ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ

**Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53%Nb produzida por fusão
seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares**

SÃO PAULO

2020

JHOAN SEBASTIAN GUZMÁN HERNÁNDEZ

Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53%Nb produzida por fusão seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 17 de fevereiro de 2020

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Guzmán Hernández, Jhoan Sebastian

Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53%Nb produzida por fusão seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares / J. S. Guzmán Hernández -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
146 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Fusão seletiva a laser 2.hidrogenação e desidrogenação 3.poça de fusão 4.estrutura celular 5.Ti-53%Nb I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedicado à minha mãe, a Professora Claudia Patrícia Hernández Hernández quem financiou meus estudos e sempre me apoiou no sonho de ser cientista. Obrigado mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado penetração para entender, memória para reter, método para aprender e lucidez para interpretar e me expressar durante minha formação acadêmica (oração do estudante).

Eu gostaria expressar minha gratidão com meu orientador, Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf pelo continuo apoio durante meu mestrado. Sua paciência, motivação, conhecimento e orientação foram de imensa ajuda no desenvolvimento do trabalho e minha formação. Por tudo obrigado.

A minha família por todo seu carinho, amor, motivação e compreensão, meus pais Claudia Hernández e Jairo Guzmán, meus irmãos, Jair Guzmán e Jose Suarez, minhas tias, Sandra Hernández e Laura Hernández, meus avós, Betty Hernández e Jorge Hernández e meus primos Daniel Vega e Isabel Saltarin e Albina Hernández.

A Marina Moretão, Arthur Moretão, e seus pais Neiva e Pedrinho por me receber na sua família durante minha estância no Brasil.

A meus amigos e colegas Daniela Angulo, Oscar Prada, Antonio Alves, Saul Souza, David Urbina e Iván Daza, Rafael Nobre, Giovani Golçalves, Ana Larissa, André Bernardes e Mateus Dias pela amizade, apoio e tempo para discussões.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pelo auxílio das suas instalações durante minha pesquisa e aos meus colegas IPETEANOS, especialmente ao Daniel Leal Bayerlein, pela confiança depositada, Railson Bolsoni, pelas discussões, e ao Emerson Titonello, pela ajuda nos ensaios desenvolvidos.

Ao grupo de professores que contribuíram na minha formação acadêmica e aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Finalmente, aos financiadores do projeto “Prótese” liderado pelo IPT: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (número do processo 2016/50199-6), Associação de Assistência à Criança Deficiente (AACD), e Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII), e ao Instituto SENAI de Inovação (ISI) em Processamento a Laser, em Joinville, SC, Brasil, pela fabricação das amostras.

"Science, my lad, has been built upon many errors; but they are errors which it was good to fall into, for they led to the truth."

Julio Verne, Journey to the center of the earth, 1864.

RESUMO

Jhoan Guzmán. **“Análises microestruturais e mecânica da liga Ti-53%Nb produzida por fusão seletiva a laser usando pós esféricos e irregulares”**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PMT, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. 2020.

A fusão seletiva a laser (FSL) é uma tecnologia de manufatura aditiva (MA) que oferece vários benefícios na fabricação de materiais. Esta abordagem pode criar peças complexas e customizadas em uma rápida e precisa maneira depositando pó na forma de repetidas camadas que vão ser seletivamente fundidas. Na FSL o uso de pó de forma esférica é preferido sobre o pó de forma irregular devido a suas propriedades de alta densidade aparente e alta escoabilidade que propiciam a fabricação de peças com alta densidade. No entanto, o alto custo do pó esférico tem aumentado o interesse da produção de pós mais econômicos para ser usados como opção na fabricação de materiais por FSL. Neste trabalho, foram manufaturadas peças da liga Ti-53%Nb por FSL a partir de pó de forma irregular fabricado por hidrogenação e desidrogenação (HDH) e pó de forma esférica atomizado a plasma (AP) usando diferentes variáveis de processamento. O objetivo do trabalho foi analisar as diferenças microestruturais e mecânicas entre os dois tipos de amostras manufaturadas. Para isso, foram usadas diferentes técnicas de caracterização como microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) e difração de raios X (DRX). Ademais, medições de densidade, microdureza e medições de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio por fusão em atmosfera de gás inerte foram realizados. Foram obtidas amostras por FSL com alta qualidade usando potências e velocidades de varredura entre 300-400 W e 800-1000 mm/s usando pó HDH e entre 200-300 W e 1000-1200 mm/s usando pó AP. A microestrutura é formada de poças de fusão de diferentes dimensões com segregação de titânio nas paredes da estrutura celular-dendrítica em uma matriz de fase β de estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC). A dureza das amostras AP variou desde 173 até 224 HV_{0,2}, enquanto que a dureza das amostras HDH foi influenciada pelo alto conteúdo de oxigênio e nitrogênio.

Este trabalho é um dos resultados do projeto “Prótese”, formado pela parceria entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e a Associação de Assistência à Criança Deficiente (AACD) para a produção de próteses ortopédicas customizadas usando ligas de titânio-nióbio (Ti-Nb) e titânio-nióbio-zircônio (Ti-Nb-Zr) por fusão seletiva a laser. O investimento de R\$ 8,2 milhões, é dividido entre a CBMM (R\$ 2,69 milhões), o governo do Estado de São Paulo (R\$ 1,6 milhão), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (R\$ 1,8 milhão), no âmbito do Programa de Apoio à Pesquisa em Parceria para Inovação Tecnológica (PITE), e a Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII) (R\$ 2,17 milhões).

Palavras chaves: Fusão seletiva a laser, hidrogenação e desidrogenação, poça de fusão, estrutura celular, Ti-53%Nb.

ABSTRACT

Jhoan Guzmán. **“Microstructural and mechanical analyses of Ti-53%Nb alloy manufactured by selective laser melting using spherical and irregular powders”**. Dissertation (Master of Science in Metallurgical Engineering). Department of Metallurgical and Materials Engineering – PMT, Polytechnic School of the University of São Paulo, São Paulo, Brazil. 2020.

Selective laser melting (SLM) is a technology of additive manufacturing (AM) that offers several benefits to the fabrication of materials. This approach can create complex and customized parts in a rapid and precise way depositing powder in the form of repetitive layers that are selectively molten. In SLM the use of spherical shaped powder is preferred over the irregular shaped powder due to its properties of high apparent density and high flowability that enables the manufacturing of parts with high density. However, the high cost of spherical shaped powder has increased the interest in the production of cheaper powders to be used as an option in the manufacturing of materials by SLM. In this work, samples of Ti-53%Nb alloy from irregular shaped powder fabricated by hydride-dehydride (HDH) process and from spherical shaped powder fabricated by plasma atomization (PA) process were manufactured by SLM using different processing variables. The aim of this work was to analyze the microstructural and mechanic differences between both kind of samples. To do that, different characterization techniques as optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and X-ray diffraction were used. Moreover, density measurements, microhardness, and oxygen, nitrogen and hydrogen measurements by inert gas fusion-infrared absorption and thermal conductivity were performed. SLM samples with high quality were obtained using powers and scanning speeds between 300-400 W and 800-1000 mm/s using HDH powder and 200-300 W and 1000-1200 mm/s using PA powder. The microstructure is formed by melt pools of different dimensions with titanium segregation at the walls of the cellular-dendritic structure in a matrix of β phase of body-centered cubic (BCC) structure. The hardness of the PA samples varied from 173 to 224 HV0.2, while the hardness of the HDH samples was influenced by the high content of oxygen and nitrogen.

This work is one of the results of the project “Prosthesis”, formed by the partnership among the Institute for Technological Research (IPT), the Brazilian Metallurgy and Mining Company (CBMM) and the Disabled Child Care Association (AACD) for the manufacturing of custom orthopedic prostheses using titanium-niobium (Ti-Nb) and titanium-niobium-zirconium (Ti-Nb-Zr) alloys by selective laser fusion. The funding of R\$ 8.2 million is divided among CBMM (R\$ 2.69 million), the government of the state of São Paulo (R\$ 1.6 million), the São Paulo Research Foundation (FAPESP) (R \$ 1.8 million), under the Research Support Partnership Program for Technological Innovation (PITE), and the Brazilian Agency for Industrial Research and Innovation (EMBRAPII) (R\$ 2.17 million).

Keywords: Selective laser melting, hydride-dehydride, melt pool, cellular structure, Ti-53%Nb.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. GERAL	4
2.2. ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. MANUFATURA ADITIVA	5
3.2. TECNOLOGIAS DE MANUFATURA ADITIVA.....	7
3.3. VANTAGENS DA MANUFATURA ADITIVA.....	8
3.4. LIMITAÇÕES DA MANUFATURA ADITIVA.....	9
3.5. APLICAÇÕES DA MANUFATURA ADITIVA.....	10
3.6. FUSÃO SELETIVA A LASER – FSL	10
3.7. PRODUÇÃO DO PÓ	12
3.8. VARIÁVEIS NA FUSÃO SELETIVA A LASER	16
3.9. MICROESTRUTURA OBTIDA POR FUSÃO SELETIVA A LASER	30
3.9.1. Solidificação na FSL	32
3.9.2. Poças de fusão	39
3.9.3. Defeitos.....	45
3.10. LIGA Ti-53%Nb, APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE IMPLANTES	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1. MATERIAIS.....	56
4.1.1. Material na forma de pó	56
4.1.2. Peças fabricadas por fusão seletiva a laser.....	58
4.2. MÉTODOS	60
4.2.1. Densidade calculada por DRX dos pós	60
4.2.2. Ensaios de difração de raios X	60

4.2.3.	Densidade relativa das amostras fabricadas por FSL	61
4.2.4.	Análise microestrutural	61
4.2.5.	Ensaio de microdureza e determinação de elementos intersticiais.....	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1.	DENSIDADE CALCULADA POR DRX DOS PÓS	63
5.2.	ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	65
5.3.	DENSIDADE RELATIVA DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FSL.....	67
5.4.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	78
5.4.1.	Amostras fabricadas com pó HDH.....	78
5.4.2.	Amostras fabricadas com pó AP.....	87
5.5.	ENSAIOS DE MICRODUREZA E DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS	105
6.	CONCLUSÕES.....	110
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Massa atômica média
a_{ap}	Parâmetro de rede extrapolado
a_{ext}	Melhor estimativa do parâmetro de rede
AP	Atomização a plasma
AP&C	<i>Advance Powders & Coatings</i>
BSE	<i>Backscattered electrons</i>
CCC	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrada
C_L	Concentração do líquido
CTI	Centro de Tecnologia da Informação
DDM	Deposição direta de metal
D_E	Densidade de energia
D_{ME}	Densidade mássica de energia
DRX	Difração de raios X
D_v	Distância entre linhas de varredura
E_c	Espessura da camada
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
FLP	Fusão de leito de pó
FSE	Fusão seletiva de elétrons
FSL	Fusão seletiva a laser
G	Gradiente de temperatura
HC	Estrutura cristalina hexagonal compacta
HDH	Hidrogenação e desidrogenação
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>

IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISI	Instituto SENAI de Inovação
MA	Manufatura aditiva
MAU	Manufatura aditiva ultrassônica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
n	Número de átomos associados à célula
N_A	Número de Avogadro
NI	Não identificada
PL	Potência do feixe do laser
PMT	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PR	Prototipagem rápida
R	Raio da estrutura celular
R	Velocidade de solidificação
SE	<i>Secondary electrons</i>
T_L	Temperatura <i>Liquidus</i>
T_q	Temperatura do líquido
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
V_C	Volume da célula
V_v	Velocidade de varredura
Z	Distância da interfase sólido-líquido
θ	Ângulo de Bragg

