	129 W
Velocidade de varredura (v)	0,57 m/s
Espessura da camada (t)	40 µm
Distância entre trilhas (h)	110 µm

A Figura 27 ilustra os esquemas de varredura utilizados no trabalho. As estratégias foram selecionadas cuidadosamente devido à limitação de fabricação de um número elevado de amostras neste trabalho. Dessa forma, foram escolhidas estratégias bastante citadas pela literatura como sendo interessantes no estudo desse processo. Assim, puderam ser analisados diversos aspectos decorrentes das especificidades desses modelos. O caso Y, mostrado em (a) na Figura 27, é uma varredura linear simples na qual a cada camada varrida o LASER percorre exatamente os mesmos pontos percorridos na varredura anterior. Na varredura mostrada em (b), a R79, a cada camada ocorre uma rotação de 79°, o que faz com que o LASER precise varrer diversas camadas até voltar a percorrer exatamente a mesma trilha, o que pode impactar diretamente na formação das poças de fusão e conseqüente microtrutura. Já a

estratégia CHB, mostrada em (c) agrega na mesma estratégia diversos aspectos interessantes. A varredura de cada zona do tabuleiro é feita de maneira bidirecional e entre as zonas é feita uma rotação de 90° , além disso existem as regiões entre as zonas do tabuleiro que são interessantes de analisar em termos de microestrutura e formato e distribuição de porosidade. Assim, as três estratégias permitem a análise de diversos aspectos que são de extrema importância na otimização de parâmetros do processo de FSL.

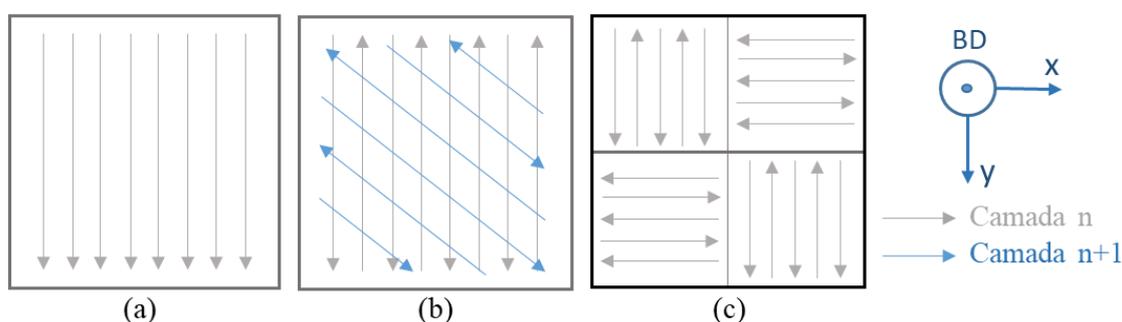


Figura 27 - Estratégia de varredura utilizadas neste trabalho. (a) Unidirecional em y, (b) Bidirecional com variação de 79° entre as camadas e (c) Tabuleiro de xadrez com rotação de 90° entre as zonas.

4.3 Caracterização microestrutural e ensaios mecânicos das peças produzidas por FSL

Para a realização da análise microestrutural as amostras passaram por preparação metalográfica, que consiste no corte, embutimento e lixamento sequencial por lixas de granulometria 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh, seguido de polimento. Para a análise via MO e MEV o polimento manual foi feito com solução de sílica coloidal $1\mu\text{m}$.

As imagens foram feitas tanto na condição polida quanto atacada. O ataque químico foi feito com uma solução aquosa de 85mL H_2O , 10mL HNO_3 e 5mL HF, por cerca de 8 segundos.

4.3.1 Densidade

A densidade das amostras produzidas por FSL foi obtida pelo medidor de densidade DSL910, da Gehaka disponível no Laboratório de Manufatura Aditiva do DEMa. O equipamento tem precisão de $\pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ e faixa de medição de 0 a 3 g/cm^3 , dentro do necessário neste caso. A medida é feita com base no princípio de Arquimedes. O maior cuidado nesse caso foi evitar a formação de microbolhas que alteram o resultado final da medição.

Adicionalmente, para fins de comparação, foi utilizada a técnica de picnometria de gás hélio com o picnômetro AccuPyc™ 1330, da Micrometrics disponível no laboratório de cerâmicas de DEMa.

4.3.2 Análise da composição química e oxigênio

A análise de composição química das amostras foi feita através da técnica de fluorescência de raios-X, que permite análise qualitativa e quantitativa dos elementos. A medição é feita através dos raios-X característicos emitidos pela amostra que possuem uma energia específica correspondente a um elemento. A intensidade dos raios-X fluorescentes é função da concentração, permitindo a análise quantitativa. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da Shimadzu. Ele possui um ânodo de Rh operando entre 5-50 kV e 1-1000 μA .

Já a análise de teores de oxigênio na amostra foi realizada por diferença de termocondutividade e absorção de radiação no infravermelho, no LECO TC-436 DR, presente no CCDM.

4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A identificação inicial das fases presentes nas amostras foi feita através da técnica de difração de raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro D8 Advance ECO, da Bruker, disponível no LCE. A fonte de emissão característica é o $\text{Cu-K}\alpha_1$ com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, operando com variação 2θ

entre 5 e 90° com passo de 2°/min. Para indexação das fases presentes foi utilizado o software X'pert Highscore.

4.3.4 Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi usada como ferramenta inicial para observação da amostra como polida, sendo possível a identificação de forma e distribuição da porosidade no plano de corte. Na amostra atacada, o MO foi usado para observar a morfologia das trilhas e o perfil da estratégia de varredura no plano transversal (x-y) e a morfologia da poça de fusão na direção longitudinal (y-z), paralelo à direção de construção. O microscópio ótico utilizado foi o BX41M-LED, da *Olympus*, e o software para captura das imagens foi o *Infinity Capture*.

Adicionalmente, para se observar o perfil geral da porosidade no plano de construção da imagem, foi utilizado o microscópio Confocal LEXT OLS 4000, também da *Olympus*, disponível no LCE. Através da função *stitching*, é possível montar uma imagem de alta resolução de toda a área da amostra usando um conjunto de imagens, facilitando a visualização.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para se obter mais detalhes da microestrutura das diferentes amostras, como direção de crescimento dos grãos, tipo de microestrutura formada, fases, formato das poças de fusão, dos grãos e das trilhas. A partir dos detectores de elétrons secundários (SE) e de elétrons retroespalhados (BSE) é possível uma caracterização mais completa da microestrutura, inclusive da presença de poros e trincas. Também no MEV foi feito um mapeamento qualitativo de composição química por energia dispersiva de raios-X (EDX/EDS) em diferentes pontos da amostra. O equipamento utilizado nessa etapa foi o MEV-FEG modelo XL-30 com detector de EDS da *Bruker* disponível no LCE.

4.3.6 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

A técnica de EBSD foi utilizada neste trabalho para obter informações adicionais sobre a microestrutura. Ela permite fazer um mapeamento da orientação cristalográfica da amostra, além de evidenciar os aspectos de morfologia e tamanho de grãos, complementando as análises feitas no MEV-FEG. Essa análise foi feita no microscópio eletrônico FEI Inspect S50, no modo baixo vácuo, utilizando o detector de EBSD. Este equipamento também está disponível no LCE. As imagens foram analisadas utilizando o software *OIM Analysis*, da EDAX.

A preparação das amostras para o EBSD envolveu alguns passos adicionais aos previamente destacados. Após o lixamento, a preparação seguiu os seguintes passos:

- Polimento manual com pasta de diamante 6 μm até espelhamento da superfície;
- Polimento em politriz automática utilizando uma suspensão de sílica coloidal (200 mL) + 10 mL de ácido nítrico + 1,5 mL de ácido fluorídrico;
- Polimento na Vibromet por cerca de 8 horas.

O polimento na Vibromet foi feito até instantes antes da realização da análise e foi feita a limpeza da amostra no ultrassom com álcool isopropílico.

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para verificar a presença de outras fases não detectadas via DRX, ou mesmo a presença de precipitados que não sejam visíveis através de outras técnicas como MO e MEV, foi utilizada a técnica de MET. O equipamento utilizado para a análise foi o FEI Tecnai G² F20 HRTEM, que opera a 200kV, disponível no LCE. Foram feitas imagens de campo claro, campo escuro e difração para confirmação das fases presentes. Para a preparação das amostras, foram retirados discos finos do cilindro. Esses discos foram lixados manualmente até atingir espessura inferior a 100 μm . A partir daí, os discos foram levados ao PIPS (Sistema de Polimento Iônico de Precisão - *Precision Ion Polishing System*)

por cerca de 8 horas variando o ângulo de incidência do feixe de ions até a formação da região fina necessária para a observação.

4.3.8 Microtomografia computadorizada por raio-X (μ -XCT)

A microtomografia computadorizada é uma técnica que utiliza os dados adquiridos das projeções de raios-X na amostra para a reconstrução tridimensional da peça. A partir dessa reconstrução, podem ser feitos cortes em diversos planos, de forma a visualizar a distribuição, formato e volume dos poros. Também é possível obter informação quantitativa através dessa técnica, dentro do limite de resolução do aparelho. No caso deste trabalho, foi possível somente obter uma análise qualitativa da porosidade. Foi analisada uma amostra de cada estratégia de varredura de forma a identificar como a mudança desse parâmetro influencia nesse aspecto da porosidade e densificação. O ensaio foi feito no IFW-Dresden utilizando equipamento GE Nanonton M. Foi empregado filtro de Cu de 0.3 mm; Alvo de W; $V = 140$ kV e $i = 100$ μ A. Os dados para reconstrução da amostra foram tratados no software VGStudio Max 2.2.7 e analisados no Avizo 9.4.0.

4.3.9 Determinação do módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é uma propriedade importante para as ligas de Ti com aplicação biomédica. Visando determinar o valor dessa propriedade foram utilizadas algumas técnicas, sem sucesso, como o método de ultrassom e a medição em equipamento Sonelastic. Ambos ensaios são não destrutivos e não foi possível obter resultados devido às dimensões da amostra, que são pequenas para os dois tipos de ensaio. No caso do Sonelastic (da ATCP Engenharia), a recomendação é que a espessura ou diâmetro (A) varie entre 2 e 40 mm, o comprimento (L) entre 20 e 120 mm e a relação $L/A \geq 3$, o que não é o caso das amostras estudadas neste trabalho. Dessa forma, devido à impossibilidade de fabricação de amostras com a dimensão exigida, o módulo de elasticidade foi obtido via ensaio de compressão utilizando um extensômetro.

4.3.10 Ensaio mecânico de compressão

O ensaio de compressão foi utilizado visando determinar algumas propriedades mecânicas como limite de escoamento e como uma das alternativas para obtenção do módulo de elasticidade. O ensaio também possibilitou a avaliação do comportamento de fratura da amostra quando solicitada em compressão.

Os corpos de prova como fabricados (cilindros de 5mm de diâmetro e 10 mm de altura) foram testados conforme a Norma ASTM E9/E8M-09. Os experimentos foram feitos com taxa de $\epsilon = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e pelo menos três corpos de prova de cada estratégia foram testados. Para possibilitar maior precisão na obtenção do módulo elástico foi utilizado um extensômetro ótico que trabalha basicamente com a diferença entre os L_0 lido inicialmente na amostra e o L_i através de uma pequena marcação feita nas extremidades antes de iniciar o ensaio. O ensaio foi realizado no equipamento INSTRON 5500R com capacidade de até 25 kN, modelo 1127 e extensômetro comum disponível no Laboratório de ensaios mecânicos do DEMa.

4.3.11 Microdureza

Os resultados de microdureza foram obtidos utilizando o microdurômetro *Vickers* da marca Shimadzu, modelo HMV-G, disponível no laboratório de Solidificação do DEMa. As amostras foram preparadas através de lixamento e polimento da mesma forma que para observação metalográfica e as medidas foram realizadas ao longo da direção de construção mantendo uma distância constante entre elas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados do pó

A composição química do pó da liga TNZT obtida via ICP – OES está mostrada na Tabela 3. Os resultados de composição obtidos são bem próximos dos valores fornecidos pelo fabricante. Em relação à análise de oxigênio feita no equipamento LECO, o valor apresentado é um pouco superior ao fornecido pelo fabricante, com uma diferença de cerca de 200 ppm. Essa variação pode ocorrer por uma possível absorção de oxigênio pelo pó no manuseio, ou mesmo por questões de calibração do equipamento utilizado na medição.

Tabela 3 – Composição química (%p) e percentual de oxigênio do pó da liga TNZT.