λ	Comprimento da estrutura celular
ρ	Densidade
ρ_a	Densidade aparente do pó
ρ_{Arq}	Densidade relativa calculada pelo princípio de Arquimedes
ρ_{FA}	Densidade relativa calculada a partir da fração de área do poro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo de FSL. Fonte: Volpato (2017) [10]	10
Figura 2 – Partículas de pó fabricadas por a) eletrodo rotativo a plasma, b) atomização rotativa e c) atomização a gás. Comparação entre d) atomização a gás e e) atomização a água. Comparação de partes fabricadas usando f) pó atomização a água e g) pó de eletrodo rotativo a plasma. Fonte: DebRoy (2018) [16]	12
Figura 3 – Esquema do processo de atomização a plasma. Fonte: Ma Qian (2015) [23]	13
Figura 4 – Aumento do teor de oxigênio com a diminuição do tamanho de partícula de pó fabricado por atomização a gás. a) Ti-6Al-4V e b) titânio. Fonte: Ma Qian (2015) [27]	14
Figura 5 – Esquema da deposição de pó com morfologia esférica e com morfologia irregular em um sistema de FSL. Fonte: Kurzynowski (2012) [31]	15
Figura 6 – Aumento do teor de oxigênio em um pó da liga Ti-6Al-4V com o número de reutilizações na FSE. Fonte: Tang (2015) [26]	15
Figura 7 – Esquema de uma estratégia de varredura com ilhas inclinadas no seu interior um ângulo β . Fonte: Kruth (2015) [21]	17
Figura 8 – Profundidade da poça de fusão em função da potência para a liga Ti-6Al-4V. Fonte: Rubenchik (2018) [33]	18
Figura 9 – Efeito da densidade de energia na densidade das amostras fabricadas por FSL. Fonte: Tang (2017) [35]	18
Figura 10 – Janela de processamento para a liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte : Gong (2014) [8]	20
Figura 11 – Porosidade e dureza em fusão da densidade de energia para uma liga Mg-Ca produzida por FSL. Fonte: Liu (2017) [37]	20
Figura 12 – Esquema do efeito de sobreposição entre linhas de varredura ou poças de fusão. Fonte: Dilip (2017) [34]	21
Figura 13 – Efeito da D_v na porosidade da liga AlSi10Mg fabricada por FSL para parâmetros constantes. Fonte: Aboulkhair (2014) [45]	21
Figura 14 – Variação da dureza em função da V_v para diferentes E_c do aço 18Ni-300 fabricado por FSL. Fonte: Kempen (2011) [46]	22
Figura 15 – Efeito da estratégia de varredura na densidade da liga Ti-6Al-4V fabricado por FSL com P_L e V_v constantes. Fonte: Kruth (2015) [21]	23

Figura 16 – Método da ponte para cálculo da tensão residual na FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]	23
Figura 17 – Influência do tamanho da ilha na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]	24
Figura 18 – Influência do ângulo de inclinação da ilha na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]	24
Figura 19 – Estratégias de varredura: meandro, listra e xadrez. Fonte: Qiu (2018) [47]	25
Figura 20 – Amostras sem atacar do aço 316L fabricado com uma P_L de 200 W, a) meandro, porosidade 0,14%; b) listra, porosidade 0,42%; c) xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm, porosidade 0,19% e d) xadrez com ilhas de 1 mm x 1 mm, porosidade 0,61%. Fonte: Qiu (2018) [47]	25
Figura 21 – Amostras atacas do aço 316L fabricado com uma P_L de 200 W com diferentes microestruturas, a) meandro, b) listra, c) xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm e d) xadrez com ilhas de 1 mm x 1 mm. Fonte: Qiu (2018) [47]	26
Figura 22 – Textura para diferentes geometrias da poça de fusão, unidirecional, poça rasa, e ziguezague, poça semicircular. Fonte: Sun (2018) [20]	26
Figura 23 – Estratégias de varredura. Fonte: Ali (2018) [49]	27
Figura 24 – Efeito da estratégia de varredura na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte Ali (2018) [49]	27
Figura 25 – Superfície de escoamento nos corpos de prova para ensaio de tração fabricados na direção horizontal e vertical. Fonte: Shifeng (2014) [50]	28
Figura 26 – Superfície de fratura em um corpo de prova de tração fabricado na direção a) horizontal e b) vertical. Fonte: Shifeng (2014) [50]	29
Figura 27 – Ensaio de tração na liga AlSi20Mg em diferentes direções de construção. Fonte: Xiong (2019) [51]	29
Figura 28 – Ensaio de tenacidade no aço maraging 300 em diferentes direções de construção. Fonte: Kruth (2015) [21]	30
Figura 29 – Efeito do gradiente de temperatura e a velocidade de solidificação na microestrutura. Fonte: Lee (2014) [59]	31
Figura 30 – Tipos de solidificação: a) planar, b) celular, c) colunar dendrítico e d) dendritas equiaxiais. Fonte: Kou (2002) [56]	31
Figura 31 – Super resfriamento constitucional em ligas. O primeiro diagrama indica como a concentração do líquido (C_L) diminui com a distância na interface (Z). O	

segundo diagrama indica a temperatura <i>Liquidus</i> (T_L), a temperatura do líquido (T_q), a linha do gradiente de temperatura (G), e as condições para que aconteça uma instabilidade na interface, onde o gradiente de temperatura em T_q deve ser menor do que o gradiente de temperatura T_L . O terceiro diagrama indica como a concentração do líquido diminui com T_L . Fonte: Kurz (1998) [55]	33
Figura 32 – Evolução da interface sólido-líquido no tempo a) instável, geralmente em ligas e b) estável, geralmente em materiais puros. Fonte: Kurz (1998) [55]	34
Figura 33 – Estrutura celular e colunar dendrítica. As dendritas possuem protuberâncias laterais. Fonte: Kurz (1998) [55]	36
Figura 34 – Influência da velocidade de crescimento da protuberância na morfologia da estrutura celular. Fonte: Kurz (1998) [55]	36
Figura 35 – Morfologia das estruturas celulares: a) e e) onduladas, b) e f) equiaxiais ou hexagonais, c) irregulares e d) nódulos. Fonte: Chalmers (1964) [52] e Stefanescu (2015) [54]	37
Figura 36 – Aço 316L fabricado por FSL. É apresentada estrutura celular e a maiores aumentos emaranhados de discordâncias e precipitados nas paredes celulares. Fonte: Wang (2017) [38]	38
Figura 37 – Estrutura celular presente na junção dos materiais aço ferrítico P91 e incoloy 800HT. Fonte: Vellaichamy (2017) [63]	39
Figura 38 – Esquema da poça de fusão no processo de FSL. Fonte: Zheng (2019) [64]	39
Figura 39 – Solidificação na poça de fusão na soldagem. Fonte: Davies (1975) [65]	40
Figura 40 – Forma da poça de fusão, lágrima e elíptica. Fonte: Davies (1975) [65]	41
Figura 41 – Contornos da poça de fusão na liga AlSi10Mg fabricada por FSL variando a direção de construção: a) horizontal, b) 45° e c) vertical. Fonte: Xiong (2019) [51]	42
Figura 42 – Variação de 90 da estrutura celular da liga Co-29Cr-6Mo fabricada por FSL. Fonte: Darvish (2018) [66]	43
Figura 43 – Aço 316L fabricado por FSL. Localização dos contornos da poça de fusão, “camada-camada” e “track-track”. Fonte: Shifeng (2014) [50]	44
Figura 44 – Variação do tamanho da poça de fusão com o aumento da potência na liga Co-29Cr-6Mo. Fonte: Darvish (2018) [66]	45

Figura 45 – Medições das dimensões de largura e profundidade da poça de fusão da liga Ti-6Al-4V. Fonte: Dilip (2017) [34]	45
Figura 46 – Porosidade na fabricação de liga Ti-6Al-4V por FSL. Na zona de falta de fusão porosidade irregular com partículas de pó não fundidas e na zona de fusão excessiva porosidade esférica por bolhas de gás. Fonte: Gong (2014) [8]	46
Figura 47 – Janela de processamento para a liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL onde é possível observar as zonas com defeitos de porosidade esférica e irregular e de fabricação de peças com alta densidade. Fonte: Dilip (2017) [34]	47
Figura 48 – Esquematização da interação do laser com a superfície do material no instante em que o laser passa por um local. Formação da cavidade criada pelo <i>Keyhole</i> e colapso da poça de fusão. Fonte: Khairallah (2016) [62]	48
Figura 49 – Simulação do passe do laser para duas P_L e V_V diferentes onde é possível observar porosidade nas bordas do cordão (a e d) e porosidade no final do cordão (f). Fonte: Voisin (2018) [70]	49
Figura 50 – Efeito gota na fabricação de um aço inoxidável para diferentes V_V e para diferentes P_L . Fonte: Li (2012) [75]	49
Figura 51 – Esquematização da formação de um poro criado por gás preso por mecanismo do <i>Keyhole</i> . Fonte: Martin (2019) [73]	50
Figura 52 – Influência do tamanho da porosidade na vida em fadiga para a liga Ti-6Al-4V. Fonte: Tammas-Williams (2017) [48]	50
Figura 53 – Variação do módulo de elasticidade com o aumento do teor de Nb no sistema Ti-Nb: azul tempera, verde tempera, vermelho envelhecimento a 573 K por 5 horas, e laranja tempera. Adaptado de: Ozaki (2004) e Hon (2003) [94,95]	52
Figura 54 – Ripas da fase α em uma liga Ti-13%Cr com 0,2% (em massa) de carbono. Fonte: Yan (2015) [99]	53
Figura 55 – Variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de Nb no sistema Ti-Nb. Adaptado de: Hansen (1951), Rudy (1969), Pattanayak (1981), Murray (1981) e Baden (1983) [4–7,100]	54
Figura 56 – Diagrama do sistema Ti-Nb realizado no software Thermo-calc	55
Figura 57 – Morfologia dos pós: a) esférico fabricado por AP e b) irregular fabricado por HDH	57
Figura 58 – Distribuição do tamanho de partícula dos pós AP e HDH	57
Figura 59 – Estratégias de varredura para as amostras fabricadas com pó AP e HDH	59

Figura 60 – Cubos fabricadas por FSL da liga Ti-53%Nb usando pó AP, em duplicata. Fonte: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) de Joinville, Brasil	59
Figura 61 – Difratomogramas dos pós AP e HDH da liga Ti-53%Nb	63
Figura 62 – Extrapolação do método de Nelson-Riley no pó HDH e AP	64
Figura 63 – Difratomogramas de amostras de FSL fabricadas com pó HDH paralelas à direção de construção	66
Figura 64 – Difratomogramas de amostras de FSL fabricadas com pó AP paralelas à direção de construção	66
Figura 65 – Densidade relativa das amostras HDH usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da velocidade de varredura	68
Figura 66 – Densidade relativa das amostras HDH usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da densidade de energia	69
Figura 67 – Densidade relativa usando o princípio de Arquimedes das amostras fabricadas com pó HDH em função da D_E e D_{ME}	69
Figura 68 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó HDH em função da potência e velocidade de varredura do laser. A escala é 1000 μm e o aumento é 25x.	70
Figura 69 – Densidade relativa das amostras AP usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da velocidade de varredura	72
Figura 70 – Densidade relativa das amostras AP usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da densidade de energia	72
Figura 71 – Densidade relativa usando o princípio de Arquimedes das amostras fabricadas com pó AP em função da D_E e D_{ME}	73
Figura 72 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser. A escala é 1000 μm e o aumento é 25x	74
Figura 73 – Comparação da densidade relativa em função da D_{ME} das amostras fabricadas com pó HDH e AP	75
Figura 74 – Amostra 1HDH fabricada com D_E de 63 J/mm ³ com 400 W e 1000 mm/s	79
Figura 75 – Amostra 2HDH fabricada com D_E de 79 J/mm ³ com 400 W e 800 mm/s	79
Figura 76 – Amostra 6HDH fabricada com D_E de 48 J/mm ³ com 300 W e 1000 mm/s	80

Figura 77 – Amostra 7HDH fabricada com D_E de 60 J/mm^3 com 300 W e 800 mm/s	80
Figura 78 – Micrografias tomadas por MEV apresentando a estrutura celular. a) e b) amostra 1HDH (400 W e 1000 mm/s) e c) até f) amostra 6HDH (300 W e 1000 mm/s). a), c) e e) MEV-SE. b), d) e f) MEV-BSE	82
Figura 79 – Amostra 15HDH fabricada com D_E de 32 J/mm^3 com 200 W e 1000 mm/s	84
Figura 80 – Amostra 10HDH fabricada com D_E de 238 J/mm^3 com 300 W e 200 mm/s. c) e e) no topo da amostra e d) e f) na região interior da amostra	85
Figura 81 – Amostra 10HDH MEV-SE desde 2000x até 50000x	86
Figura 82 – EDX pontual da precipitação observada na amostra 10HDH	86
Figura 83 – Macrografias da superfície dos cubos fabricados com pó AP	88
Figura 84 – MEV do topo das amostras fabricadas com pó AP com diferentes densidades de energia	89
Figura 85 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser no centro das peças. A escala é $500 \mu\text{m}$ e o aumento é 50x	91
Figura 86 – Micrografias por MO das amostras AP com maior densidade	93
Figura 87 – Microestrutura da amostra 8AP (200 W e 1100 mm/s) por MEV em diferentes regiões	94
Figura 88 – Microestrutura da amostra 22AP (300 W e 1000 mm/s) por MEV em diferentes regiões	95
Figura 89 – Amostra 6AP fabricada com D_E de 34 J/mm^3 com 150 W e 1400 mm/s	96
Figura 90 – Amostra 9AP fabricada com D_E de 49 J/mm^3 com 200 W e 1300 mm/s	96
Figura 91 – Topo (seção transversal) e última camada depositada da amostra 19AP	97
Figura 92 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser na última camada depositada. A escala é $250 \mu\text{m}$ e o aumento é 100x	98
Figura 93 – Imagens panorâmicas da última camada depositada nas amostras fabricadas com pó AP. A escala é $500 \mu\text{m}$	102
Figura 94 – Medições aparentes da poça de fusão na região central das amostras AP	103

Figura 95 – Medições da poça de fusão na última camada depositada das amostras AP	104
Figura 96 – Medições da microdureza Vickers das amostras fabricadas com pó HDH em função da velocidade de varredura usada	106
Figura 97 – Medições da microdureza Vickers das amostras fabricadas com pó AP em função da velocidade de varredura usada	106
Figura 98 – Medições de microdureza das amostras fabricadas com pó HDH e AP em função da densidade mássica de energia	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das ligas de titânio e ossos. Fonte: Schulze (2018) [89]	51
Tabela 2 – Estruturas cristalinas presentes no sistema Ti-Nb. Fonte: Murray (1981) [5].	55
Tabela 3 – Composição química do pó Ti-53%Nb AP, segundo especificação da norma ASTM B884 [102], realizada pelo laboratório químico Luvak inc. Composição % (em massa)	56
Tabela 4 – Características dos pós AP e HDH	57
Tabela 5 – Parâmetros de fabricação para pó HDH da liga Ti-53%Nb	58
Tabela 6 – Parâmetros de fabricação para pó AP da liga Ti-53%Nb	58
Tabela 7 – Informação dos difratogramas dos pós AP e HDH	64
Tabela 8 – Valores de densidade relativa para amostras fabricadas com pó HDH	67
Tabela 9 – Valores de densidade relativa para amostras fabricadas com pó AP	71
Tabela 10 – Medições das dimensões aparentes da poça de fusão nas amostras FSL de alta densidade com pó HDH	81
Tabela 11 – Análise química de EDX na estrutura celular das amostras 1HDH e 6HDH	83
Tabela 12 – Microdureza Vickers das amostras HDH	105
Tabela 13 – Microdureza Vickers das amostras AP	105
Tabela 14 – Teores de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.	107

1. INTRODUÇÃO

A manufatura aditiva (MA) é um grupo de tecnologias de fabricação de materiais baseadas na adição sucessiva de camadas a partir de informações computacionais. Na fabricação de materiais metálicos, os processos de fusão de leito de pó (FLP), principalmente a fusão seletiva a laser (FSL), são os mais usados para produzir componentes. No entanto, esta tecnologia é custosa e está em um desenvolvimento contínuo.

O Professor Dr. Neri Volpato, da Universidade Federal de Paraná (UFPR), foi um dos primeiros brasileiros em fazer pesquisa em MA. Seu trabalho [1] publicado em sinterização seletiva a laser mais antigo data do ano 2000 e 2 importantes livros em português sobre técnicas de manufatura aditiva “Prototipagem Rápida: Tecnologias e aplicações” e “Manufatura Aditiva: Tecnologias e Aplicações da Impressão 3D” datam dos anos 2007 e 2017. Segundo Eduardo Zancul, professor da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), a manufatura aditiva despertou mais interesse a partir do ano 2009 pela queda de patentes, diminuindo os custos das tecnologias nesta área [2]. Muito provavelmente, o Brasil começou a desenvolver pesquisa em MA nesse ano, sendo dos grupos de pesquisa em MA mais reconhecidos até hoje, o Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer e a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Os processos FLP usam pó como matéria prima para produzir peças. Os pós de morfologia esférica, produzidos por atomização a plasma (AP) por exemplo, são os preferidos pelos usuários devido à alta qualidade (baixo oxigênio e nitrogênio) e baixa porosidade das peças obtidas quando usados. No entanto, a produção desse tipo de pós é custosa e o desenvolvimento do estudo da MA necessita de pós econômicos, mas que permitam a obtenção de peças com elevada qualidade. Isto faz que o interesse na produção e venda de outros tipos de pós com forma irregular produzidos por hidrogenação e desidrogenação (HDH) mais econômicos, venha aumentando. Segundo Wei Xu et al. [3] pó de titânio fabricado por HDH custa quase \$US 50/kg, enquanto que o mesmo pó de titânio atomizado esférico custa em torno de \$US 333/kg.

O uso da FSL na produção de implantes médicos customizados, principalmente na liga Ti-6Al-4V, tem aumentando nos últimos anos. No entanto a reabsorção óssea

causada por *stress shielding* e a toxicidade do vanádio e alumínio são problemas que têm sido notados na fabricação de implantes médicos. Por isso, novos materiais que não reajam com o corpo humano e apresentem um baixo módulo de elasticidade são necessários. As ligas de titânio-nióbio de fase β e estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) parecem ser de alto interesse na indústria médica devido a seus baixos módulos de elasticidade e alta biocompatibilidade. O diagrama de equilíbrio e parâmetro de rede para este sistema foram amplamente estudados por Hansen et al. [4] e Murray [5], ademais, o parâmetro de rede para a liga Ti-53%Nb foi estudado por Pattanayak et al. [6] e Baden e Weiss [7]. Ainda que a liga Ti-42%Nb apresenta o menor módulo de elasticidade do sistema, a liga Ti-53%Nb, a mais usada na fabricação de materiais supercondutores, foi escolhida neste trabalho devido a sua composição, a qual garante uma fase β também de baixo módulo de elasticidade.

O presente trabalho resume diferentes avanços da MA em materiais metálicos desde uma visão microestrutural, explicando na revisão bibliográfica a influência dos parâmetros do processo no aparecimento das zonas de energia excessiva, fusão incompleta, fusão excessiva e alta densidade descritas por Gong et al. [8] nas microestruturas obtidas por FSL. Tópicos como pós usados na FSL, solidificação celular-dendrítica na FSL e defeitos por mecanismo de *Keyhole* presentes na fabricação de partes por esta tecnologia são apresentados para entender melhor a fabricação da liga Ti-53%Nb por FSL usando pó irregular HDH e esférico AP.

Neste trabalho, foram fabricadas amostras da liga Ti-53%Nb com pó produzido por HDH e AP para aplicação na fabricação de implantes médicos. Foram identificados os parâmetros de fabricação para obter peças de alta densidade, sem partículas não fundidas e a microestrutura e dureza do material foram caracterizadas usando diferentes técnicas. Foi possível obter peças com porosidade menor que 1% usando ambos pós. As amostras HDH de alta densidade foram fabricadas usando combinações de parâmetros de potência e velocidade de varredura entre 300 até 400 W e 800 até 1000 mm/s. As amostras AP de alta densidade e sem presença de partículas não fundidas foram fabricadas usando combinações de parâmetros entre 200 até 300 W e 1000 até 1200 mm/s. A dureza das amostras AP variou desde 173 até 224 HV_{0,2} enquanto que a dureza das amostras HDH foi influenciada pelo alto conteúdo de oxigênio e nitrogênio. Diferentes morfologias de poças de fusão em

regiões específicas das amostras HDH e AP foram obtidas para diferentes combinações de parâmetros e discutidas.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Os objetivos gerais deste trabalho são comparar as microestruturas e a dureza das peças da liga Ti-53%Nb manufaturadas por fusão seletiva a laser com pó de forma irregular fabricado por hidrogenação e desidrogenação e pó de forma esférica fabricado por atomização a plasma com diferentes parâmetros de fabricação.

2.2. ESPECÍFICOS

1. Explicar e caracterizar a microestrutura obtida por FSL usando técnicas de caracterização e achar relações com as variáveis de processamento e as propriedades dos pós usados.
2. Caracterizar os defeitos de FSL apresentados na produção das peças e relacioná-los com as variáveis de processamento.
3. Identificar os parâmetros de potência e velocidade de varredura adequados para obter baixa quantidade de defeitos de porosidade e partículas não fundidas.
4. Caracterizar a dureza obtida nas amostras por FSL e a influência do conteúdo de oxigênio e nitrogênio nas peças manufaturadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MANUFATURA ADITIVA

Os processos fundamentais de fabricação têm princípios apoiados na moldagem do material, que pode ou não envolver fusão; na remoção de material até atingir a forma desejada; na conformação, onde a deformação plástica do material inicial ocasiona a geometria final da peça; na união de componentes, que pode favorecer a junção de componentes mais simples para produzir uma peça mais complexa usando diferentes tipos de soldagem; e na divisão de componentes, que faz o contrário da união por meio de cortes controlados. A manufatura aditiva (MA), em inglês *additive manufacturing*, é um processo de fabricação de partes usualmente por camadas de material usando pó, filo ou laminas para produção de materiais metálicos [9,10].

O livro Manufatura Aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D define a MA como o procedimento de fabricação por meio da adição sucessiva de material na forma de camadas, com informações obtidas diretamente de uma representação geométrica computacional 3D do componente [10]. De uma maneira geral, as etapas do processo são:

1. A aquisição de dados e modelagem tridimensional.
2. A obtenção do modelo geométrico 3D em um formato específico para MA.
3. O planejamento do processo para a fabricação por camada (configuração de todas as variáveis de fabricação).
4. A fabricação da peça no equipamento de MA.
5. O pós-processamento (foca-se na limpeza, aumento da densidade, acabamento superficial das peças, e alívio de tensões residuais, entre outras).