Ti	Nb	Zr	Ta	O
Bal	35,30	6,47	4,71	0,0329
$56,0 \pm 0,42$	$34,03 \pm 1,49$	$6,56 \pm 0,06$	$4,10 \pm 0,02$	$0,0512 \pm 0,002$

A identificação das fases presentes no pó foi feita por DRX e o difratograma pode ser visto na Figura 28. Foram encontrados somente os picos relativos à fase β , que é cúbica de corpo centrado. Isso se deve ao fato de o processo de atomização envolver uma elevada taxa de resfriamento, além da liga ser composta por um percentual elevado de elementos considerados β -estabilizadores, fazendo com que a microestrutura resultante do processo seja somente da fase β metaestável. Um resultado semelhante foi mostrado por Schwab *et al.* [48] ao estudar uma liga com alto teor de Nb, Ti-45Nb (%p.), que mesmo partindo de uma matéria prima composta fase hexagonal α e fase β , a microestrutura resultante do pó pós processo de atomização foi somente composta por fase β .

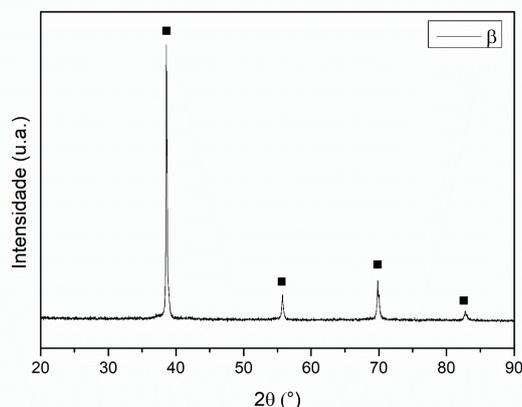


Figura 28 – Difração de Raios-X do pó da liga TNZT.

A análise morfológica e microestrutural do pó realizada por MEV está apresentada na Figura 29. A partir das imagens (a) e (b) é possível observar o formato totalmente esférico do pó, que apresenta superfície lisa e predominantemente sem grandes defeitos superficiais. Nota-se a presença de pequenos poros em algumas partículas, além de partículas pequenas que estão agregadas às partículas maiores e são chamadas de satélites, cuja presença é comum resultante do processo de atomização, no entanto, em elevada quantidade essas partículas podem atrapalhar a fluidez do pó e levar a formação de porosidade na peça fabricada. A imagem (c) mostra a seção transversal do pó após passar por preparação metalográfica e ataque químico e pode ser vista a microestrutura dendrítica da qual é composto o pó. A análise de EDS mostrou através dos mapas da Figura 29.(d-g) que a distribuição dos elementos majoritários na partícula é uniforme. As imagens correspondem, de d à g, aos elementos Ti, Nb, Zr e Ta, respectivamente. A

Tabela 4 também é fruto da análise de EDS e mostra num aspecto quantitativo a distribuição global dos elementos nas partículas do pó. O EDS não é considerado a técnica mais indicada para análise quantitativa com precisão, mas nesse caso corrobora com os resultados apresentados da análise química. Tabela 4 – Valores de composição química obtidos pela técnica de EDS.

Ti	Nb	Zr	Ta
55,95 ± 1,80	33,44 ± 1,35	6,78 ± 0,30	3,83 ± 0,18

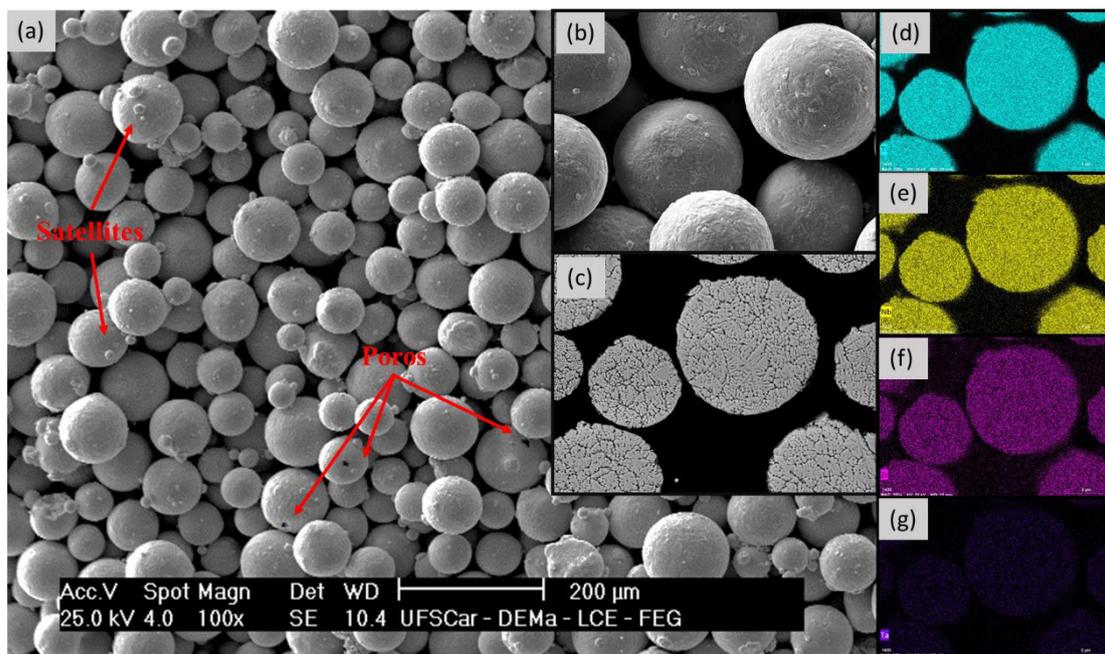


Figura 29 – Imagens do pó TNZT obtidas por MEV. Em (a) visão geral da faixa granulométrica utilizada no trabalho; (b) as esferas do pó evidenciadas; (c) microestrutura do pó preparado por Metalografia e em (d-g) mapas de EDS da região mostrada em (c) para os elementos Ti (d), Nb (e), Zr (f) e Ta (g), respectivamente.

A curva de distribuição granulométrica do pó foi obtida através da análise das frações retidas em cada faixa do peneiramento e os resultados estão mostrados na Figura 30. A curva apresenta uma distribuição gaussiana, considerada interessante para a aplicação do pó em FSL, com parâmetros de diâmetro médio das partículas $d_{50} = 33,9 \mu\text{m}$, $d_{10} = 11,2 \mu\text{m}$ e $d_{90} = 67,4 \mu\text{m}$.

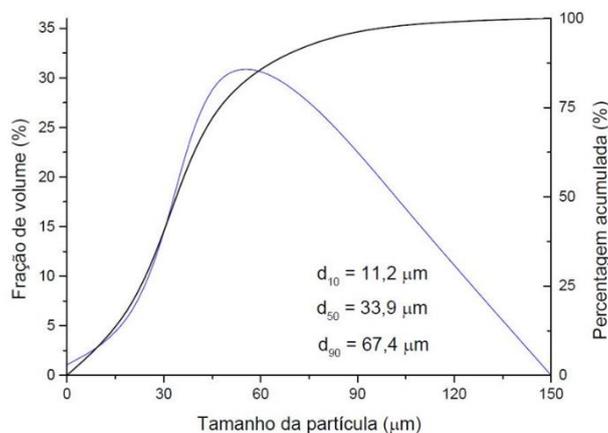


Figura 30 – Curva de distribuição granulométrica do pó da liga TNZT obtida por peneiramento.

5.2 Resultados da caracterização microestrutural das amostras produzidas por FSL

A análise de composição química das amostras obtida através da técnica de fluorescência de raios-X pode ser vista na Tabela 5 a seguir. Os resultados foram bem próximos quando se compara as amostras com diferentes estratégias de varredura. Os valores também são bem próximos quando comparados à composição do pó fornecida pelo fabricante, assinalando que não houve alteração significativa na composição global das amostras devido ao processo de FSL. O percentual de oxigênio, analisado no LECO OHN-836, aumentou de cerca de 500 ppm para mais de 1200 ppm em todas as amostras. Esse aumento indica que, mesmo a atmosfera sendo controlada com a utilização de um gás inerte (Ar), durante o processo ocorre contaminação de oxigênio pela amostra.

Tabela 5 – Composição química das amostras processadas por FSL.

	Composição (%p)				
	Ti	Nb	Zr	Ta	O
R79	50,76 ± 0,41	37,57 ± 0,11	6,49 ± 0,04	5,18 ± 0,10	0,126 ± 0,001
Y	50,58 ± 0,40	37,74 ± 0,11	6,50 ± 0,04	5,18 ± 0,10	0,124 ± 0,007
CHB	51,26 ± 0,39	36,94 ± 0,11	6,39 ± 0,04	5,41 ± 0,10	0,131 ± 0,001

A composição das fases presentes nas amostras foi analisada por difração de raios-X e o difratograma que resume os resultados se encontra na Figura 31. Para os casos das amostras representantes das três estratégias foi identificado somente a presença da fase β , que é a mesma estrutura de fases presente no pó. Isso indica que a taxa de resfriamento do processo de FSL foi suficiente para manter a estrutura da fase β metaestável à temperatura ambiente, considerando também a presença de um elevado percentual de elementos β estabilizadores, como o Nb, na composição. Um resultado semelhante foi reportado por *Yuncang Li et al.* [49] para a liga Ti-35Zr-28Nb, que também possui alto teor de elementos β -estabilizadores. Os resultados também formam um primeiro indicativo de que a estratégia de varredura, mantendo os demais parâmetros constantes, não

exerce influência direta na formação das fases presentes. Também em relação ao difratograma apresentado na Figura 31, é importante observar que existe uma aparente superposição de picos, ou picos duplos, em 56° , acompanhado de um alargamento da base desses picos. Uma investigação mais detalhada precisa ser feita no sentido de entender a origem dessa superposição. Ela pode estar relacionada inclusive com o filtro de Cu utilizado como fonte para a obtenção do difratograma, sendo uma opção analisar a amostra utilizando um filtro de outro elemento, como o Co, comum em equipamentos de difração de raios-X. Além disso, esse pico pode estar associado a presença de uma fase β mais rica em Tântalo. O trabalho de *Kheradmandfard et al.* [50] analisou uma liga β de Ti com composição Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) e sugeriu que essa superposição de picos, ou pico duplo, está relacionada com a decomposição espinodal da fase β entre duas fases β_1 e β_2 , com diferentes parâmetros de rede. O fenômeno de separação de fases em ligas de β -Ti também foi observado no trabalho de *Afonso et al.* [51], como na liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta, envelhecida a 673 K por 14,4 ks, que sofreu uma decomposição espinodal coerente da fase β em duas fases de solução sólida com diferentes composições e parâmetros de rede.

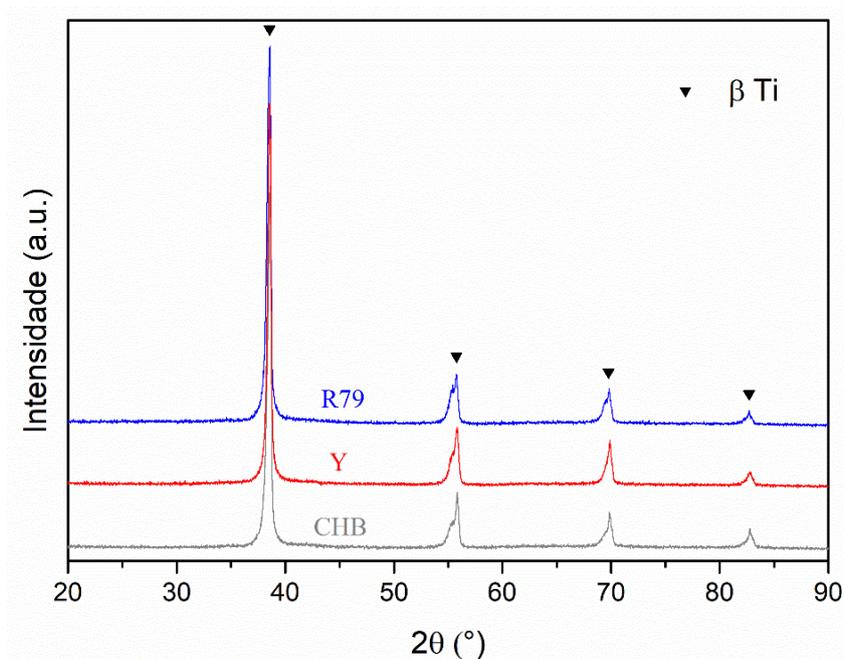


Figura 31 – Difratograma indexado para as três estratégias analisadas no trabalho.