Nos anos 80 foram desenvolvidos na Universidade de Texas, Austin, as tecnologias de MA em materiais metálicos por fusão de leito de pó (FLP), em inglês *powder bed fusion*. Um laser era usado para fundir seletivamente camadas de material polimérico, e mais tarde metal em pó. Este processo era a fusão seletiva a laser (FSL), em inglês *selective laser melting*. Mais tarde, no ano 1990 a primeira parte metálica usando pó de cobre, estanho e uma solda 70Pb-30Sn seria fabricada por Manriquez-Frayre e Bourell. Um ano atrás, no 1989 um grupo de pesquisadores do Instituto Tecnológico de Massachusetts desenvolveram o processo de jateamento de

aglutinante, em inglês *binder deposition*, mas nessa época foi chamado de impressão tridimensional. Esse processo consistia no jateamento de um fluido aglutinante sobre um leito de pó que solidificava e formava as camadas. No ano 1995, no Laboratório Nacional de Sandia, na Califórnia, foi desenvolvido um processo que alimentava com matéria prima a fonte de calor. Este processo foi chamado de forma final obtida com laser, em inglês *laser engineered net shaping*, ou deposição direta de metal (DDM), em inglês *direct metal deposition*. No ano 1999, soldagem ultrassônica em lâminas foi usada para criar peças tridimensionais, este processo foi patenteado por Dawn White fundadora de Solidica e chamado de manufatura aditiva ultrassônica (MAU), em inglês *ultrasonic additive manufacturing*. No ano 2000, na Suécia, uma outra tecnologia de FLP que usava um feixe de elétrons para fundir as camadas de material era desenvolvida e licenciada pela empresa Arcam AB e chamada de fusão seletiva por feixe de elétrons (FSE), em inglês *electron beam melting*. Na atualidade as tecnologias mais usadas para fabricar peças por MA são as tecnologias de FLP [9,10].

As tecnologias de MA começaram a ser uma realidade integrando processos clássicos de manufatura e o desenvolvimento de matérias primas específicas para cada uma dessas técnicas. A metalurgia do pó, extrusão, soldagem e usinagem principalmente foram relacionadas com diversas outras tecnologias que envolvem controles de movimento de alta precisão, sistemas de impressão a jato de tinta, tecnologias laser e feixe de elétrons [10].

As tecnologias da MA têm um grande potencial na elaboração de peças customizadas e de geometrias complexas, além de fácil acessibilidade de alguns modelos comerciais para consumidores. Em relação ao impacto causado pela manufatura, o seu aparecimento é considerado uma referência em termos de processos de fabricação. Como consequência, a revista *The Economist* compara a MA com a primeira revolução industrial na Grã-Bretanha no século 18, a mecanização da indústria têxtil; e a segunda revolução industrial nos Estados Unidos no século 20, quando Henry Ford dominou a linha de montagem móvel e inaugurou a era da produção em massa. A revista descreve a MA como a terceira revolução industrial por seu incrível potencial [11].

As técnicas de MA não foram sempre chamadas assim, o nome mais usado para se-referir a estas tecnologias era prototipagem rápida (PR), em inglês *rapid prototyping*. O termo se-refere à rápida produção de modelos de protótipos físicos,

sem muita exigência na resistência e a precisão, já que, no início as peças possuíam uma porosidade considerável [12]. Porém, algumas das tecnologias de MA evoluíram rapidamente, e foi possível a elaboração de peças como produto final. Nesse sentido, a comunidade científica e industrial começou a aceitar o termo manufatura aditiva. No entanto, o termo mais popular para citar estas tecnologias é impressão 3D, mas este termo é mais aplicado para equipamentos mais econômicos e/ou de menor competência. Para um maior entendimento da nomenclatura atual usada neste campo o leitor pode se-referir à norma ISO/ASTM 52900:2015(E) [13,14].

Embora propriedades como o módulo e a resistência última à tração sejam semelhantes às do material forjado, outras propriedades, como a resistência à fadiga e a ductilidade, geralmente são inferiores ao material forjado e são tipicamente mais semelhantes aos do material bruto de solidificação [15]. Extensas revisões bibliográficas focadas na microestrutura dos produtos metálicos por tecnologias de MA podem ser encontradas na literatura [9,12,16,17] e focadas no princípio de funcionamento das tecnologias de MA nos livros [10,18].

3.2. TECNOLOGIAS DE MANUFATURA ADITIVA

A norma ISO/ASTM 52900:2015(E) [14], possivelmente a única norma estabelecida para MA separa suas diferentes tecnologias baseada no princípio do processamento do material em 7 processos:

1. Jateamento de aglutinante (*blinder jetting*): Processo no qual um agente ligante líquido é depositado seletivamente para unir materiais em pó.
2. Deposição com energia direcionada (*directed energy deposition*): Processo no qual energia térmica concentrada é usada para fundir materiais quando estão sendo depositados. A energia térmica concentrada significa qualquer fonte de energia como laser, feixe de elétrons ou arco de plasma.
3. Extrusão de material (*material extrusion*): Processo no qual o material é dispensado seletivamente através de um bocal ou orifício.
4. Jateamento de material (*material jetting*): Processo no qual partículas de material de construção são seletivamente depositadas.
5. Fusão de leito de pó (*powder bed fusion*): Processo no qual energia térmica funde regiões de um leito de pó seletivamente. A esta tecnologia pertence a

fusão seletiva a laser (*selective laser melting*) e a fusão por feixe de elétrons (*electron beam melting*).

6. Adição de lâminas (*sheet lamination*): Processo no qual o material na forma de lâminas é juntado para formar uma peça.
7. Fotopolimerização em cuba (*vat photopolymerization*): Processo no qual um fotopolímero líquido em uma cuba é seletivamente curado por polimerização ativada por luz.

3.3. VANTAGENS DA MANUFATURA ADITIVA

As tecnologias de MA apresentam diferentes vantagens e limitações em comparação às tecnologias comumente usadas nas indústrias e na academia [10,17]. Algumas delas serão citadas a seguir:

1. Alto grau de liberdade geométrica. É possível criar peças customizadas e de complexas formas que não seriam possíveis usando outra tecnologia [19].
2. Baixo desperdício de material, reutilização de matéria prima e alta eficiência energética. É importante fazer um controle de qualidade no material reutilizado [10].
3. É possível obter uma ampla gama de interessantes propriedades mecânicas mediante o controle microestrutural [19].
4. Os equipamentos de MA não precisam de trocar de ferramenta durante a fabricação das peças [10].
5. As peças são fabricadas em uma única etapa. Pós-processos podem ser realizados no mesmo equipamento, ou pelo menos na mesma placa de construção dependendo da tecnologia usada. Em outros processos é comum usinagem para remover 80-90% das partes forjadas para obter uma peça final [15].
6. Não é necessário o uso de dispositivos de fixação da matéria prima, a peça geralmente está sobre uma placa de construção dependendo da tecnologia usada [19].
7. Os cálculos das trajetórias das ferramentas não são complexos porque as camadas que se trabalham são em planos 2D [10].
8. É um processo rápido para elaboração de peças pequenas e em baixa quantidade, se comparado com outros [19].

9. É provável obter peças finais, em especial por tecnologias que involucram materiais poliméricos [10].
10. Algumas tecnologias de MA permitem a combinação de diferentes materiais [10].

3.4. LIMITAÇÕES DA MANUFATURA ADITIVA

1. A nível industrial e de pesquisa, principalmente em tecnologias de materiais metálicos, o custo de aquisição, operação dos equipamentos e matéria prima é alto [19].
2. As propriedades dos materiais manufaturados por MA são diferentes dos manufaturados por outros processos. Como consequência da fabricação por deposição de camadas as peças possuem propriedades anisotrópicas, dependendo das variáveis usadas e a resolução do equipamento. No caso da fabricação de materiais metálicos o controle da microestrutura é uma grande linha de pesquisa que ainda não está clara [19].
3. As partes manufaturadas usando ótimos parâmetros de fabricação ainda apresentam defeitos de porosidade [20].
4. O acabamento superficial das peças finais quando comparado com os outros processos ainda não é muito bom. Isto devido aos degraus de escada nas superfícies inclinadas e curvas causados pelo princípio de adição de camadas [19].
5. A fabricação de partes de partes está limitada ao tamanho da câmara de fabricação do equipamento.
6. A velocidade de fabricação de partes grandes ou com muitas camadas toma muito tempo [10].
7. Algumas tecnologias de MA só podem trabalhar com matéria prima especificada, em muitos casos só material fabricado pela mesma marca do equipamento [10].
8. Fenômenos como distorção, empenamento e acumulação de estresse residual podem acontecer [21].

3.5. APLICAÇÕES DA MANUFATURA ADITIVA

As técnicas de MA são amplamente aplicadas na fabricação de partes para a indústria espacial, automobilística e biomédica. No início da invenção destas tecnologias, as peças elaboradas estavam destinadas principalmente para obtenção de protótipos de visualização, com baixas exigências dimensionais e menor importância nas suas exigências mecânicas. Depois, com o alto potencial observado na MA, as peças passaram a ser usadas como protótipos funcionais, as quais podiam ser usadas não só como modelo visual, mas para desempenhar uma função industrial, por exemplo, a obtenção de moldes, modelos de sacrifício e ferramentas. Assim, com o aumento da tecnologia as partes conseguiram ser usadas como peças finais e hoje em dia são usadas na fabricação de materiais para aplicações odontológicas, elétricas e eletrônicas, em joalheria, artes, na indústria de brinquedos e até a indústria alimentícia, entre outras [10,12].

3.6. FUSÃO SELETIVA A LASER – FSL

A FSL é uma tecnologia de FLP fabricada na Universidade de Texas. Todos os processos de FLP compartilham umas características bases, elas usam uma ou mais fontes térmicas para induzir a fusão das partículas (laser ou elétrons), um método para controlar a fusão em cada região das camadas, e um mecanismo para adicionar e distribuir as camadas de pó. Esta tecnologia originalmente foi desenvolvida para produzir protótipos plásticos, e na atualidade tem sido estendida para trabalhar com pó metálico e cerâmico. O método de operação da FSL é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema do processo de FSL. Fonte: Volpato (2017) [10]

A FSL funde partículas finas de pó que têm sido espalhadas a o longo da área de construção usando um rolo ou uma lâmina de nivelamento. Depois de completar a fusão desejada em uma camada, a plataforma de construção é abaixada uma distância conhecida como espessura da camada e uma nova camada de pó é colocada e nivelada. O laser funde a seguinte camada e o processo é repetido até completar a fabricação da peça [18].

O processo de fabricação acontece dentro de uma câmara fechada sob uma atmosfera de um gás inerte chamado de gás de proteção (*shielding gas*) para minimizar oxidação e degradação da matéria prima. Os gases inertes mais usados são o argônio e o hélio. Aquecedores infravermelhos são colocados sobre a plataforma de construção para manter uma elevada temperatura em torno à peça formada, assim como nos cartuchos alimentadores de pó. Em alguns casos a plataforma é aquecida usando resistências. O pré-aquecimento do pó e a manutenção de uma temperatura elevada e uniforme dentro da câmara são usados para minimizar os requisitos de energia do laser durante o processo (no pré-aquecimento, menos energia de laser será necessária para a fusão) e para impedir o empenamento da peça durante a construção (a expansão e contração térmica não uniforme) [18].

Uma vez que uma camada de pó tem sido formada e pré-aquecida, um feixe de laser é direcionado para o leito de pó e movido usando galvanômetros de tal forma que funde termicamente o material formando a seção transversal da peça. O pó circundante permanece solto na câmara e cumpre a função de suporte para as camadas subsequentes, eliminando assim a necessidade dos suportes secundários que são necessários para outros processos, por exemplo, fotopolimerização ou extrusão. Ainda que estruturas de apoio podem ser usadas para a dissipação de calor e fixação da peça no leito de pó. Finalmente, Produtos secundários do processo como gás e respingos são removidos pelo fluxo de gás inerte na área de trabalho [12].

Tipicamente, é necessário um período de resfriamento para permitir que as peças atinjam uma temperatura suficientemente baixa para que possam ser manuseadas pelo operário e expostas à temperatura ambiente e à atmosfera. Se as peças e/ou o leito do pó forem prematuramente expostos o pó pode se-degradar na presença de oxigênio e as peças podem se-deformar devido à contração térmica. Por último, as partes são removidas do leito de pó, as peças são limpadas e separadas

do pó solto para ser reutilizado ou não. Outras operações de acabamento podem ser levadas a cabo, por exemplo redução de porosidade [18].

3.7. PRODUÇÃO DO PÓ

Ligas na forma de pó são usadas como matéria prima na FLP devido a sua facilidade para alimentar o processo e o controle que oferece sua fusão. No entanto, sua produção continua sendo um desafio devido sua alta área de superfície e susceptibilidade à oxidação [16].

A qualidade da matéria prima depende do processo de fabricação. Alguns dos métodos mais usados são: atomização a gás, atomização rotativa, eletrodo rotativo a plasma, atomização a água, atomização a plasma (AP) e hidrogenação e desidrogenação (HDH). Alguns desses pós são apresentados na Figura 2. Neste capítulo são abordados unicamente os processos de fabricação por atomização a plasma, em inglês *plasma atomization* e hidrogenação e desidrogenação, em inglês *hydride-dehydride*.

Figura 2 – Partículas de pó fabricadas por a) eletrodo rotativo a plasma, b) atomização rotativa e c) atomização a gás. Comparação entre d) atomização a gás e e) atomização a água. Comparação de partes fabricadas usando f) pó atomização a água e g) pó de eletrodo rotativo a plasma. Fonte: DebRoy (2018) [16]

No processo de atomização a plasma, o pó é atomizado alimentando fio do material em tochas de plasma com arco não transferido. A alta velocidade do plasma funde o fio que passa a estado líquido na forma de gotículas que solidificam durante o voo. As partículas formadas por AP são esféricas sem presença de satélites (aglomerados ou deformações) [22,23]. O processo de fabricação por AP é esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema do processo de atomização a plasma. Fonte: Ma Qian (2015) [23]

O processo de fabricação de titânio por hidrogenação e desidrogenação começou no 1957 na companhia *Titanium Metals Corporation* nos Estados Unidos. Esse processo, como seu nome indica consiste em um processo reversível onde hidrogênio é usado como elemento fragilizador. A hidrogenação na matéria prima permite que o material seja triturado e moído até uma granulometria desejada. O hidreto formado só pode ser pulverizado quando o material está fragilizado. Após a desidrogenação as propriedades mecânicas de ductilidade do material são recuperadas e não pode ser feito mais atrito. O processo de desidrogenação pode sinterizar partículas criando aglomerados ou satélites que afetam a distribuição granulométrica. Dificilmente pós de alta qualidade (baixo teor de oxigênio e nitrogênio) podem ser produzidos por HDH com sucesso, no entanto, com parâmetros adequados e em uma atmosfera inerte durante todas as operações é possível [23]. Em alguns casos, uma etapa de desoxidação é realizada. O pó produzido por HDH é caracterizado pelo seu baixo custo e ser de fácil produção a grande escala. Mas sua baixa escoabilidade e alta oxidação limitam seu uso no campo da MA [3]. Segundo Daniel Barbis et al. [24] este tipo de pó não escoa abaixo da malha 200. Ainda assim, é

possível fabricar materiais por FLP usando pó irregular com a mesma qualidade do que com pó esférico. A fabricação da liga Ti-53%Nb por HDH pode ser encontrada no artigo publicado por Zheng Yongjian et al. [25].

A qualidade das partes produzidas por MA é afetada pelas características da matéria prima: escoabilidade, densidade aparente, tamanho de partícula, forma, porosidade, rugosidade e composição. Um pó com alta escoabilidade e alta densidade aparente é distribuído homogeneamente no leito de pó e favorece a formação de peças com alta densidade e qualidade [26]. Comumente são usadas distribuições de partículas entre 10-60 μm para FSL e 60-105 μm para FSE [16]. Ainda que o tamanho da partícula influencia no teor de oxigênio devido ao aumento da energia superficial, como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Aumento do teor de oxigênio com a diminuição do tamanho de partícula de pó fabricado por atomização a gás. a) Ti-6Al-4V e b) titânio. Fonte: Ma Qian (2015) [27]

Nas tecnologias FLP o pó de forma esférica é mais usado do que o pó de forma irregular devido a sua alta densidade aparente e escoabilidade. Pós de forma irregular levam a uma deposição de camada não uniforme e mais fina do que quando usado pó esférico [16]. Quando o material é homogeneamente depositado, uma fusão homogênea e delimitação da camada acontecem melhorando as qualidades das partes finais e evitando a presença de defeitos de porosidade nas partes [28]. A Figura 5 apresenta um leito depositado com pó esférico e outro com pó irregular, onde é esquematizada a distribuição para cada tipo de pó, sendo para o pó irregular descontínua. Também, a grosseira textura na superfície do pó irregular forma peças com alta rugosidade [16]. Uma outra preocupação é a porosidade interna das partículas de pó, que segundo W. J. Sames et al. [9] e Cunningham et al. [29] pode ser transferida à peça fabricada por FLP devido à rápida solidificação, muito comum em pó HDH. Por tanto, o uso de um tipo de pó com diferente morfologia usando as

mesmas condições de processamento pode exibir propriedades diferentes [16]. Ademais, a fabricação de pós de forma irregular é mais barata do que a esférica [9,16,23,30]. Pó de titânio fabricado por HDH custa quase \$US 50/kg, enquanto que o mesmo pó de titânio atomizado esférico custa em torno de \$US 333/kg [3], mas os preços variam dependendo do material, granulometria e quantidade [23].

Figura 5 – Esquema da deposição de pó com morfologia esférica e com morfologia irregular em um sistema de FSL. Fonte: Kurzynowski (2012) [31]

Nas tecnologias de FLP é possível reutilizar o pó que não foi fundido para diminuir custos de processamento, mas as partículas de pó resultam perdendo sua forma original e o acabamento superficial das partes finais piora [16]. O teor de oxigênio nas partículas de pó também é aumentado com cada reutilização como indica a Figura 6 [26].

Figura 6 – Aumento do teor de oxigênio em um pó da liga Ti-6Al-4V com o número de reutilizações na FSE. Fonte: Tang (2015) [26]

Em conclusão, nas aplicações de MA busca-se principalmente que o pó apresente uma boa escoabilidade, alta densidade aparente e baixa rugosidade para permitir uma solidificação controlada e diminuir a porosidade e rugosidade das peças.

3.8. VARIÁVEIS NA FUSÃO SELETIVA A LASER

As principais variáveis de processamento durante a FSL são [10]:

- Potência do feixe do laser (P_L), em inglês *laser power*.
- Velocidade de varredura (V_V), em inglês *scanning speed*: É a velocidade de deslocamento do laser.
- Distância entre linhas de varredura (D_V), em inglês *hatch distance*: Distância desde o centro de um passe do laser até o centro do próximo passe do laser.
- Espessura da camada (E_C), em inglês *layer thickness*: É a espessura do leito de pó.

Outras variáveis são:

- Diâmetro do feixe de laser na posição focal. Ele define o comprimento e a refusão do cordão.
- Matéria prima na forma de pó: Morfologia, densidade aparente, escoabilidade e tamanho de partícula são as principais características a notar.
- Estratégia de varredura, em inglês *scanning strategy*: Direções em que o laser passa e funde as partículas de pó, é muito comum a presença de ilhas como indica a Figura 7.
- Gás protetor, em inglês *shielding gas*: Gás inerte usado durante o processo de FSL para evitar oxidação e manter baixos níveis de oxigênio e nitrogênio dentro da câmara fechada. É usada uma atmosfera com níveis inferiores a 0,1% de oxigênio e nitrogênio.
- Direção de construção da peça.
- Refusão: É usada para melhorar o acabamento superficial das peças, geralmente é feito na borda ou em toda a última camada depositada [21].

Figura 7 – Esquema de uma estratégia de varredura com ilhas inclinadas no seu interior um ângulo β . Fonte: Kruth (2015) [21]

Com as principais variáveis do processamento de FSL, é possível assumir uma densidade de energia (D_E) aparente definida pela expressão 1,

$$D_E = \frac{P_L}{V_V D_V E_C} \quad (1),$$

ainda que esta expressão é muito usada na literatura para definir janelas de processamento [8,32–36], os parâmetros não contem informação sobre a condutividade térmica do material e informação das propriedades do pó, por isso não é aplicável para todos os materiais. Isso é suportado pela pesquisa de Alexander M. Rubenchik et al. [33] quem estudaram os efeitos da densidade de energia em diferentes materiais encontrando relações entre a microestrutura e a entalpia extrapoláveis não só para diferentes materiais, mas também equipamentos de MA. Eles também mediram a profundidade da poça de fusão em função da potência, na Figura 8, e não encontraram nenhuma relação, possivelmente pelo efeito da refusão. Outra maneira para definir a janela de processamento é usar a densidade mássica de energia (D_{ME}), energia consumida na fabricação da massa de um material [36], usando a expressão 2,

$$D_{ME} = \frac{D_E}{\rho_a} \quad (2),$$

onde ρ_a é a densidade aparente do pó utilizado. A energia depositada pelo laser influencia as propriedades microestruturais e mecânicas do material, devido a isso, o uso da D_{ME} sobre a D_E parece ser mais adequado porque envolve a massa real de material onde vai ser depositada a energia.

Figura 8 – Profundidade da poça de fusão em função da potência para a liga Ti-6Al-4V. Fonte: Rubenchik (2018) [33]

Tipicamente, as medidas experimentais de densidade das peças fabricadas por FSL com respeito a D_E apresentam alta porosidade com alta D_E , mínima porosidade com uma intermedia D_E e um incremento na porosidade de novo com baixa D_E . Os parâmetros marginais são alta e baixa D_E [8,34,35]. No entanto, a dependência de variáveis como P_L e V_V na D_E fazem que seja possível a obtenção de partes com densidades totalmente diferentes [32]. A Figura 9 esquematiza o efeito da densidade de energia na densidade das peças.

Figura 9 – Efeito da densidade de energia na densidade das amostras fabricadas por FSL. Fonte: Tang (2017) [35]

Gong et al. [8] foram os primeiros em classificar amostras de Ti-6Al-4V fabricadas por FSL usando diferentes D_E , inicialmente pelo tipo e morfologia dos defeitos apresentados nas amostras quando em função da P_L e V_V em 4 diferentes zonas:

- Energia excessiva, em inglês *over heating*: Alta P_L e baixa V_V . É uma zona onde amostras não podem ser fabricada devido à interferência das lâminas do espalhador pela deformação das peças. O equipamento é parado.
- Fusão incompleta, em inglês *incomplete fusion*: Baixa P_L e alta V_V . Esta zona é caracterizada por apresentar porosidade de forma irregular e segregação localizada de partículas não fundidas, nesta zona também é apresentado o defeito gota, em inglês *balling effect*. Zona também conhecida como “falta de fusão”, em inglês *lack of fusion*.
- Fusão excessiva, em inglês *over melting*: Alta P_L e baixa V_V . Esta zona é caracterizada por apresentar porosidade de forma esférica produzida por gás inerte e vapor preso durante a fusão. Estes defeitos são atribuídos ao buraco de fechadura, mais conhecido como *Keyhole*, formado pela incidência do laser no material e no substrato.
- Alta densidade, em inglês *fully dense*: Alta P_L e alta V_V . É uma zona onde a P_L e V_V se-correlacionam em harmonia para fabricar peças com a menor porosidade possível.

A Figura 10 indica a posição de cada uma das zonas no diagrama P_L versus V_V . Os defeitos apresentados nas zonas de fusão incompleta e fusão excessiva foram chamados de porosidade induzida pelo processo e porosidade induzida por gás respectivamente por W. J. Sames et al. [9].

Figura 10 – Janela de processamento para a liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte : Gong (2014) [8]

A D_E , P_L , V_V e densidade não influenciam na dureza do material significativamente como indica a Figura 11. A dureza nos materiais fabricados por FSL depende da microestrutura e dos teores de oxigênio e nitrogênio das amostras [32,37,38]. Apresentando o nitrogênio um efeito endurecedor maior do que o oxigênio nas ligas de titânio [39,40].