A análise de densificação e porosidade das amostras foi realizada utilizando o princípio de Arquimedes em conjunto com a técnica de tomografia computadorizada. Ambas possuem limitações. O fato de a superfície das amostras ser rugosa permite que bolhas sejam formadas quando o corpo de prova é imerso na água, influenciando o valor final da medição. Já técnica de tomografia possui limitação na resolução para poros menores que 4 μm . No entanto, apesar das incertezas associadas às medições, as técnicas permitiram uma avaliação comparativa da densificação das amostras. A densidade relativa das amostras (Tabela 6) das três estratégias foi superior à 99% ao ser comparada com uma amostra de referência (teoricamente 100% densa) produzida por fundição por sucção pelo aluno Rodolfo Batalha. A mesma tabela também apresenta os valores de percentual de porosidade obtidos via $\mu\text{-XCT}$. Apesar do valor não ter relevância significativa nesse caso, é importante ressaltar que para todos os métodos utilizados na tentativa de obtenção da densidade, a tendência foi de valores bem próximos para as três amostras sendo a ordem $d_{R79} > d_{CHB} > d_Y$, o que condiz com o que foi observado nas imagens obtidas pela tomografia (**Figura 32 – Imagens de corte perpendicular à direção de construção obtidas por $\mu\text{-XCT}$ com os poros projetados no plano. (a) Estratégia R79, (b) Estratégia Y e (c) Estratégia CHB.** Figura 32).

Tabela 6 – Densidade medida por Arquimedes, densidade relativa e percentual de porosidade das amostras processadas por FSL com três estratégias de varredura.

Amostra	Densidade Arquimedes (g/cm^3)	$\mu\text{-XCT}$ (%)	Densidade Relativa (%)
as-cast	$5,75 \pm 0,03$	-	ref
R79	$5,75 \pm 0,01$	0,02	100
Y	$5,72 \pm 0,01$	0,05	99,48
CHB	$5,77 \pm 0,04$	0,01	100,35

A Figura 32 mostra um corte perpendicular à direção de construção da amostra obtido pela técnica de tomografia. Nas imagens, a densidade de poros parece elevada pois todos os poros detectados na amostra foram projetados na

superfície em corte. Podem ser vistos poros de formatos esféricos, mas a maior parte deles é de formato irregular. Os mecanismos de formação dos diversos tipos de defeitos em manufatura aditiva ainda não são completamente entendidos, mas sabe-se que o tipo de processo e seus parâmetros, além das características do pó, podem influenciar diretamente nesse fator [52]. No caso deste trabalho, como somente um dos parâmetros é variado, é possível observar uma relação entre a distribuição da porosidade e a estratégia de varredura utilizada.

De forma complementar, na Figura 33 é possível observar a distribuição dos poros ao longo de toda a amostra, através das imagens de tomografia. As imagens de ótico à esquerda mostram um plano paralelo à direção de construção feito de maneira aleatória e, dessa forma, não podem ser consideradas para avaliação quantitativa de porosidade mas contribuem na observação qualitativa desse aspecto.

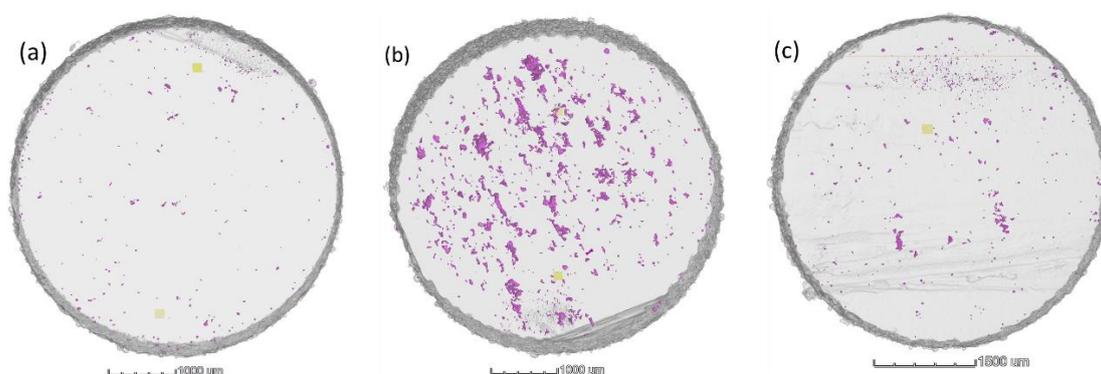
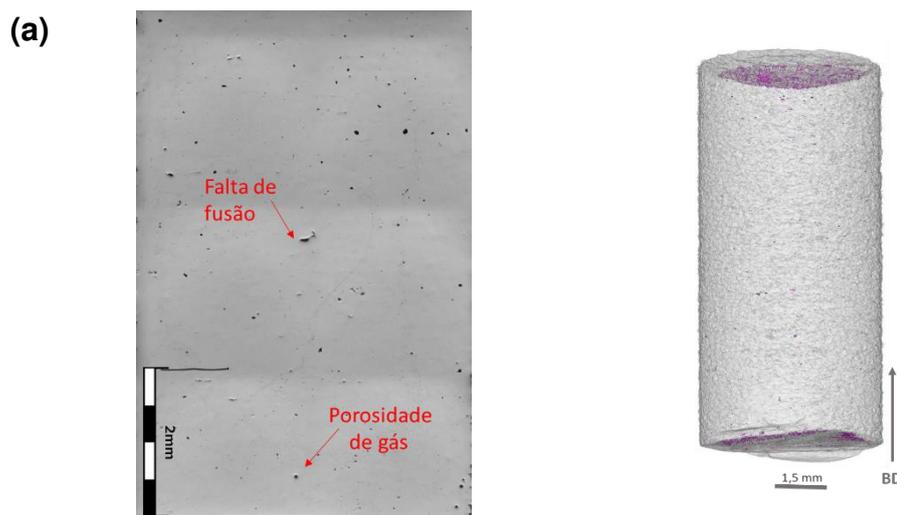


Figura 32 – Imagens de corte perpendicular à direção de construção obtidas por μ -XCT com os poros projetados no plano. (a) Estratégia R79, (b) Estratégia Y e (c) Estratégia CHB.

No caso (a) das Figuras 32 e 33, que representa a estratégia de varredura R79, o fato de nessa estratégia a varredura do LASER sempre variar em 79° entre as camadas, faz com que o LASER não passe exatamente pela mesma trilha na próximas camadas, o que auxilia numa distribuição mais homogênea da porosidade ao longo da amostra. Além disso, os poros são em sua maioria esféricos, geralmente causado por aprisionamento de gás durante o processo de passagem do LASER. No caso (b), que mostra o resultado da estratégia

unidirecional Y, nota-se que os poros tendem a se aglomerar e se alinhar na mesma direção, a direção de varredura do LASER, formando linhas paralelas entre eles. De forma semelhante, T. Gustmann [26] evidenciou em seu trabalho o impacto da rotação entre as camadas de varredura na distribuição de porosidade, mostrando que a rotação de 90° entre as camadas contribui de forma expressiva nessa distribuição. No caso (b) também pode ser visto porosidade por aprisionamento de gás, que são poros circulares, no entanto, a maior parte dos poros é de formato irregular e diferentes tamanhos, sendo possivelmente causados por falta de fusão naquela região. Essa “falta de fusão”, como relatada por *Valente et al.* [30], é muitas vezes causada pelo fato de na varredura anterior, parte do pó pertencente as camadas adjacentes ser fundido, diminuindo a quantidade de pó disponível na próxima varredura. Nesse caso, sem a variação entre as camadas de varredura esse fenômeno pode ser evidenciado. O mesmo fenômeno é comum nos casos das estratégias de tabuleiro de xadrex, como no caso (c). Como a varredura é feita em ilhas, ao ser varrida a primeira ilha, um pouco de pó de pó da ilha adjacente é fundido deixando as bordas mais elevadas e causando falta de pó para ser fundido na ilha adjacente. No entanto, isso só tende a ocorrer se a sobreposição entre as ilhas não for bem definida.



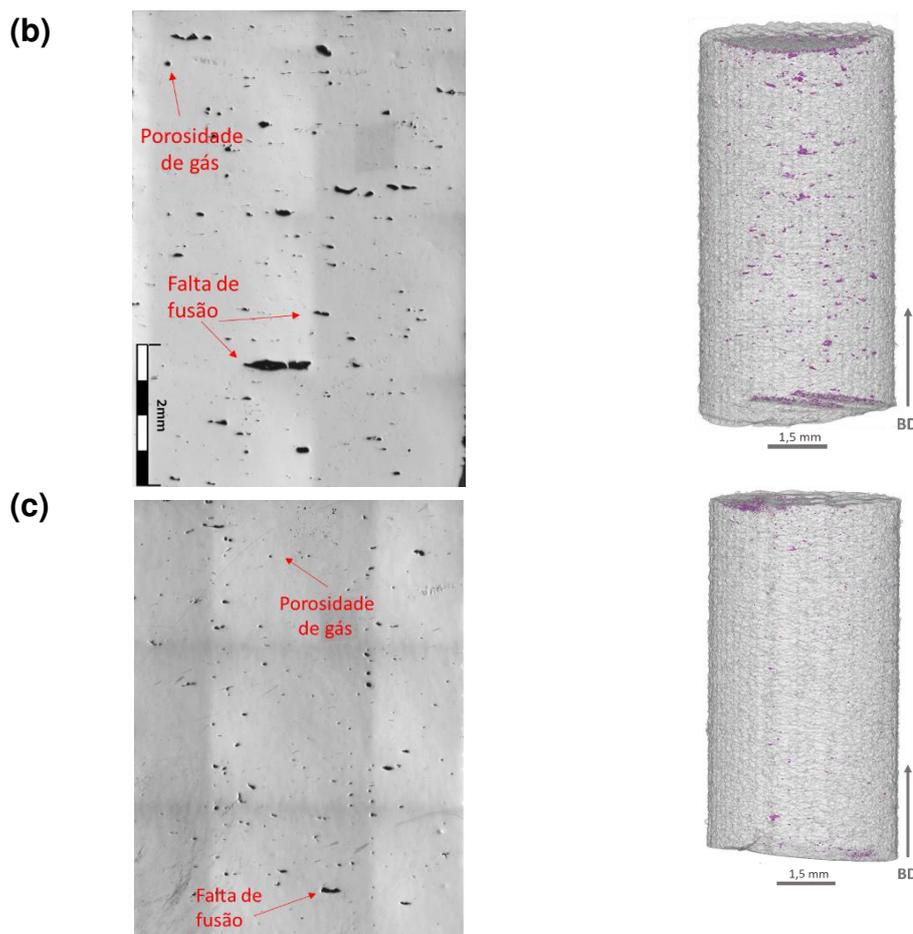


Figura 33 – Imagens obtidas no MO Confocal da superfície de um corte paralelo à direção de construção das amostras (à esquerda) e imagem reconstruída da amostra a partir dos dados da tomografia (à direita). Em (a) Estratégia R79, (b) Estratégia Y e (c) Estratégia CHB.

No caso (c), o volume de porosidade apresentado no corte feito aparenta ser um pouco superior ao caso (a). Além disso, no caso da estratégia CHB esse efeito de acumulo de porosidade entre as ilhas parece não ocorrer, mas a porosidade é distribuída de maneira mais aleatória quando comparada ao caso R79, o que pode ocorrer pelo fato de haver uma rotação de 90° entre as ilhas do tabuleiro.

A Figura 34 mostra, em (a), (c) e (e), a morfologia das linhas de varredura para as três estratégias estudadas, R79, CHB e Y, respectivamente. As imagens foram obtidas por microscopia ótica em corte perpendicular à direção de construção (DC). É possível notar, em todos os casos, que existe uma sobreposição entre trilhas adjacentes, isto é, quando uma trilha é varrida, parte

das trilhas laterais e inferiores sofrem um processo de refusão. Essa sobreposição é importante para evitar a formação de porosidade entre as trilhas. No canto superior esquerdo, em (e), está evidenciado a formação de um poro entre duas pistas e também é possível notar a presença de uma partícula não fundida, que mantém a microestrutura original. Isso foi notado nas amostras de todas as estratégias de varredura.