Figura 11 – Porosidade e dureza em fusão da densidade de energia para uma liga Mg-Ca produzida por FSL. Fonte: Liu (2017) [37]

A potência e a velocidade de varredura do laser são as principais variáveis para obter peças com diferentes densidades, ademais elas também influenciam na microestrutura e textura das peças [20,34,41–44].

A distância entre linhas de varreduras determina a refusão ou sobreposição, em inglês *overlapping*, entre 2 semicirculares linhas de varredura, cordões ou tracks fundidos pelo laser. A refusão pode ser horizontal, lateral entre tracks, ou vertical, entre camadas, como indica a Figura 12. Ademais, D_V muito grandes levam a defeitos de falta de fusão [29,45] como indica a Figura 13.

Figura 12 – Esquema do efeito de sobreposição entre linhas de varredura ou poças de fusão.

Fonte: Dilip (2017) [34]

Figura 13 – Efeito da D_V na porosidade da liga AlSi10Mg fabricada por FSL para parâmetros constantes. Fonte: Aboulkhair (2014) [45]

A espessura da camada mais usada na FSL é 30 μm para obter partes com alta resolução dimensional [10]. O uso de uma E_C maior também afeta a dureza das peças, como indicado por K.Kempen et al. [46] na Figura 14.

Figura 14 – Variação da dureza em função da V_v para diferentes E_C do aço 18Ni-300 fabricado por FSL. Fonte: Kempen (2011) [46]

A estratégia de varredura possui influência na densidade, microestrutura, textura e tensão residual das peças fabricadas por FSL [20,21,47,48], mas segundo Haider Ali et al. [49] sua influência nas propriedades mecânicas é baixa.

J.P. Kruth et al. [21] estudaram o efeito da estratégia de varredura na densidade das peças, eles concluíram que uma estratégia de varredura com variação de 90° entre camadas era a mais satisfatória para obter peças com alta densidade com os mesmos parâmetros, como indica a Figura 15.

A tensão residual são os campos de tensão que existem nas peças na ausência de cargas externas resultando dos gradientes térmicos do processo de SLM, no caso da MA resulta por grandes velocidades de resfriamento e gradientes de temperatura podendo causar empenamento no material [49]. J.P. Kruth et al. [21] também estudaram o efeito do tamanho e o ângulo de inclinação β (Figura 7) da ilha usado na estratégia de varredura na tensão residual usando o método da ponte, o qual consiste em manufaturar corpos de prova na forma de pontes e medir o ângulo α de contração

da peça quando cortada da superfície de fabricação. O ângulo α dá um indicio da tensão residual para essa amostra fabricada com parâmetros específicos na técnica de SLM, como explicado na Figura 16. Dessa experiencia se concluiu que o ângulo da ilha (β) influencia na tensão residual das amostras e seu tamanho não, como apresentado nas Figuras 17 e 18.

Figura 15 – Efeito da estratégia de varredura na densidade da liga Ti-6Al-4V fabricado por FSL com P_L e V_v constantes. Fonte: Kruth (2015) [21]

Figura 16 – Método da ponte para cálculo da tensão residual na FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]

Figura 17 – Influência do tamanho da ilha na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]

Figura 18 – Influência do ângulo de inclinação da ilha na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte: Kruth (2015) [21]

Chunlei Qiu et al. [47] demonstraram que a estratégia de varredura influencia na densidade das amostras, no entanto para parâmetros ótimos de P_L e V_V esta variação é desprezível por que a variável crítica para obtenção de peças com alta densidade é a potência. Eles testaram as diferentes estratégias de varredura apresentadas na Figura 19, e obtiveram resultados de densidade altos para todos os testes, apresentados na Figura 20. Ademais, foi achada uma diferença microestrutural nas formas das poças de fusão para cada estratégia de varredura usada, como indica a Figura 21.

Figura 19 – Estratégias de varredura: meandro, listra e xadrez. Fonte: Qiu (2018) [47]

Figura 20 – Amostras sem atacar do aço 316L fabricado com uma P_L de 200 W, a) meandro, porosidade 0,14%; b) listra, porosidade 0,42%; c) xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm, porosidade 0,19% e d) xadrez com ilhas de 1 mm x 1 mm, porosidade 0,61%. Fonte: Qiu (2018) [47]

Figura 21 – Amostras atacadas do aço 316L fabricado com uma P_L de 200 W com diferentes microestruturas, a) meandro, b) listra, c) xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm e d) xadrez com ilhas de 1 mm x 1 mm. Fonte: Qiu (2018) [47]

Zhongji Sun et al. [20] discutiram sobre a influência da estratégia de varredura na textura cristalográfica do material na forma das poças de fusão em um aço 316L. Uma estratégia de varredura em uma única direção promove uma poça de fusão com de forma rasa, com uma orientação preferencial na direção $\langle 001 \rangle$ ao longo da direção de construção, enquanto que uma estratégia de varredura em ziguezague promove uma poça de fusão de forma semicircular, com orientação preferencial na direção $\langle 011 \rangle$ ao longo da direção de construção, como indica a Figura 22.

Figura 22 – Textura para diferentes geometrias da poça de fusão, unidirecional, poça rasa, e ziguezague, poça semicircular. Fonte: Sun (2018) [20]

Haider Ali et al. [49] estudaram a influência da estratégia de varredura na tensão residual na liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. As estratégias de varredura são apresentadas na Figura 23. Eles concluíram que uma variação de 90° resulta em peças fabricadas com a menor tensão residual, como indica a Figura 24, e que a estratégia de varredura não influencia nas propriedades mecânicas de dureza, limite de escoamento e alongamento.

Figura 23 – Estratégias de varredura. Fonte: Ali (2018) [49]

Figura 24 – Efeito da estratégia de varredura na tensão residual da liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL. Fonte Ali (2018) [49]

A direção de construção da peça afeta as propriedades mecânicas [21,50,51] e a microestrutura [50,51], demonstrando que as peças fabricadas por FSL apresentam propriedades de anisotropia. Wen Shifeng et al. [50] realizaram ensaios de tração em peças de aço 316L fabricadas por FSL usando corpos de prova de tração com o comprimento construído nas direções vertical e horizontal para diferentes ângulos. Eles obtiveram uma resistência à tração média de 669 e 624 MPa e um alongamento de 49,6% e 15,6% nos corpos de prova vertical e horizontal, respectivamente. Os autores creditam isso à microestrutura apresentada na sobreposição dos contornos das poças de fusão. Eles identificaram a sobreposição no eixo Z como camada-camada e a sobreposição nos eixos X-Y como track-track. Os corpos de prova construídos verticalmente apresentaram maior superfície de escoamento por unidade de comprimento do que os corpos de prova construídos horizontalmente devido a que o escoamento foi no contorno das poças de fusão fabricados pela sobreposição camada-camada e track-track, enquanto que nos corpos de prova horizontais o escoamento foi unicamente nos contornos da poça de fusão fabricados pela sobreposição track-track como indica a Figura 25. A Figura 26 apresenta a superfície dos corpos de prova fraturados. Muita superfície de clivagem pode ser vista no corpo de prova horizontal, indicando fratura frágil e baixa elongação. O corpo de prova na superfície vertical apresenta uma superfície de fratura diferente, onde existem muitas microcavidades (*dimples*) que atribuem uma fratura dúctil e boa ductilidade.

Figura 25 – Superfície de escoamento nos corpos de prova para ensaio de tração fabricados na direção horizontal e vertical. Fonte: Shifeng (2014) [50]

Figura 26 – Superfície de fratura em um corpo de prova de tração fabricado na direção a) horizontal e b) vertical. Fonte: Shifeng (2014) [50]

Z.H. Xiong et al. [51] também realizaram ensaios de tração em uma liga AlSi10Mg, mas eles obtiveram resultados contrários para as peças fabricadas na direção vertical e horizontal, como indicado na Figura 27.

Figura 27 – Ensaio de tração na liga AlSi20Mg em diferentes direções de construção. Fonte: Xiong (2019) [51]

J.P. Kruth et al. [21] realizaram ensaio de tenacidade em um aço maraging 300 e concluíram que a direção de construção não afeta a tenacidade, incluso obtendo resultados de energia absorvida menor para suas amostras fabricadas na direção horizontal como indica a Figura 28.

Figura 28 – Ensaio de tenacidade no aço maraging 300 em diferentes direções de construção.
Fonte: Kruth (2015) [21]

3.9. MICROESTRUTURA OBTIDA POR FUSÃO SELETIVA A LASER

Durante a solidificação dos materiais, instabilidades principalmente devido a flutuações de temperatura levam a solidificações não planares. Para materiais puros, a interface sólido-líquido é planar, mas para ligas a interface é instável e pode existir uma solidificação planar, celular, celular-dendrítica, dendrítica colunar ou dendrítica equiaxial dependendo do gradiente de temperatura (G) e a velocidade de solidificação (R). Onde o produto entre G e R é a velocidade de resfriamento e a divisão entre G e R define a morfologia da solidificação esquematizada na Figura 29 [52–54]. A solidificação celular cresce sem orientação cristalina definida seguindo o fluxo da retirada de calor, enquanto que solidificação celular-dendrítica e a colunar dendrítica crescem com orientação preferencial na direção $\langle 100 \rangle$ [55,56]. A solidificação celular-dendrítica e colunar dendrítica é diferenciada pelo crescimento de braços laterais na solidificação colunar dendrítica [52–56]. Os principais tipos de solidificação são apresentados na Figura 30.

A microestrutura produzida por FSL apresenta estrutura celular-dendrítica, com células crescendo nas direções $\langle 100 \rangle$ dos materiais cúbicos, delineadas por microsegregação na solidificação por super resfriamento constitucional, com crescimento epitaxial. Foram constatadas redes de discordâncias nas regiões

segregadas [20,38,47,52,57,58], para resolver pequenos desajustes de orientação entre células vizinhas. É possível identificar a existência de poças de fusão de diferentes geometrias, grãos de forma colunar ou irregular, e diferentes defeitos produzidos durante a fabricação das peças. Na FSL a microestrutura é afetada principalmente pelas variáveis de P_L , V_v , estratégia de varredura e alta velocidade de resfriamento.

Figura 29 – Efeito do gradiente de temperatura e a velocidade de solidificação na microestrutura. Fonte: Lee (2014) [59]

Figura 30 – Tipos de solidificação: a) planar, b) celular, c) colunar dendrítico e d) dendritas equiaxiais. Fonte: Kou (2002) [56]

Resumindo o histórico da estrutura celular-dendrítica, no ano 1953 Rutter e Chalmers foram dos primeiros autores em identificar os 4 tipos de solidificação e discuti-los. No ano 1957, Atwater e Chalmers descobriram a presença de discordâncias nas paredes celulares [52]. No ano 1974, Flemings disse que a morfologia da célula depende da orientação cristalográfica, células alongadas apresentam orientação $\langle 110 \rangle$ e nódulos $\langle 100 \rangle$ [53]. No ano 1976, o livro do Ohno [60] apresentava uma região intermediária entre a solidificação celular e colunar dendrítica chamada celular-dendrítica ao igual do que o livro do Kurtz [55] no ano 1984, quem disse que a região intermediária não apresentava orientação. Finalmente, no ano 2009, Stefanescu associou as diferentes morfologias das células (nódulos, células alongadas e células hexagonais) com o aumento do super resfriamento constitucional e também disse que com o aumento da velocidade de solidificação as células adquirem orientação [54].

3.9.1. Solidificação na FSL

Super resfriamento é a condição em que um líquido sobrevive em uma temperatura em que, em condições de equilíbrio, já deveria ter solidificado. Nas ligas metálicas em que o soluto reduz as temperaturas *Solidus* e *Liquidus*, o sólido formado tem menor teor de soluto que o líquido, segregando soluto na interface sólido-líquido. Forma-se um gradiente de composição, conforme o soluto se difunde no líquido. Dependendo da inclinação do gradiente térmico no líquido à frente da interface, pode existir uma região de composições em que o material deveria existir no estado sólido, mas ainda está líquido. Este fenômeno é o super resfriamento constitucional, esquematizado na Figura 31. A solidificação planar estável e celular-planar instável por flutuações de temperatura é esquematizada na Figura 32.