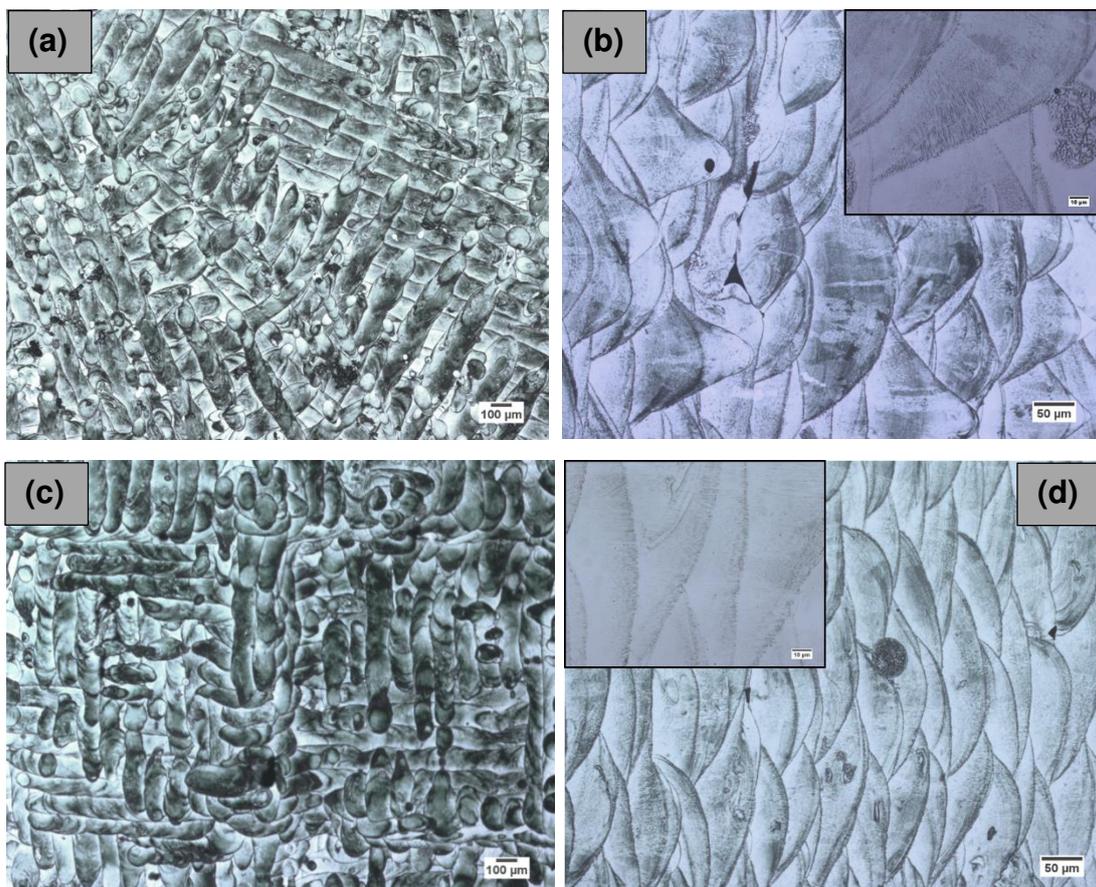
Já nas partes (b), (d), (f) e (g) é mostrado um corte paralelo à direção de construção para os casos das estratégias R79, CHB e Y, sendo que em (f) pode ser visto um corte perpendicular às trilhas, mostrando o formato da poça de fusão e em (g), o corte é perpendicular ao mostrado em (f). Em todas as imagens está evidenciado no canto, em aumento maior, uma pequena região das poças de fusão onde já é possível se ter indícios da formação microestrutural das amostras.

A geometria da poça de fusão é importante visto que vai afetar a taxa de solidificação no local e, conseqüentemente, a forma e crescimento dos grãos. Ela é muito influenciada por parâmetros como a potência e a velocidade de varredura do LASER. O trabalho de Song et al. [28] mostrou que a geometria da poça de fusão não sofre grande influência da mudança de estratégia de varredura ao comparar três estratégias: linear, com rotação de 90° e com rotação de 15° entre as camadas. No caso deste trabalho, a Figura 34 (d) e (f), além dos dados da Tabela 7, indicam que a geometria da poça de fusão para os casos CHB e Y são bem próximas e relativamente homogênea. No entanto, para o caso da estratégia R79, observa-se maior irregularidade e heterogeneidade das poças, que são em grande parte mais profundas que nos demais casos. Isso também pode ser traduzido pela maior dispersão nos valores médios de largura e profundidade apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Características da poça de fusão para as diferentes estratégias.

Estratégia	Largura (µm)	Profundidade (µm)
R79	189.7 ± 73.23	93.92 ± 29.4
CHB	200.6 ± 29.7	58.2 ± 8.6
Y	192.5 ± 21.6	58.1 ± 9.8

Como os parâmetros empregados na fabricação das peças foram os mesmos, somente variando a estratégias de varredura, uma explicação para a variação de largura da poça de fusão pode ser a variação de acordo com o plano que amostra foi cortada que, devido ao ângulo entre as camadas pode dar a impressão da poça ser maior. Em relação à profundidade, os casos CHB e Y nos quais a poça de fusão é mais rasa, pode estar relacionado com uma refusão parcial das camadas anteriores, já que nesses casos o LASER passa um maior número de vezes na mesma posição com a mesma direção. O fenômeno da refusão já foi reportado como responsável pela diminuição da profundidade e alteração do formato da poça de fusão [53]. Nesse caso das três estratégias estudadas, como não foi aplicada a refusão propriamente, podemos associar a uma refusão “secundária”. Nota-se também que a maioria dos defeitos de fusão são encontrados entre as poças de fusão e entre as trilhas, apesar de também ser observado porosidade no interior delas.



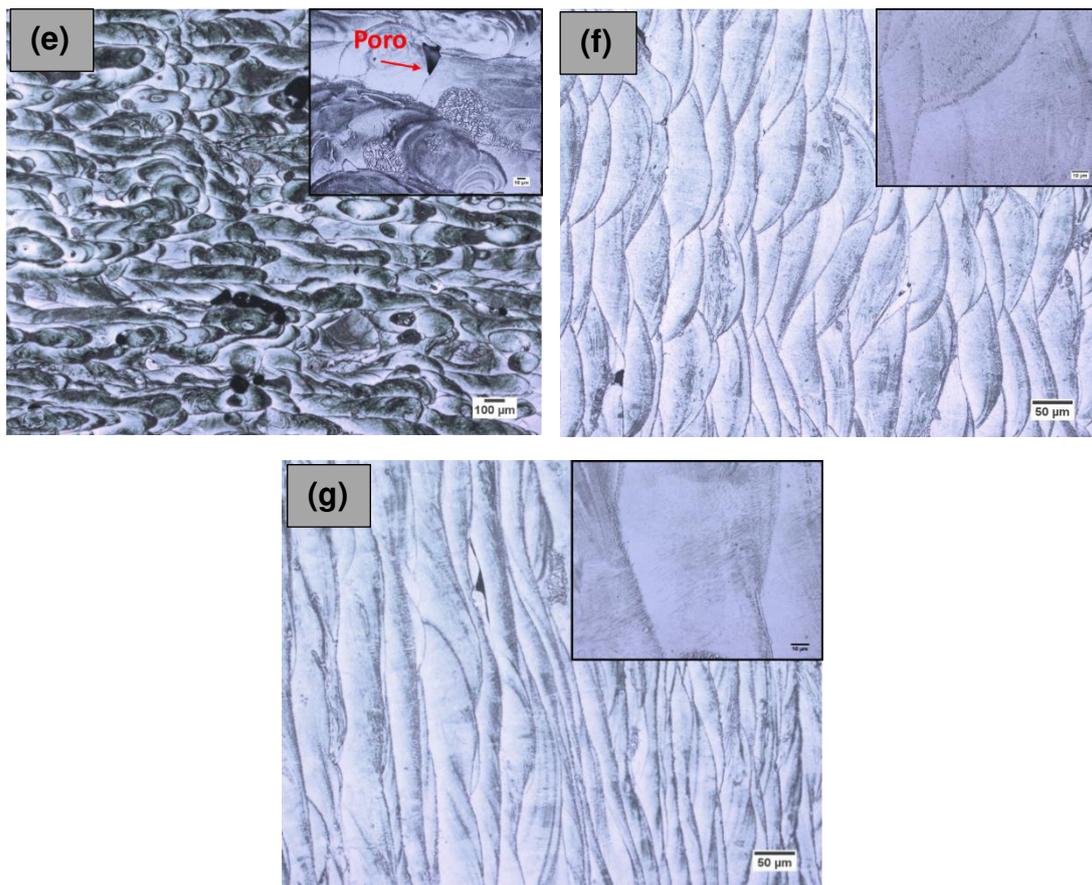


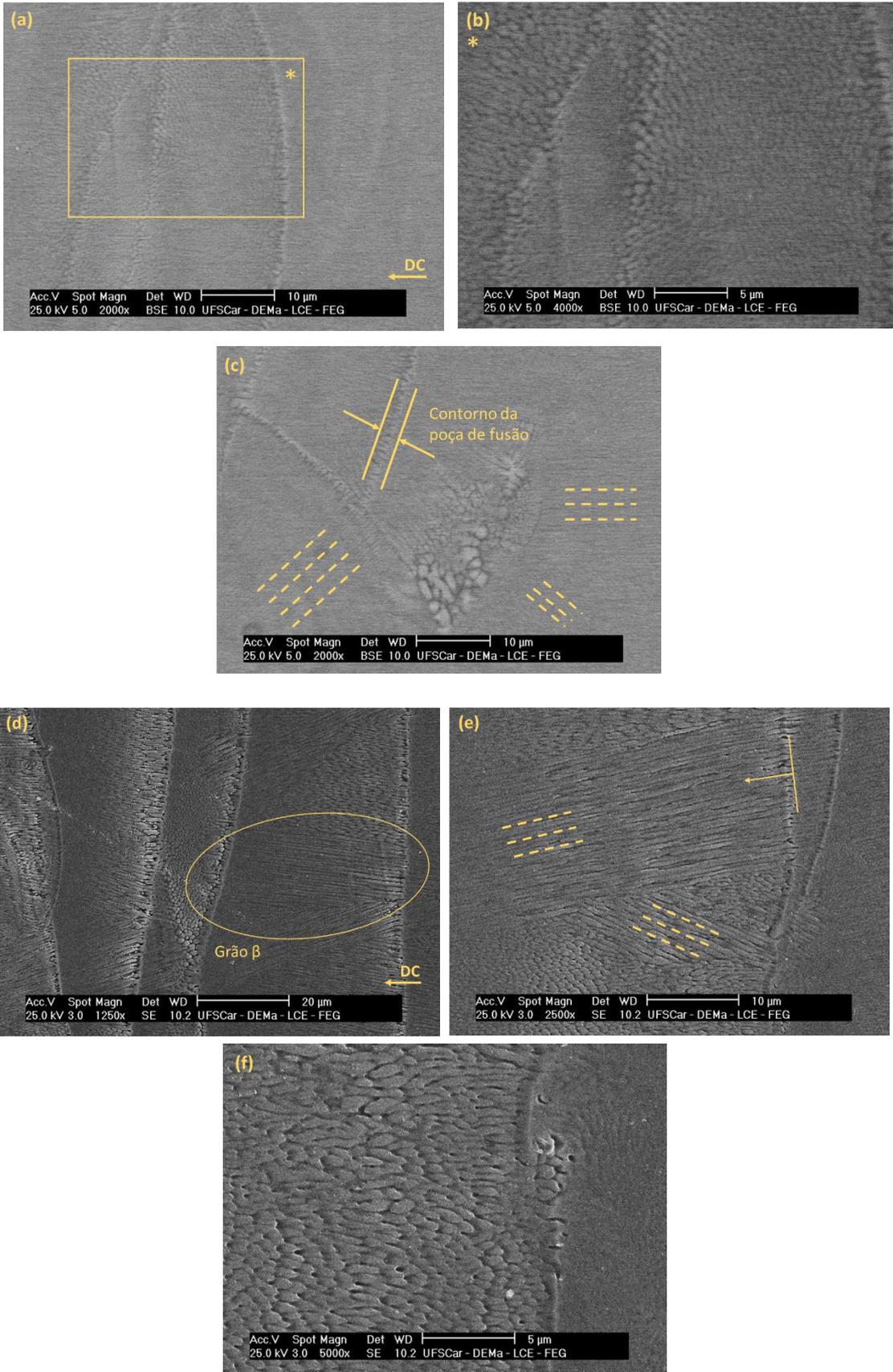
Figura 34 – Imagens obtidas por MO de um corte perpendicular à direção de construção (a), (c) e (e) e do corte paralelo à direção de construção (b), (d), (f) e (g), para as estratégias R79, CHB e Y, respectivamente.

A estrutura de solidificação das amostras produzidas por FSL é mostrada na Figura 35. É possível observar a formação de uma estrutura celular no plano paralelo à direção de construção (indicada como DC) para os casos das três estratégias estudadas, com elevado grau de refinamento (células com espessura da ordem de 600 nm), em contraste com a microestrutura equiaxial apresentada pela mesma liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p.), produzida por fundição por sucção, apresentada no trabalho de Batalha [54]. Diversos trabalhos mostraram a formação de microestruturas bem semelhantes para ligas β de Ti [49,55–57]. As imagens de (a-c) correspondem à estratégia de varredura R79 e têm-se uma visão geral das poças de fusão em (a), com uma região evidenciada em (b), que mostra um corte perpendicular à direção de crescimento dessas células (como se eles estivessem “saindo” do papel). Em (c) é mostrada uma região entre as poças de fusão, evidenciado em amarelo a direção de crescimento dos grãos.

Na mesma figura é evidenciada a região de transição característica entre duas poças de fusão. O mesmo comportamento é mostrado nas imagens (d), (e) e (f) para o caso da estratégia Y. Na imagem (d) é evidenciado em amarelo uma parte de um grão colunar β que se formou pelo alinhamento das células no interior da poça de fusão. Em (e) as marcas tracejadas amarelas indicam a direção de crescimento das células que formam o grão, evidenciando o crescimento competitivo, onde o crescimento de células mais alinhadas com a direção de extração de calor possivelmente inibiram o crescimento das células adjacentes. A reta amarela com a seta indica o crescimento do grão perpendicular ao contorno da poça de fusão. Em (f) é mostrado um corte transversal das células crescendo em outra direção. Já em (g), (h) e (i) são mostradas as estruturas geradas para a estratégia CHB. Em (g) é destacado em amarelo o contorno da poça de fusão e as direções de extração de calor ao longo da poça. Em (h) é possível observar melhor as colunas crescendo em diferentes direções (evidenciadas em (i)) e a elipse mostra o alinhamento das células que formam um grão da fase β .

O tipo de microestrutura é previsto devido ao processo FSL estar associado a um elevado valor de gradiente térmico G , da ordem de 10^6 K/m, em conjunto com uma elevada taxa de crescimento R , que interfere diretamente na frente de solidificação, e é tipicamente elevado para processos com alta densidade de energia e materiais com baixa condutividade, como o Ti e suas ligas. Além disso a taxa de resfriamento do processo é tipicamente elevada, influenciando diretamente no maior refinamento da estrutura.

O crescimento nesse caso se dá de forma epitaxial, uma vez que a estrutura do material depositado é a mesma da camada anterior. No começo da solidificação, a estrutura próxima da borda é dominada pelo metal base, no entanto, para distâncias maiores o crescimento passa a ser competitivo. A família de direções $\langle 001 \rangle$ é a preferencial no caso de metais com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Quando essas direções estão alinhadas com o maior fluxo de calor ocorre o crescimento preferencial dessas células em detrimento das que estão desalinhadas e crescem mais lentamente. O fato da passagem do LASER formando uma trilha gerar certo grau de refusão na trilha anterior também exercerá influência no crescimento [55].



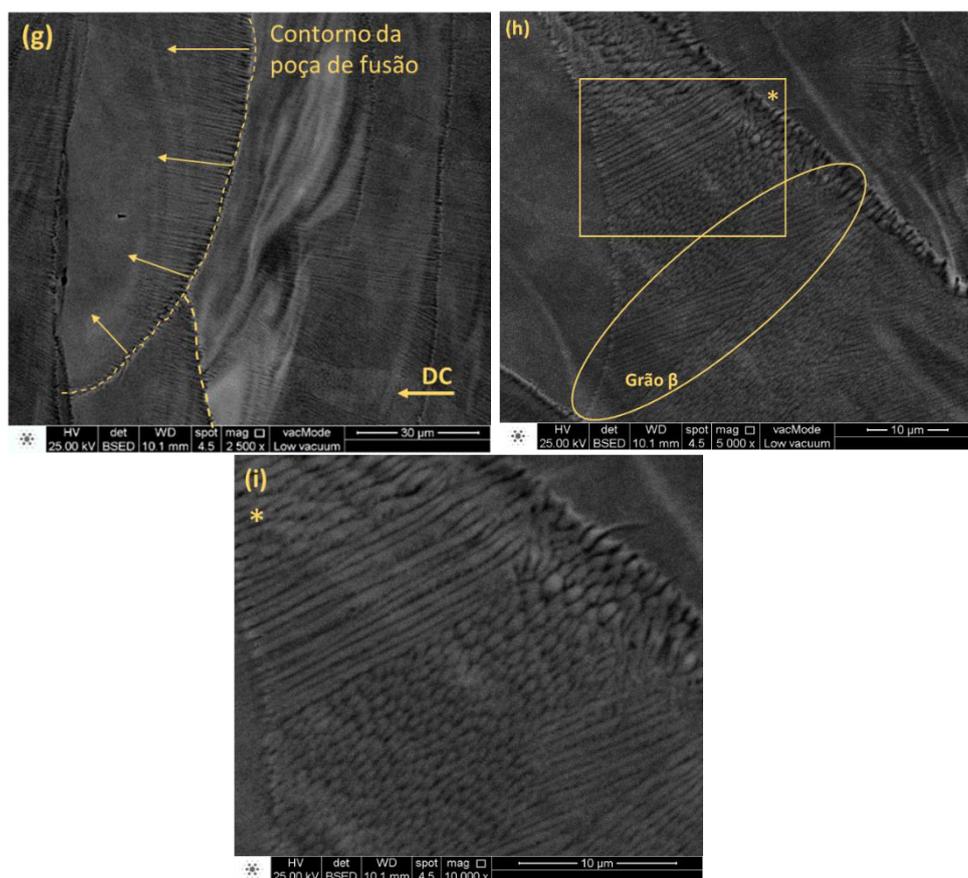


Figura 35 – Imagens obtidas por MEV da estrutura de solidificação das amostras da liga TNZT produzidas por FSL. (a-c) corresponde à estratégia de varredura R79, (d-f) estratégia Y e (g-i) estratégia CHB. Nas imagens é possível observar a estrutura celular em todos os casos, evidenciando aspectos do interior da poça de fusão. As células crescem de maneira competitiva e vão dar origem aos grãos colunares. O tracejado em (c) e (e) evidenciam a direção de crescimento das células dentro dos grãos. Em (g) as setas indicam o sentido de extração de calor na poça. Em (d) e (h), as elipses mostram a parte de um grão β delimitado pela poça de fusão.

A região em contraste mostrada na Figura 35 (a) foi observada no caso das três estratégias analisadas, sendo a imagem neste caso correspondente à estratégia Y. Esses contrastes são vistos ao longo de toda a amostra e através da análise de EDS mostrada em (b), nota-se que são regiões ricas em Ti e Ta, enquanto nas demais regiões da matriz os elementos encontram-se uniformemente distribuídos. Esse fato já observado por outros autores, por exemplo, para uma liga de Ti com alto teor de Ta e pode estar associado à dificuldade de fundir o binário Ti-Ta devido ao alto ponto de fusão do Ta [58].

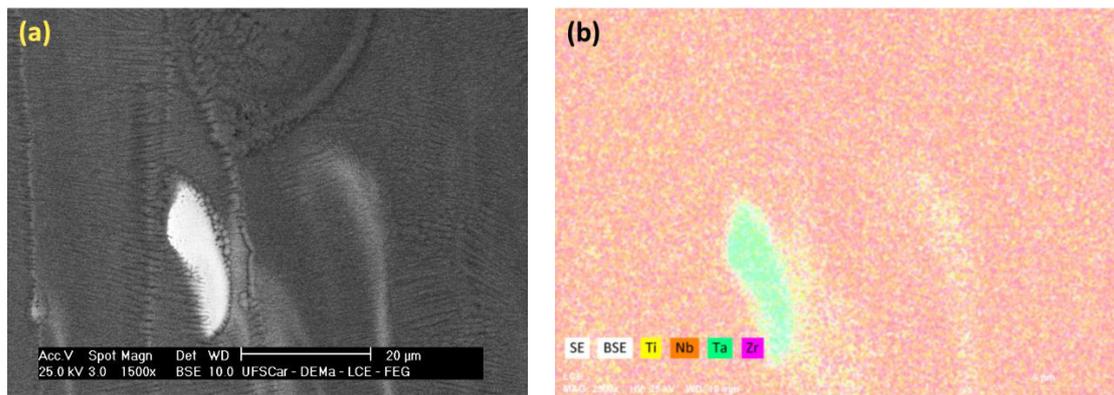
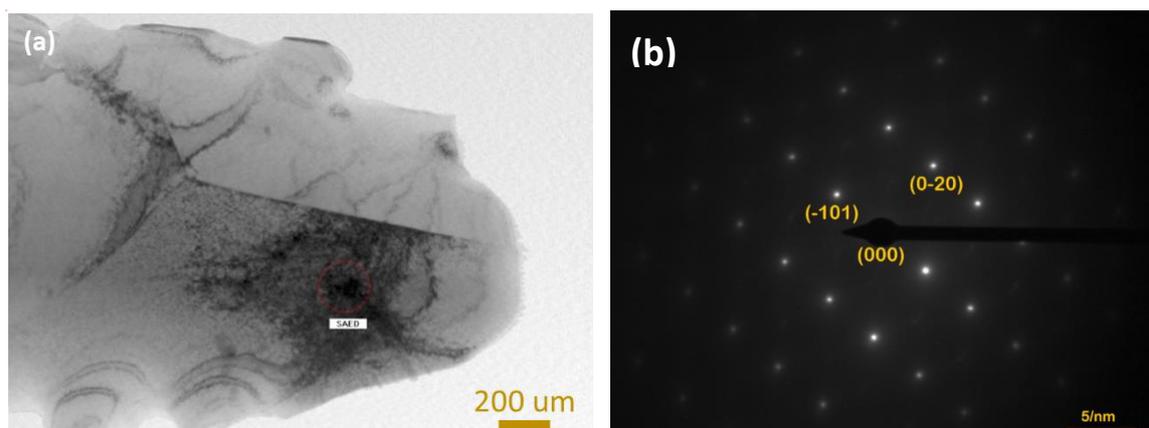


Figura 36 – (a) Microestrutura obtida por MEV de uma região paralela à direção de construção da amostra com estratégia Y; (b) Mapa de EDS correspondente à região apresentada em (a) mostrando uma região enriquecida em Ta na cor verde.

De forma a confirmar a presença de somente a fase β -Ti nas amostras, imagens de campo claro e padrão de difração foram obtidos via MET e estão mostrados na Figura 37. As imagens (a) e (b) são relativas à estratégia CHB, enquanto as imagens (c) e (d) são relativas à estratégia Y. Em ambos os casos, em toda varredura da área fina foi encontrado somente grãos da fase primária, sem a presença de demais precipitados ou segunda fase. Os padrões de difração mostrados em (b) e (d) corroboram com a conclusão de formação somente de fase β através da indexação.



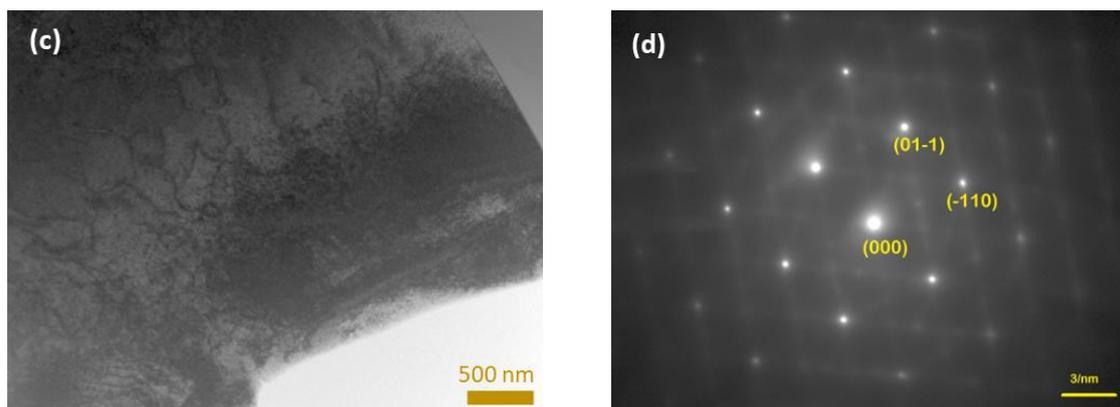


Figura 37 – (a) Imagem de campo claro obtida por MET para a amostra produzida por SLM com estratégia CHB; (b) padrão de difração em área selecionada (SEAD) correspondente à fase β -Ti – eixo de zona [101]; (c) Imagem de campo claro relativa à estratégia Y e (d) padrão de difração correspondente à fase β -Ti – eixo de zona [111].

Através da observação das imagens obtidas por MEV para as três estratégias estudadas foi possível observar que a formação microestrutural das amostras é bastante complexa e é difícil somente com essas imagens chegar à conclusões claras sobre as diferenças entre as amostras. Dessa forma, para observação com maiores detalhes da microestrutura formada, como tamanho de grão, morfologia, definição dos contornos e textura cristalográfica, as amostras foram submetidas à análise de EBSD. As imagens (a), (b) e (c) da Figura 38 correspondem aos mapas de orientação obtidos na região central das amostras, que foram cortadas paralelamente à direção de construção (DC), para as estratégias R79, Y e CHB, respectivamente. Nos mapas é possível notar, em todos os casos, a formação de grãos alongados, formando colunas ao longo de várias camadas na direção de construção, esses grãos possuem uma leve inclinação na direção dos contornos da poça de fusão, que é diferente de acordo com o tipo de varredura que é feito. Resultados compatíveis em termos do tipo de crescimento foram obtidos para outras ligas de Ti, como Ti-15Mo-5Zr-3Al [55], Ti-37Nb-6Sn [57], Ti-13Nb-13Zr [59].