Figura 31 – Super resfriamento constitucional em ligas. O primeiro diagrama indica como a concentração do líquido (C_L) diminui com a distância na interface (z). O segundo diagrama indica a temperatura *Liquidus* (T_L), a temperatura do líquido (T_q), a linha do gradiente de temperatura (G), e as condições para que aconteça uma instabilidade na interface, onde o gradiente de temperatura em T_q deve ser menor do que o gradiente de temperatura T_L . O terceiro diagrama indica como a concentração do líquido diminui com T_L . Fonte: Kurz (1998) [55]

Figura 32 – Evolução da interface sólido-líquido no tempo a) instável, geralmente em ligas e b) estável, geralmente em materiais puros. Fonte: Kurz (1998) [55]

As linhas *Solidus* e *Liquidus* são diferentes para materiais não puros ou ligas. Como consequência, quando uma liga em estado líquido com composição homogênea começa a solidificar, sua composição na fase sólida não é uniforme. Assim, quando a solidificação é finalizada a distribuição de soluto no sólido é diferente da aquela no líquido inicial. Biloni e Chalmers [52] mostraram que quando um líquido é suficientemente super resfriado (possivelmente abaixo da temperatura *Solidus*) o primeiro núcleo em formar cresce com a composição do líquido. Este processo de solidificação sem difusão é possível porque a energia livre disponível quando existe mudança de composição durante a solidificação está disponível se o resfriamento é suficientemente rápido. Este processo é conhecido como “transformação massiva” em inglês *massive transformation*.

Em geral quando um sólido é formado, é uma consequência da relação de equilíbrio entre sólido e líquido que a composição do sólido mude quando é formado desde o líquido, conforme o diagrama de equilíbrio e a regra da alavanca. Para que o equilíbrio seja mantido sempre, não deve existir gradiente de concentração no sólido, isso demanda que o processo de difusão no sólido seja suficientemente rápido para reduzir o gradiente de concentração. Essas condições nunca são satisfeitas, porque a velocidade da interface deve ser muito lenta. Mas pode ser apresentado quando o líquido apresenta difusão e o sólido não, ou seja, no processo de solidificação sem difusão, a transformação massiva [52]. Para obter uma interface planar, a velocidade da frente de solidificação deve ser lenta, da ordem de $10 \mu\text{m/s}$, e o gradiente térmico no líquido deve ser grande, como indicado na Figura 29 [61].

Quase sempre, a temperatura do líquido longe da interface é maior do que a temperatura do líquido na interface e a solidificação é na forma de dendritas ou células. Por exemplo em uma liga binária de elementos A e B de diferentes pontos de fusão, A maior do que B, para uma fase rica em A. Quando a solidificação é na forma de dendritas uma fase sólida é formada rica no elemento de maior temperatura *Liquidus*, neste caso A, enquanto essa fase é formada B está sendo rejeitado para o líquido na interface, ou seja, o líquido é rico em B. Uma protuberância é formada na interface planar com menor concentração e menor temperatura do que o líquido na periferia, dando maior força motriz para solidificar na ponta. A ponta cresce e acontece formação de ramificações e particionamento do elemento B, resultando em uma interface colunar dendrítica. Quando não acontece ramificação da protuberância ou da dendrita, a solidificação é celular devido a que ocorre um particionamento lateral de soluto, mas o elemento B não pode ser difundido nos braços da dendrita, isto favorece a distribuição homogênea de B na direção perpendicular ao crescimento da protuberância formando uma célula [55,61].

Dependendo da velocidade de crescimento da protuberância, a interface instável pode formar células ou dendritas colunares, diferenciadas na Figura 33. Células são formadas perto do limite de super resfriamento constitucional e a altas velocidade de solidificação, perto de condições de absoluta estabilidade, como esquematiza a Figura 34. Nota-se que com o incremento da velocidade o comprimento da estrutura (λ) aumenta e diminui, enquanto que o raio da estrutura (R) diminui, e quando é quase atingida a solidificação planar aumenta de novo.

Figura 33 – Estrutura celular e colunar dendrítica. As dendritas possuem protuberâncias laterais. Fonte: Kurz (1998) [55]

Figura 34 – Influência da velocidade de crescimento da protuberância na morfologia da estrutura celular. Fonte: Kurz (1998) [55]

Podem ser observados diferentes morfologias de estruturas celulares presentes nos processos de solidificação, nódulos, onduladas, equiaxiais ou

hexagonais, e irregulares [54]. As estruturas celulares onduladas são formadas de finas células onduladas paralelas à direção de crescimento do cristal. Segundo Chalmers [52], a morfologia equiaxial e ondulada depende da vista em que são estudadas, mas Flemings [53] acredita que a morfologia depende da orientação cristalina. As células de forma irregular possuem formas equiaxiais e alongadas, podendo ser uma combinação das duas morfologias como indica a Figura 35.

Figura 35 – Morfologia das estruturas celulares: a) e e) onduladas, b) e f) equiaxiais ou hexagonais, c) irregulares e d) nódulos. Fonte: Chalmers (1964) [52] e Stefanescu (2015) [54]

Rutter e Chalmers [52] fizeram as seguintes previsões:

- A superfície da célula é convexa em direção do líquido.
- A concentração de soluto é mais alta nas paredes do que no centro da célula, e é máxima nos cantos da célula.
- As células podem ser reduzidas diminuindo a velocidade de crescimento ou aumentando o gradiente de temperatura para eliminar a região do super resfriamento.

Segundo Chalmers três aspectos sobre a geometria celular têm sido de atenção: (1) tamanho; (2) direção de crescimento; e (3) forma. O tamanho aumenta quando a velocidade de crescimento diminui e alta quantidade de soluto tem difundido lateralmente. Não existe uma satisfatória explicação para a direção de crescimento celular, mas parece certo que o desvio da direção do crescimento em relação ao fluxo de calor deve estar relacionado a uma assimetria na forma das próprias células e isso é atribuído a uma anisotropia na taxa de crescimento. A forma são superfícies convexas que crescem paralelas à direção de solidificação. Microsegregação e discordâncias associadas aos solutos nas paredes celulares tendem a estabilizar e limitam os efeitos de possíveis recozimentos [52].

Na FSL a solidificação devido às altas velocidade de resfriamento, 10^3 - 10^8 K/s [58], junto a ação do efeito Marangoni, que distribui o material líquido para lugares de menor temperatura devido à tensão superficial [62], formam uma uniforme microestrutura que melhora a resistência e tenacidade. Esta microestrutura celular está conformada de discordâncias e microsegregação nas paredes celulares [20,38,47,52,57,58]. Um exemplo das células e as discordâncias no aço 316L fabricado por FSL é apresentado na Figura 36 onde é apreciável estrutura celular-dendrítica no interior da poça de fusão e a maiores aumentos emaranhados de discordâncias e precipitados nas paredes celulares. Na soldagem a laser, também é comum obter estrutura celular, muito similar à obtida na FSL, as células apresentam morfologias onduladas e equiaxiais exemplificadas no aço ferrítico P91 e incoloy 800HT da Figura 37.

Figura 36 – Aço 316L fabricado por FSL. É apresentada estrutura celular e a maiores aumentos emaranhados de discordâncias e precipitados nas paredes celulares. Fonte: Wang (2017) [38]

Figura 37 – Estrutura celular presente na junção dos materiais aço ferrítico P91 e incoloy 800HT. Fonte: Vellaichamy (2017) [63]

3.9.2. Poças de fusão

Na FSL a formação da poça de fusão é produzida pela interação do laser com a superfície do material como indica a Figura 38. Na microestrutura produzida por FSL é comum observar a poça de fusão quando é analisado a frente do cordão e não seu comprimento. Dependendo da estratégia de varredura usada e o plano observado a poça de fusão é observada.

Figura 38 – Esquema da poça de fusão no processo de FSL. Fonte: Zheng (2019) [64]

A diferença da solidificação na fundição, onde acontece nucleação de grãos na interface com o molde, na poça de fusão acontece crescimento de grãos parcialmente fundidos, nucleados previamente na direção de fácil crescimento $\langle 100 \rangle$ para materiais cúbicos, ou seja, crescimento epitaxial. Devido às condições na poça de fusão de rápido resfriamento, é comum que se apresente estrutura celular dentro dos grãos. Na soldagem Davies e Garland [65] denominaram os contornos das poças de fusão como estruturas bandeadas, apresentadas na Figura 39. No seu artigo, eles discutiram a solidificação nas poças de fusão e concluíram que a solidificação tinha iniciado por crescimento epitaxial de grãos refundidos. A epitaxialidade foi definida como o crescimento de grãos previamente fundidos sem nova nucleação mantendo a orientação em um novo substrato.

Figura 39 – Solidificação na poça de fusão na soldagem. Fonte: Davies (1975) [65]

Durante a soldagem, o máximo gradiente térmico na poça de fusão é normal ao contorno da poça de fusão, assim o crescimento dos grãos é controlado pela geometria da poça de fusão. Existem dois tipos de poças de fusão na soldagem: poça de fusão em forma de lágrima e poça de fusão em forma elíptica. A primeira, forma de lágrima, tem uma quase invariante direção do máximo gradiente térmico desde o

contorno da poça de fusão até seu centro. Isso favorece o crescimento dos grãos orientados na direção $\langle 100 \rangle$. Por outro lado, na forma elíptica a direção do máximo gradiente térmico muda constantemente desde o contorno da poça de fusão até seu centro, como consequência, os grãos não experimentam um crescimento favorável por muito tempo e não conseguem chegar até o centro da poça de fusão. As duas morfologias são esquematizadas na Figura 40.

Figura 40 – Forma da poça de fusão, lágrima e elíptica. Fonte: Davies (1975) [65]

Na FSL, as poças de fusão são de menor tamanho do que na soldagem, e seus contornos estão delimitados por estrutura celular-dendrítica (microsegregação) e grãos epitaxiais ou colunares de menor tamanho [50,51,66]. Z.H. Xiong et al. [51] caracterizaram os contornos das poças de fusão de corpos de prova para ensaio de tração da liga AlSi10Mg fabricadas em diferentes direções por FSL (Figura 41). Eles observaram principalmente que grãos colunares cresciam desde os contornos até o centro da poça de fusão e, às vezes, grãos menores equiaxiais estavam também presentes nos contornos da poça de fusão. Também, uma zona afetada pelo calor com baixa presença de estrutura celular e uma zona refundida com estrutura celular grosseira eram apresentadas, indicando microsegregação como indicam as imagens de MEV da Figura 41.

Figura 41 – Contornos da poça de fusão na liga AlSi10Mg fabricada por FSL variando a direção de construção: a) horizontal, b) 45° e c) vertical. Fonte: Xiong (2019) [51]

K. Darvish et al. [66] observaram que quando os grãos atravessavam os contornos das poças de fusão na liga Co-29Cr-6Mo, sua estrutura celular continuava na mesma orientação cristalina mas com uma mudança de 90° devido à variação da direção do fluxo de calor, como indicado na Figura 42.

Figura 42 – Variação de 90° da estrutura celular da liga Co-29Cr-6Mo fabricada por FSL. Fonte: Darvish (2018) [66]

A Figura 43 apresenta os contornos das poças de fusão caracterizados por Wen Shifeng et al. [50] e classificados segundo a orientação dos grãos que atravessavam as poças afetadas pela refusão “camada-camada” e “track-track” para um aço 316L fabricado por FSL. Os primeiros, camada-camada, localizados no fundo da poça de fusão, apresentam crescimento epitaxial, enquanto que os segundos, track-track, localizados nas laterais das poças de fusão, não mantêm a orientação dos grãos refundidos. Eles concluíram que a direção de solidificação era normal ao contorno da poça de fusão e os grãos nas laterais das poças possuíam grandes diferenças de orientação [50].