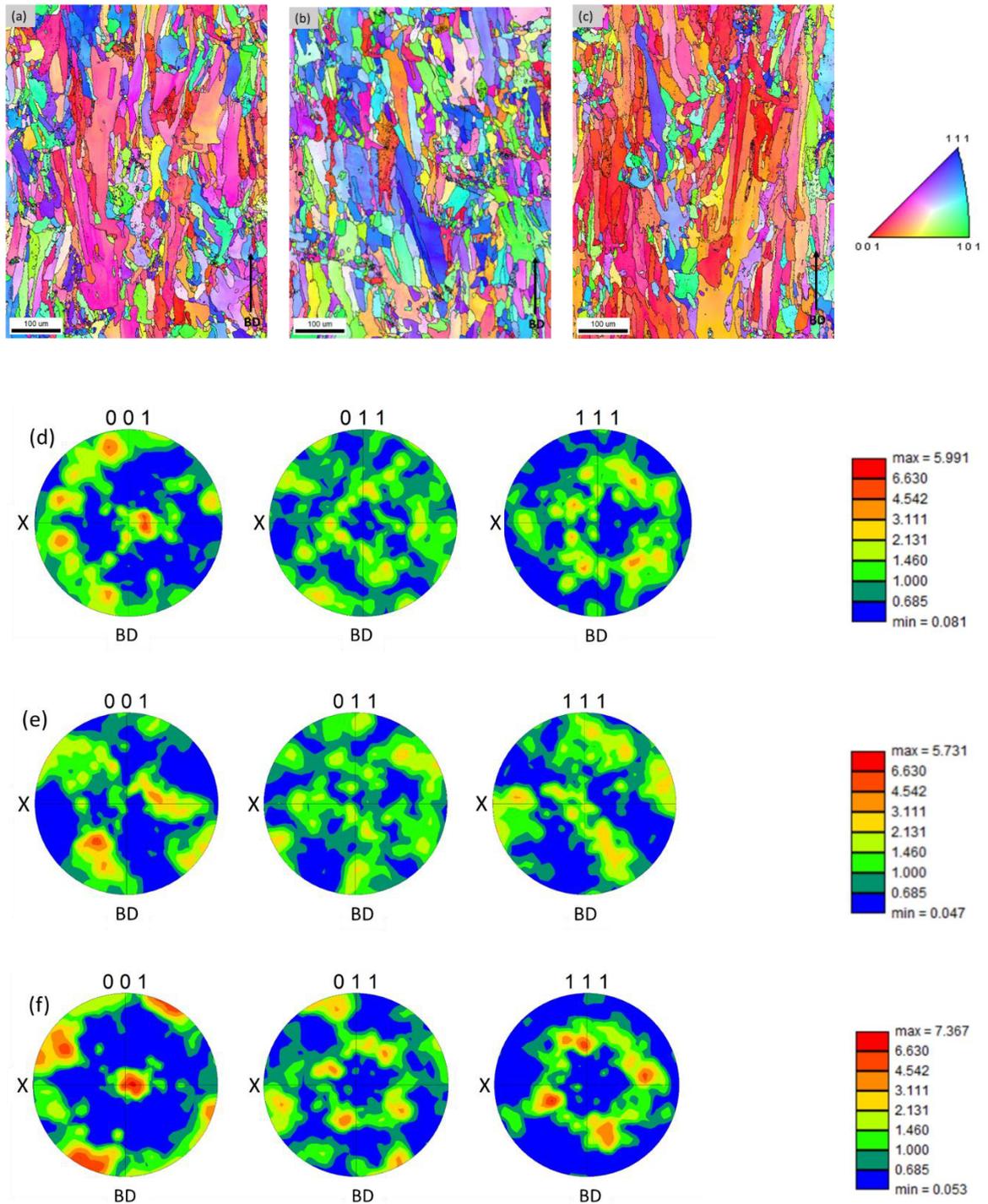


Figura 38 – Mapas de EBSD das amostras produzidas por FSL mostrando a morfologia dos grãos no corte paralelo à direção de construção. Em (a) estratégia R79, em (b) estratégia Y e (c) estratégia CHB. Em (d), (e) e (f) as figuras de polo correspondente, na mesma ordem, das famílias de planos $\{001\}$, $\{011\}$ e $\{111\}$.

A primeira constatação que se pode fazer a partir da observação das imagens da Figura 38 é a de que as texturas apresentadas foram bem distintas quando comparamos as três amostras estudadas, evidenciando que a estratégia de varredura, quando analisada de forma independente, exerce uma influência significativa na textura formada.

No mapa da amostra R79, em (a), nota-se uma tendência a uma formação de uma textura com intensidade fraca na direção $\langle 001 \rangle$, com diversos grãos com orientações distintas ao longo da região analisada. As figuras de polo correspondentes a essa estratégia são mostradas em (d). No caso da família $\{001\}$ nota-se alguns picos mais intensos ao longo do eixo da direção de construção e da direção X, enquanto na figura de polo $\{111\}$ nota-se a formação de um anel mais intenso. No entanto nessa amostra a textura não pode ser totalmente definida como sendo forte na direção $\langle 001 \rangle$. Na amostra CHB, mostrada em (c), ocorreu um alinhamento na direção $\langle 001 \rangle$ um pouco mais forte na direção de construção. A figura de polo $\{001\}$ mostra picos intensos ao longo dos eixos, sugerindo o desenvolvimento de uma textura cúbica. Também são notados picos de elevada intensidade na figura de polo $\{111\}$, nas regiões que a intensidade $\{001\}$ é mínima. Entre as três estratégias estudadas, a CHB é a que apresentou os picos mais intensos nas figuras de polo, como pode ser observado no gráfico de intensidade normalizado ao lado das figuras de polo para cada estratégia estudada. Por fim, no caso da estratégia Y (b), nota-se uma orientação preferida ao longo da direção de construção em $\langle 111 \rangle$ e como pode ser visto nas figuras de polo correspondentes, em (e), a distribuição das intensidades foi um pouco mais ampla neste caso, devido à maior concentração na direção $\langle 111 \rangle$ e uma menor concentração na direção $\langle 001 \rangle$. Entre as três amostras estudadas, a Y é a que apresenta uma textura mais aleatória, com bastante heterogeneidade de direções de orientação dos grãos ao longo de toda a região estudada. Isso se traduziu na obtenção de figuras de pólo, mostradas em (e), bem dispersas ao longo dos eixos de construção e eixo X. De uma forma geral, o controle da estratégia exerceu influência na formação da textura ao longo da direção de construção, fazendo com que não somente a direção $\langle 001 \rangle$ fosse orientada ao longo da direção de construção, o que foi reportado pela literatura como sendo

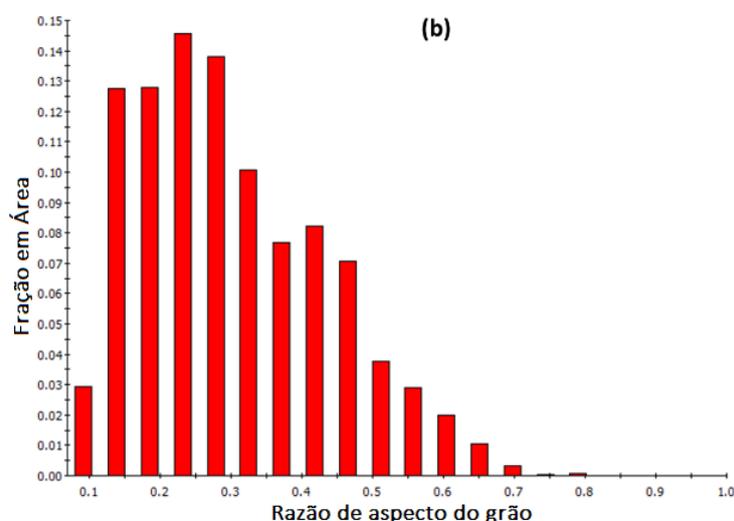
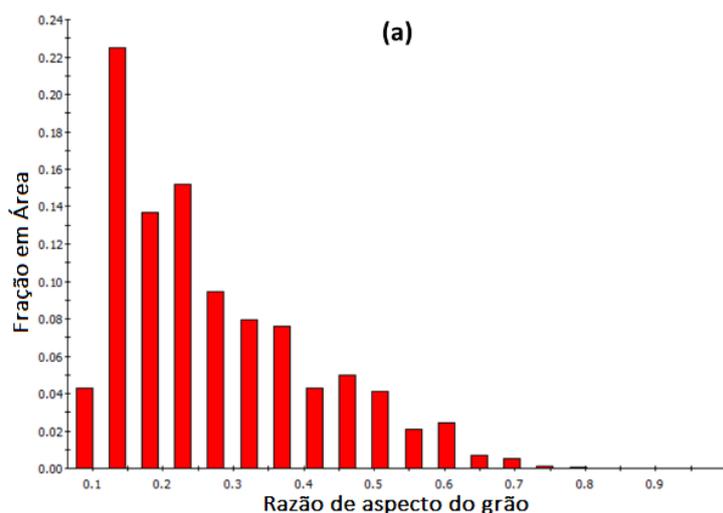
uma direção de fácil crescimento para metais CCC [55]. Nesse caso nenhuma das estratégias apresentou a textura totalmente preferencial nessa direção.

Uma das explicações para essas variações de textura pode estar relacionada com os diferentes formatos que assumem as poças de fusão considerando as diferentes estratégias, como apresentado na Figura 34 e na Figura 35. O formato dessas poças irá influenciar não somente na curvatura e morfologia dos grãos, como na direção na qual as ceulas tendem a crescer, devido à direção de extração de calor (perpendicular à borda da poça de fusão). Dessa forma, a diferença de textura encontrada entre as estratégias pode estar associada à diferença no formato das poças de fusão. Além disso, uma vez que o crescimento está atrelado com a direção de extração de calor, quando a passagem do LASER varia num certo ângulo em relação à camada anterior (90° no caso do interior de uma ilha no CHB ou 79° no caso da R79), haverá uma refusão da camada anterior e uma alteração nessa direção do maior gradiente térmico, alterando o domínio da textura. De forma semelhante, quando o LASER varre diversas vezes na mesma direção, sem rotação, como no caso Y, isso pode ter um efeito de, a cada passagem do LASER, interromper o crescimento dos grãos e começar um novo crescimento com um sentido ligeiramente diferente do anterior, causando uma aleatoriedade maior na textura.

Também através da Figura 38 é possível observar nas três estratégias regiões com elevado refinamento de grão, com grãos de maior razão de aspecto. Isso pode estar associado ao fato de que ao fazer a varredura de uma trilha, devido a sobreposição (*hatching distance*) a trilha anterior sempre sofre um processo de refusão, podendo influenciar nesse refinamento.

O crescimento epitaxial é evidenciado pelo fato de os grãos possuírem dimensões superiores à dimensão da camada depositada que é de 40 μm e também superiores à bolha de interação do LASER que vai ajudar a definir a profundidade da poça de fusão. Enquanto a profundidade da poça de fusão é de cerca de 58 μm para os casos CHB e Y e cerca de 93 μm para o caso R79, os grãos nas estratégias R79 e CHB chegam a atingir 450 μm e na estratégia Y, até cerca de 250 μm , valores bem superiores à dimensão vertical (profundidade) das poças de fusão em ambas estratégias. A Figura 39 mostra uma distribuição para

cada estratégia da varredura, da razão de aspecto dos grãos colunares. Quando menor o valor da razão de aspecto, maior a diferença entre as dimensões longitudinal e transversal do grão, o que se traduz nesse caso na presença de grãos mais alongados na direção de construção. Os gráficos mostram uma tendência maior de fração de grãos com razão de aspecto entre 0,1 e 0,3 para as estratégias R79 e CHB, (a) e (c), respectivamente. Enquanto para a estratégia Y, como também pode ser confirmado nos mapas de orientação, os grãos são mais bem distribuídos e temos um número maior de grãos com razão de aspecto superior a 0,5.



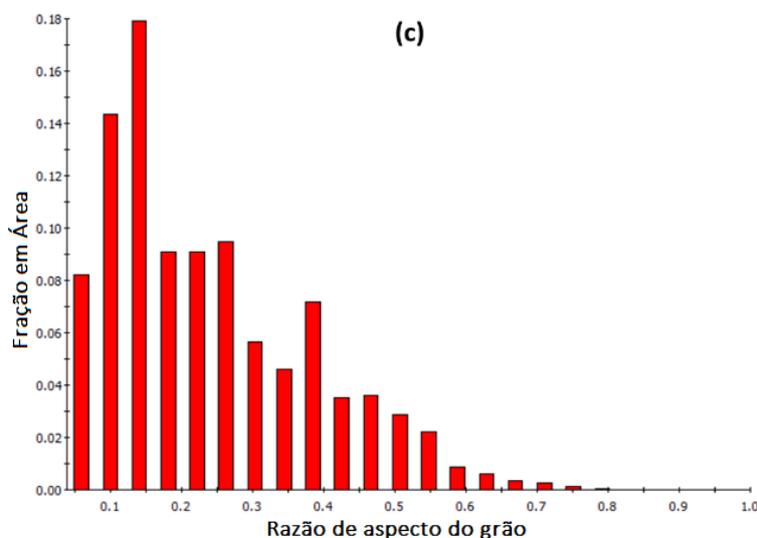


Figura 39 – Distribuição da razão de aspecto dos grãos nas amostras produzidas por FSL e analisadas por EBSD. EM (a) Estratégia R79, em (b) estratégia Y e em (c) estratégia CHB.

5.3 Resultados da caracterização mecânica das amostras produzidas por FSL

Os resultados do ensaio de compressão realizado nas amostras das três estratégias de varredura estão sumarizados na Tabela 8 e na Figura 40. As três amostras apresentaram comportamento bastante similar em relação à excelente ductilidade, não rompendo durante o ensaio mesmo em deformações superiores à 60%. Foram medidos o módulo de elasticidade (*de Young*) e o limite de escoamento. Os valores foram comparados com os resultados para amostras da mesma liga, uma produzida por sucção e outra produzida por FSL, ambas apresentadas no trabalho de *Batalha et al.* [47] e com uma amostra de uma liga β -Ti-24Nb-4Zr-8Sn [41] também produzida por FSL.

Os valores de E, considerando a incerteza associada, foram bem próximos comparando as três estratégias de varredura e as amostras de referência para a mesma liga TNZT. A estratégia Y apresentou amostras com um nível maior de porosidade, o que pode trazer como consequência um valor ligeiramente menor de módulo de elasticidade, como mostrado no trabalho de *Zhang et al.* [60], quando comparado com as demais estratégias estudadas (CHB e R79), que

apresentaram densificações bem próximas de 100% em relação à amostra de referência. No entanto, a medição de módulo elástico via ensaio de compressão possui várias incertezas associadas, por exemplo, ao uso do extensômetro. Além disso, as amostras precisam estar com as extremidades bem alinhadas. Uma alternativa para a medição dessa propriedade é o uso de técnicas como a nanoidentação, que possuem uma precisão considerada mais elevada na medição.

Os valores de limite de escoamento apresentaram uma pequena diferença entre as amostras das três estratégias estudadas, inclusive em relação à amostra de referência fabricada por sucção. No entanto, os valores foram inferiores ao limite de escoamento da amostra de referência da liga Ti-24Nb-4Zr-8Sn [41]. As amostras apresentaram microestruturas distintas, o que poderia refletir e justificar uma diferença entre os valores de limite de escoamento. A amostra fabricada por sucção da liga TNZT apresentou microestrutura equiaxial (razão de aspecto próxima de 1), com textura aleatória, além de ter sido reportada a precipitação de fase α' , que auxilia no fortalecimento da matriz β , elevando os valores de resistência. Já as amostras produzidas por FSL apresentaram uma microestrutura com grãos colunares alongados na direção de construção, com diferentes razões de aspecto e diferentes níveis de textura, sendo a textura mais forte e os grãos mais grosseiros encontrados em CHB, na direção $\langle 001 \rangle$, que foi a amostra que apresentou menor valor de limite de escoamento.

Tabela 8 – Propriedades mecânicas sob compressão das amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura, onde E é módulo elástico (de Young) e $\sigma_{0,2\%}$ é o limite de escoamento medido à 0,2% de deformação.

Amostra	E (GPa)	$\sigma_{0,2\%}$ (Mpa)
<i>TNZT as-cast</i> [47]	48 ± 4	469 ± 42
<i>TNZT FSL vertical</i> [47]	45 ± 5	430 ± 38
<i>Ti-24Nb-4Zr-8Sn</i> [41]	53 ± 1	563 ± 38
<i>R79</i>	49 ± 8	466 ± 16
<i>Y</i>	47 ± 11	452 ± 30
<i>CHB</i>	50 ± 8	436 ± 33

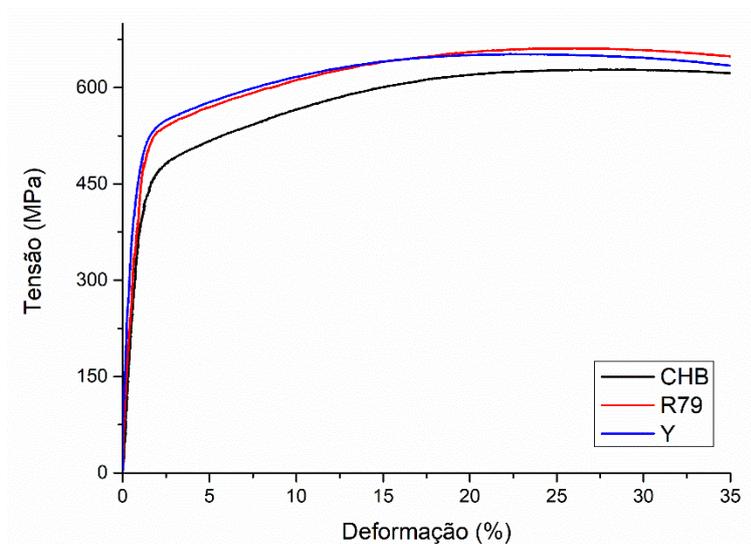


Figura 40 – Curvas de tensão x deformação resultantes do ensaio de compressão das amostras produzidas por FSL.

A Figura 41 resume os resultados do ensaio de microdureza realizado nas amostras das três estratégias de varredura. As medidas foram feitas no corte paralelo à direção de construção ao longo de toda a amostra, de forma a verificar se haveria diferença dos valores apresentados. A média de microdureza para as amostras foi de: 191 ± 9 HV_{0,3}, 189 ± 9 HV_{0,3} e 191 ± 9 HV_{0,3} para as estratégias R79, Y e CHB respectivamente. *Zhang et al.* [41] mostrou em seu trabalho resultados variando entre 190 e 240 HV para amostras da liga β -Ti-24Nb-4Zr-8Sn também produzida por FSL, e mostrou uma correlação entre a densificação da amostra e a dureza final obtida, mostrando uma redução de dureza acompanhada pela redução de densidade relativa. Como pode ser visto no gráfico e nos valores apresentados, houve somente uma ligeira diferença de densidade entre as amostras R79 e CHB em relação à amostra Y, e os valores ao longo da direção de construção da amostra variaram pouco, considerando a incerteza associada. A dureza é uma propriedade importante dos materiais e sua medida também pode dar um indicativo das fases presentes e do grau de refinamento dessas fases, como no trabalho de *Valente et al.* [30], no qual a variação de dureza entre as amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura, foi associada ao refinamento da fase martensita ao longo da amostra.

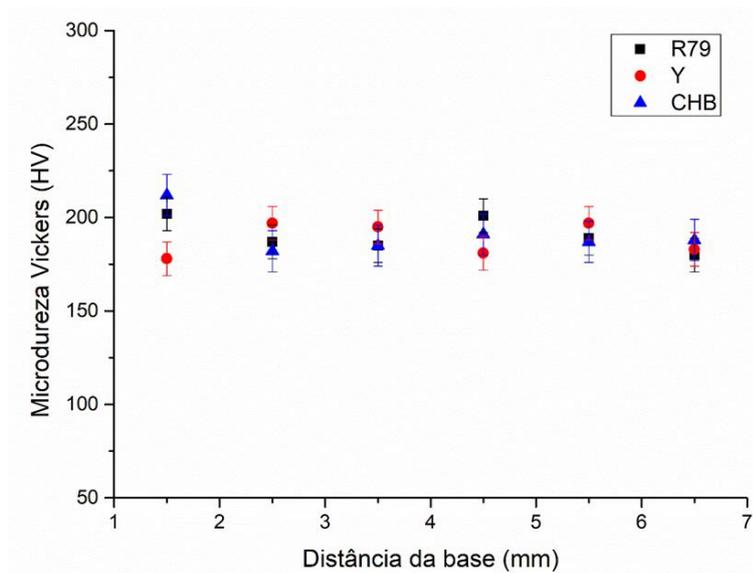


Figura 41 – Perfil de microdureza das amostras produzidas por FSL com diferentes estratégias de varredura.

6 CONCLUSÕES

Três estratégias de varredura foram analisadas para a fabricação de peças da liga Ti-35Nb-7Zr-5Ta (%p.) por Fusão Seletiva a Laser, mantendo os demais parâmetros constantes. As amostras foram produzidas a partir do pó da liga fornecido comercialmente, e as análises indicaram somente a presença de fase β no pó, bem como uma morfologia esférica e uma distribuição gaussiana de tamanhos, adequada para o processamento via FSL.

No caso das amostras fabricadas por FSL utilizando as estratégias de varredura R79, Y e CHB, a única fase formada foi a fase β -Ti, que é cúbica de corpo centrado, detectada através de difração de raios-X em conjunto com a microscopia eletrônica de transmissão. Um pico duplo no difratograma de raios-X apontou para a possibilidade de uma decomposição espinodal da fase β , que foi brevemente discutida no texto e necessita de análises mais detalhadas.

A análise de fluorescência apontou que a composição global das amostras se manteve em relação à composição do pó, no entanto, o percentual de oxigênio presente nas amostras obtido no LECO praticamente dobrou, indicando absorção de oxigênio durante o processo de FSL.

A densidade foi comparada com uma amostra de referência considerada “100% densa”, isto é, “livre” de defeitos de processamento, e apontou para uma pequena diferença de densificação entre as amostras, corroborando com as imagens geradas através da técnica de tomografia de raios-X. Além de evidenciar um maior nível de porosidade na estratégia Y, a tomografia em conjunto com a análise de microscopia ótica mostrou que existe um impacto direto da estratégia utilizada na quantidade, tamanho, morfologia e distribuição de porosidade. No caso da estratégia Y, um grau um pouco mais elevado de porosidade associado à “falta de fusão” foi identificado, enquanto nas estratégias R79 e CHB foram observados poros mais arredondados, associados ao aprisionamento de gás durante o processo.

Os resultados de EBSD mostrados no trabalho mostraram que a variação da estratégia de varredura possui papel importante no controle da textura cristalográfica no processo de FSL. Dessa forma, uma vez reconhecido o

mecanismo de crescimento epitaxial dos grãos, uma boa definição de parâmetros irá possibilitar o controle da textura para a liga TNZT. Apesar das referências apontarem para texturas fortes na direção <001> quando analisada a direção de construção, neste caso esse comportamento de textura forte não foi verificado. A amostra que apresentou textura mais forte em relação às demais na direção <001> foi a CHB, já a textura R79 foi mais fraca, com diversos grãos em orientações aleatórias, apesar de uma tendência um pouco mais forte na direção <001>. Por fim, em Y, a textura mudou de <001> para uma textura mais aleatória, com tendência para a direção <111>.

No geral, para ambas estratégias, a microestrutura foi formada por grãos colunares orientados ao longo da direção de construção, formados a partir do crescimento celular competitivo identificado nas microestruturas obtidas por MEV. No caso Y foram formados grãos menores que nas outras duas estratégias.

Os ensaios mecânicos permitiram a obtenção do módulo de elasticidade e do limite de escoamento, que apesar de terem variado em valor entre as estratégias, as incertezas associadas não permitem afirmar que foram diferenças significativas. Uma conclusão importante que se pode tirar nesse caso é em relação à robustez do processo, isto é, mesmo variando significativamente a estratégia de varredura utilizada, não houve alterações nas propriedades mecânicas obtidas, o que torna o processo muito interessante em termos de aplicação.

Por fim, os ensaios de microdureza *Vickers* mostraram que não houve variação expressiva de dureza ao longo da direção de construção das amostras, bem como entre as amostras das diferentes estratégias estudadas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Diversos aspectos da liga TNZT foram tratados nessa dissertação e também na tese do *Batalha et.al.* [52]. No entanto, trata-se de uma nova composição fabricada através de um processo relativamente recente, dessa forma, muitos pontos ainda podem ser explorados

Em termos de propriedades mecânicas, é importante a análise das amostras via ensaio de tração, de forma a obter informações de deformação até a ruptura, como a resistência e o nível de deformação plástica.

Para aplicação em implantes também é importante o estudo do comportamento em fadiga da liga TNZT fabricada por este processo, além de testes de biocompatibilidade em meio de cultivo de células osseas. Ainda no contexto de fadiga, fica como sugestão de trabalho futuro a análise do percentual de hidrogênio (H) residual no pó e nas amostras maciças visto que valores excessivos podem estar associados à problemas com fratura em fadiga.

Também é importante analisar a questão associada ao pico duplo obtido no difratograma de raios-X, que foi brevemente discutido no texto, no entanto é recomendado um estudo mais completo.

Um próximo passo sugerido é a análise de diferença de tensões residuais entre as amostras produzidas com diferentes estratégias de varredura e um estudo mais detalhado em relação à formação de textura analisando também a textura formada na direção de varredura.

8 REFERÊNCIAS

- [1] Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., Gogia, A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. *Progress in Materials Science*, v. 54, n. 3, p. 397–425, 2009.
- [2] Niinomi, M., Liu, Y., Nakai, M., Liu, H., Li, H. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative Biomaterials*. v.3. n.3. p.173-185. 2016.
- [3] Okazaki, Y., Gotoh, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*. vol. 26, p. 11-21, 2005.
- [4] Kreitchberg, A., Brailovski, V., Prokoshkin, S. New biocompatible near-beta Ti-Zr-Nb alloy processed by laser powder bed fusion: Process optimization. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 252,, p. 821–829, 2018.
- [5] Yap, C.Y., Chua, C.K., Dong, Z.L., Liu, Z.H., Zhang, D.Q., Loh, L.E., Sing, S.L. Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied Physics Reviews*, v. 2, n. 4, 2015.
- [6] Bönisch, M. Structural properties, deformation behavior and thermal stability of martensitic Ti-Nb alloys. 2016. Tese (Doutorado Faculdade de Ciências e Matemática. Universidade Técnica de Dresden. 2016.
- [7] Schwab, H., Palm, F., Kühn, U., Eckert, J. Microstructure and mechanical properties of the near-beta titanium alloy Ti-5553 processed by selective laser melting. *Materials and Design*, v. 105, p. 75–80, 2016.
- [8] Zhang, W., De, A., Wilson-Heid, A., Beese, A.M., Elmer, J.W., Zuback, J.S., Mukherjee, T., Milewski, J.O., DebRoy, T., Wei, H.L. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. *Progress in Materials Science*, v. 92, p. 112–224, 2017.
- [9] ASTM International. Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. United States. 2015 p. 2–4.
- [10] Herderick, E. Additive manufacturing of metals: A review. *Materials Science and Technology Conference*, v. 2, n. 176252, p. 1413–1425, 2011.

- [11] Bikas, H., Stavropoulos, P., Chryssolouris, G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: A critical review. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 83, n. 1–4, p. 389–405, 2016.
- [12] Loural, C. de A. Um Panorama De Novas Tecnologias E Seus Impactos Na Indústria. Relatório, Unicamp, Campinas, 2014.
- [13] Batalha, W. C. Prospecção Técnica do Processo FSL: Tendências e Parâmetros de Processo. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- [14] Frazier, W.E. Metal additive manufacturing: A review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 23, n. 6, p. 1917–1928, 2014.
- [15] Rabelo, A. Influência do Tratamento Térmico Sobre a Microestrutura e Propriedades Mecânicas do Aço Maraging C300 Obtido por Fusão Seletiva à Laser. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- [16] Pauly, S., Schricker, C., Scudino, S., Deng, L., Kühn, U. Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting. *Materials and Design*, v. 135, p. 133–141, 2017.
- [17] Karimi, P., Raza, T., Andersson, J., Svensson, L.E. Influence of laser exposure time and point distance on 75- μm -thick layer of selective laser melted Alloy 718. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 94, p. 2199–2207, 2018.
- [18] Marques, S., Souza, A., Yadritsau, I. Parâmetros do processo de fabricação por Fusão Seletiva a Laser - Selective Laser Melting (SLM).*Revista Ferramental*. p. 1–14, 2015.
- [19] Zluhan, B., Marques, S., Rabelo, A., Bodziak, S., Rubaie, K., Santos, E., Zanatta, A. Fusão seletiva a laser de Maraging 300 : influência de parâmetros de processamento na anisotropia de propriedades. 8° Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, p. 8, 2015.
- [20] Yadroitsev, I., Bertrand, P., Smurov, I. Parametric analysis of the selective

laser melting process. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 19, p. 8064–8069, 2007.

[21] Sun, P., Fang, Z.Z., Zhang, Y., Xia, Y. Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder. *Jom*, v. 69, n. 10, p. 1853–1860, 2017.

[22] Mazzer, E.M., Kiminami, C.S., Gargarella, P., Cava, R.D., Basilio, L.A., Bolfarini, C., Botta, W.J., Eckert, J., Gustmann, T., Pauly, S. Atomization and Selective Laser Melting of a Cu-Al-Ni-Mn Shape Memory Alloy. *Materials Science Forum*, v. 802, p. 343–348, 2014.

[23] Machado, A.C. Influência das condições de processamento da fusão seletiva por laser (SLM) nas propriedades mecânicas do aço 316 L. 2014. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Coimbra. Coimbra, 2014.

[24] KRUTH, J.-P. et al. Additive Manufacturing of Metals via Selective Laser Melting: Process Aspects and Material Developments. In: SRIVATSAN, T. S.; SUDARSCHAN, T. S. *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*. Flórida: CRC Press Taylor. 2015.

[25] Schwab, H., Palm, F., Kühn, U., Eckert, J. Microstructure and mechanical properties of the near-beta titanium alloy Ti-5553 processed by selective laser melting. *Materials and Design*, v. 105, p. 75–80, 2016.

[26] Gustmann, T., Neves, A., Kühn, U., Gargarella, P., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Eckert, J., Pauly, S. Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting. *Additive Manufacturing*, v. 11, p. 23–31, 2016.

[27] Han, J. A study on the surface quality of the 3D printed parts caused by the scanning strategy. v. 2, , p. 247–254, 2019.

[28] Song, J., Wu, W., Zhang, L., He, B., Lu, L., Ni, X. Optik Role of scanning strategy on residual stress distribution in Ti-6Al- 4V alloy prepared by selective laser melting. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 170,, p. 342–352, 2018.

- [29] Dimitrov, D., Becker, T.H., Yadroitsev, I., Booyesen, G. On The Impact Of Different System Strategies On The Material Performance Of Selective Laser Melting - Manufactured Ti6Al4V Components. *South African Journal of Industrial Engineering* November, v. 27, p. 184–191, 2016.
- [30] Valente, E.H., Gundlach, C., Christiansen, T.L., Somers, M.A.J. Effect of Scanning Strategy During Selective Laser Melting on Surface Topography , Porosity , and Microstructure of Additively Manufactured Ti-6Al-4V. 2019.
- [31] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. 3a. ed. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 538 p.
- [32] Chlebus, E., Kuźnicka, B., Kurzynowski, T., Dybała, B. Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy produced by selective laser melting. *Materials Characterization*, v. 62, n. 5, p. 488–495, 2011.
- [33] Murr, L.E., Quinones, S.A., Gaytan, S.M., Lopez, M.I., Rodela, A., Martinez, E.Y., Hernandez, D.H., Martinez, E., Medina, F., Wicker, R.B. Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 2, n. 1, p. 20–32, 2009.
- [34] Li, W., Liu, J., Wen, S., Wei, Q., Yan, C., Shi, Y. Crystal orientation, crystallographic texture and phase evolution in the Ti-45Al-2Cr-5Nb alloy processed by selective laser melting. *Materials Characterization*, v. 113, p. 125–133, 2016.
- [35] Jones, L.; Wells, K.; Meade, B.; Forge, N.; Lucas-Wright, A.; Jones, F.; Young-Brinn, A.; Jones, A.; Norris, K. *Chapter 5. Work through the valley: Do.* 2009.
- [36] Antunes, R.A., Salvador, C.A.F., Oliveira, M.C.L. de Materials Selection of Optimized Titanium Alloys for Aircraft Applications. *Materials Research*, v. 21, n. 2, 2018.
- [37] LEYENS, C.; PETER, M. Non-aerospace applications of titanium and titanium alloys. In: LEYENS, C.; PETERS, M. Titanium and Titanium

Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. Cap. 15, p. 532.

[38] Yang, J., Baatarsukh, M., Bae, J., Huh, S., Jeong, H., Choi, B., Nam, T., Noh, J. Phase Stability and Properties of Ti-Nb-Zr Thin Films and Their Dependence on Zr Addition. *Materials*, v. 11, n. 8, p. 1361, 2018.

[39] Ítalo, A., Antonialli, S., Bolfarini, C., Sp-, R.W.L., Carlos, S. Numerical Evaluation of Reduction of Stress Shielding in Laser Coated Hip Prostheses Alloy. v. 14, n. 3, p. 331–334, 2011.

[40] ZHANG, D. C. et al. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys. *Materials Science and Engineering A*, 559, 2013.

[41] Zhang, L.C., Klemm, D., Eckert, J., Hao, Y.L., Sercombe, T.B. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Scripta Materialia*, v. 65, n. 1, p. 21–24, 2011.

[42] Gu, D., Hagedorn, Y.C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R.J.S., Wissenbach, K., Poprawe, R. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium. *Acta Materialia*, v. 60, n. 9, p. 3849–3860, 2012.

[43] Gustmann, T., Neves, A., Kühn, U., Gargarella, P., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Eckert, J., Pauly, S. Fabrication of Cu-Al-Ni-Mn Shape-Memory Parts by Selective Laser Melting. *Proceedings of the Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference*, p. 1–6, 2016.

[44] Yadroitsev, I., Gusarov, A., Yadroitsava, I., Smurov, I. Single track formation in selective laser melting of metal powders. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 210, n. 12, p. 1624–1631, 2010.

[45] Tsompana, M., Kumar, M.A. ANTONYSAMY, A. A. Microstructure, Texture and Mechanical Property Evolution during Additive Manufacturing of Ti6Al4V Alloy for Aerospace Applications, 2012. American Biotechnology Laboratory, v. 23, n. 10, p. 14, 2005.

[46] JABLOKOV, V. R. et al. Influence of Oxygen Content on the Mechanical Properties of Titanium-35Niobium-7Zirconium-5Tantalum Beta Titanium Alloy.

Journal of ASTM International, 2, n. 8, 2005.

[47] Batalha, R.L., Batalha, W.C., Deng, L., Gustmann, T., Pauly, S., Kiminami, C.S., Gargarella, P. Processing a biocompatible Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta alloy by selective laser melting. *Journal of Materials Research.* , p. 1143 - 1153, 2020.

[48] Schwab, H., Prashanth, K., Löber, L., Kühn, U., Eckert, J. Selective Laser Melting of Ti-45Nb Alloy. *Metals*, v. 5, n. 2, p. 686–694, 2015.

[49] Li, Y., Ding, Y., Munir, K., Lin, J., Brandt, M., Atrens, A., Xiao, Y., Rakesh, J., Wen, C. Novel β -Ti₃₅Zr₂₈Nb alloy scaffolds manufactured using selective laser melting for bone implant applications. *Acta Biomaterialia*, v. 87, p. 273–284, 2019.

[50] Kheradmandfard, M., Kashani-bozorg, S.F., Kang, K. Simultaneous grain refinement and nanoscale spinodal decomposition of β phase in Ti-Nb-Ta-Zr alloy induced by ultrasonic mechanical impacts. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 738, p. 540–549, 2018.

[51] Afonso, C.R.M., Ferrandini, P.L., Ramirez, A.J., Caram, R. High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in α β -Ti – 35Nb – 7Zr – 5Ta alloy for implant applications. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 4, p. 1625–1629, 2010.

[52] Liu, Y.J., Li, S.J., Wang, H.L., Hou, W.T., Hao, Y.L., Yang, R., Sercombe, T.B., Zhang, L.C. Microstructure , defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting. *Acta Materialia*, v. 113, p. 56–67, 2016.

[53] Yasa, E., Deckers, J., Kruth, J. The investigation of the influence of laser re-melting on density , surface quality and microstructure of selective laser melting parts. *Rapid Prototyping Journal*. v. 5, November 2010, p. 312–327, 2011.

[54] Batalha, R.L. Selective Laser Melting of a Biocompatible Ti-35Nb-7Zr-5Ta Alloy. 2019. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

[55] Ishimoto, T., Hagihara, K., Hisamoto, K., Sun, S., Nakano, T. *Scripta Materialia* Crystallographic texture control of beta-type Ti – 15Mo – 5Zr – 3Al alloy

by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus. *Scripta Materialia*, v. 132, p. 34–38, 2017.

[56] Zhou, L., Yuan, T., Li, R., Tang, J., Wang, G., Guo, K., Yuan, J. Densification , microstructure evolution and fatigue behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy processed by selective laser melting. *Powder Technology*, v. 342, p. 11–23, 2019.

[57] Chen, W., Chen, C., Zi, X., Cheng, X., Zhang, X., Cheng, Y. *Materials Science & Engineering A* Controlling the microstructure and mechanical properties of a metastable β titanium alloy by selective laser melting. *Materials Science & Engineering A*, v. 726, n. April, p. 240–250, 2018.

[58] Leong, S., Yee, W., Edith, F. Selective laser melting of titanium alloy with 50 wt % tantalum : Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 660, p. 461–470, 2016.

[59] Zhou, L., Yuan, T., Tang, J., Li, L., Mei, F., Li, R. Texture evolution , phase transformation and mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr. *Materials Characterization*, v. 145, n. May, p. 185–195, 2018.

[60] Luo, J.P., Sun, J.F., Huang, Y.J., Zhang, J.H., Zhang, Y.D., Zhao, D.P., Yan, M. *Materials Science & Engineering C* Low-modulus biomedical Ti – 30Nb – 5Ta – 3Zr additively manufactured by Selective Laser Melting and its biocompatibility. *Materials Science & Engineering C*, v. 97, n. November 2018, p. 275–284, 2019.