Figura 43 – Aço 316L fabricado por FSL. Localização dos contornos da poça de fusão, “camada-camada” e “track-track”. Fonte: Shifeng (2014) [50]

A literatura [34,41–44,47,50,66] reporta uma tendência geral de que o incremento da potência aumenta a profundidade e a largura das poças de fusão e o incremento da velocidade de varredura as diminui, mas as intensidades tem variações importantes. As Figuras 44 e 45 registram essas diferenças, para diferentes materiais. A Figura 44, referente à liga Co-29Cr-6Mo, mostra que ao duplicar a potência de 180 W para 360 W aumenta a largura de 126 μm para 192 μm e a profundidade da poça de 40 μm para 65 μm . Por outro lado, a Figura 45 mostra que, para a liga Ti-6Al-4V, com o uso de 150 W é possível obter profundidades 100 μm , mas larguras de 140 μm . Isto mostra que a potência e a velocidade de varredura para obter tamanhos das poças de fusão determinados não são extrapoláveis para diferentes materiais, como indicado na literatura [33]. Sabendo que a geometria influencia no crescimento dos grãos, pois a solidificação é normal aos contornos da poça de fusão [50], é possível

controlar as formas das poças de fusão e obter formas de cálice, semicírculo e uma mistura entre as duas [42].

Figura 44 – Variação do tamanho da poça de fusão com o aumento da potência na liga Co-29Cr-6Mo. Fonte: Darvish (2018) [66]

Figura 45 – Medições das dimensões de largura e profundidade da poça de fusão da liga Ti-6Al-4V. Fonte: Dilip (2017) [34]

3.9.3. Defeitos

O principal defeito da FSL é a ocorrência de porosidade por variáveis inadequadas de processamento (o mecanismo de *Keyhole*, conformado por gás preso no interior da poça de fusão e dinâmica ou colapso da poça de fusão; e a falta de fusão, conformado por partículas de pó não fundidas nas bordas dos cordões e efeito gota) [16] ou por contaminação do pó [9,29]. As zonas nas quais os materiais apresentam diferente porosidade variando P_L e V_V , previamente discutidas, foram classificadas por Gong et al. [8] (energia excessiva, fusão incompleta, fusão excessiva

e alta densidade) e podem ser produzidas em todos os materiais fabricados por FSL. A porosidade produzida na zona de fusão excessiva e na zona de fusão incompleta é diferenciada por sua morfologia irregular. No caso da fusão excessiva é esférica, e na fusão incompleta é irregular. A porosidade irregular é conhecida como “porosidade induzida pelo processo” e pode ser formada pelo efeito gota. Por outro lado, a porosidade esférica é conhecida como “porosidade induzida por gás” [9]. Estes dois tipos de porosidade também são conhecidos na literatura como “falta de fusão” e “*Keyhole*” em referência a seu mecanismo de fabricação [16,29,67–69]. Essas porosidades são apresentadas na Figura 46. A Figura 47 apresenta uma janela de processamento com três das quatro zonas mencionadas para a liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL.

Figura 46 – Porosidade na fabricação de liga Ti-6Al-4V por FSL. Na zona de falta de fusão porosidade irregular com partículas de pó não fundidas e na zona de fusão excessiva porosidade esférica por bolhas de gás. Fonte: Gong (2014) [8]

Figura 47 – Janela de processamento para a liga Ti-6Al-4V fabricada por FSL onde é possível observar as zonas com defeitos de porosidade esférica e irregular e de fabricação de peças com alta densidade. Fonte: Dilip (2017) [34]

Muitos artigos têm estudado o efeito da interação do laser com o material [62,69–73]. Na região em que o laser incide no metal, quando a potência é excessiva, a energia dissipada é suficiente para vaporizar a liga e criar uma cavidade formada por uma bolha de gás e altas pressões, esse conjunto de fenômenos é chamado de *Keyhole*. O *Keyhole* pressiona o material líquido para as paredes da poça de fusão e para fora dela, chegando a arremessar gotas de metal líquido até centenas de micrometros de distância [69,72]. Uma vez o laser muda de lugar ou é desligado, o material líquido na superfície da poça de fusão colapsa e preenche a cavidade solidificando, como indica a Figura 48.

Devido ao uso de parâmetros inadequados, a interação do laser com a superfície do material em pó cria defeitos de porosidade. Outros mecanismos de formação da porosidade existem nas bordas dos cordões por partículas não fundidas, no final dos passes do laser durante o colapso do material líquido na poça de fusão

por rápida solidificação, e no fundo das poças de fusão por bolhas de gás pressas [62]. A Figura 49 exemplifica os poros nas bordas dos cordões e no final da sua formação.

Figura 48 – Esquematisação da interação do laser com a superfície do material no instante em que o laser passa por um local. Formação da cavidade criada pelo *Keyhole* e colapso da poça de fusão. Fonte: Khairallah (2016) [62]

Figura 49 – Simulação do passe do laser para duas P_L e V_V diferentes onde é possível observar porosidade nas bordas do cordão (a e d) e porosidade no final do cordão (f). Fonte: Voisin (2018) [70]

No caso da porosidade irregular, energia insuficiente é depositada pelo laser e o cordão perde continuidade enquanto funde as partículas de pó, resultando em porosidade irregular com a adição das subsequentes camadas. Este defeito é conhecido como efeito gota, em inglês “*balling effect*” [74–76] apresentado na Figura 50.

Figura 50 – Efeito gota na fabricação de um aço inoxidável para diferentes V_V e para diferentes P_L . Fonte: Li (2012) [75]

No caso da porosidade esférica por mecanismo de *Keyhole*, a depressão é muito profunda e o material solidifica antes de que o colapso da poça de fusão

preencha a depressão, deixando bolhas de vapor ou gás protetor no interior da depressão [72,73], como indica a Figura 51.

Figura 51 – Esquematização da formação de um poro criado por gás preso por mecanismo do Keyhole. Fonte: Martin (2019) [73]

A presença de porosidade influencia as propriedades mecânicas, especialmente a vida em fadiga. S. Tammis-Williams et al. [48] descobriram que porosidade de tamanho maior (porosidade por falta de fusão) é mais crítica na fadiga como indica a Figura 52. Por isso, o uso de variáveis que apresentam menor presença de defeitos de porosidade é buscado na FSL.

Figura 52 – Influência do tamanho da porosidade na vida em fadiga para a liga Ti-6Al-4V. Fonte: Tammis-Williams (2017) [48]

3.10. LIGA Ti-53%Nb, APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DE IMPLANTES

Os materiais usados na fabricação de implantes médicos devem apresentar alto limite de escoamento, resistência à corrosão, resistência à fadiga, baixo módulo de elasticidade e não devem apresentar elementos de liga citotóxicos [77]. A FSL é amplamente usada na indústria médica [12,78,79]. Atualmente, um dos materiais mais usados para esta aplicação são as ligas de titânio (Ti), especialmente a liga Ti-6Al-4V [70,80–82]. No entanto, a presença de elementos como alumínio (Al) e vanádio (V) têm sido relacionados com citotoxicidade. Existem reportes que associam íons de Al e V a doenças como neuropatia, osteomalácia, Alzheimer [83–85], e inclusive câncer por grande exposição a metais citotóxicos [86,87]. Uma outra preocupação na fabricação de implantes é a ressonância óssea causada por *stress shielding*, quando a diferença entre o módulo de elasticidade do implante e do osso é muito grande. O *stress shielding* é uma das causas mais importantes de perda de implantes [88], a Tabela 1 apresenta os módulos de elasticidade de diferentes materiais usados na fabricação de implantes. Para reduzir este problema, ligas com baixo módulo e pesquisas no controle da textura em uma orientação preferencial têm ganhado importância [20,89]. Devido a esses dois problemas, citotoxicidade e ressonância óssea, materiais que não reajam com o corpo humano e que possuam baixo módulo de elasticidade são procurados.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas das ligas de titânio e ossos. Fonte: Schulze (2018) [89]

Material	Manufatura	Condição	E (GPa)
CP-Ti	-	Grau 1-4	103-104
Ti-6Al-4V	Recozido	-	110-114
Ti-6Al-4V ELI	Mill recozido	-	101-110
Ti-6Al-7Nb	-	-	114
Ti-6Al-4V	EBM	Botão	118±5
		Prensado	117±4
		Forjado / recozido	104±2
Ti-6Al-4V	SLM	-	112
Ti-45Nb (compressão)	Compactado a verde + sinterizado	-	18,5±2,5
	Presado a quente	-	64,4±9,4
	Presado a quente + sinterizado	-	60,3±8,9
Ti-26Nb (compressão)	Lingote	-	69,9±0,2
	SLM (liga in situ)	-	77±1,4
Ti-27.5Nb	-	Botão	70±3
		Tradado em solução	70±3

Ti-42Nb	SLM	-	60,5±3,9
Material	Ensaio	Região anatômica	E (GPa)
Osso cortical	Tensão	Fêmur	14-17
		Tíbia	16-24
	Compressão	Tíbia ósteon	23-26
		Fêmur	17,6
		Tíbia	28

A liga Ti-53%Nb é usada na fabricação de materiais supercondutores e pode ser de interesse para a indústria médica pela sua alta biocompatibilidade e módulo elástico em torno de 80 GPa [90–95]. A Figura 53 apresenta uma recopilação dos módulos de elasticidade para o sistema Ti-Nb. As ligas de Ti-Nb apresentam maior biocompatibilidade do que a liga Ti-6Al-4V devido a que o nióbio (Nb) não é citotóxico [93] e também apresentam uma osteointegração similar ao titânio [92]. Apesar do potencial que apresenta a liga Ti-53%Nb na fabricação de implantes médicos, unicamente existe registro do uso da liga Ti-42%Nb nesta aplicação [89,96].

Figura 53 – Variação do módulo de elasticidade com o aumento do teor de Nb no sistema Ti-Nb: azul tempera, verde tempera, vermelho envelhecimento a 573 K por 5 horas, e laranja tempera. Adaptado de: Ozaki (2004) e Hon (2003) [94,95]

É sabido que o Nb no sistema Ti-Nb estabiliza a fase β CCC. Na liga Ti-53%Nb a microestrutura é conformada por fase β metaestável [90,97]. Nas ligas Ti-Nb os

elementos intersticiais, oxigênio e nitrogênio, são endurecedores, sendo o nitrogênio mais forte endurecedor [39,40]. Ademais, segundo Hansen et al. [4] o oxigênio e nitrogênio estabilizam a fase α no sistema Ti-Nb com estrutura cristalina hexagonal compacta (HC). Um exemplo da morfologia de ripas da fase α estabilizada por adição de carbono (C) é apresentado por Z. Q. Chen et al. [98,99] numa liga Ti-13%Cr na Figura 54.

Figura 54 – Ripas da fase α em uma liga Ti-13%Cr com 0,2% (em massa) de carbono. Fonte: Yan (2015) [99]

A literatura mais recente sobre o parâmetro de rede da fase β da liga Ti-53%Nb foi publicada por Dhyana Pattanayak et al.[6], encontrando um parâmetro de rede de 3,285 Å, muito similar à literatura [4,5,7,100]. A Figura 55 apresenta uma recopilção do parâmetro de rede para o sistema Ti-Nb.

Figura 55 – Variação do parâmetro de rede com o aumento do teor de Nb no sistema Ti-Nb. Adaptado de: Hansen (1951), Rudy (1969), Pattanayak (1981), Murray (1981) e Baden (1983) [4–7,100]

A Figura 56 apresenta o diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Nb realizado no software Thermo-calc. As fases no equilíbrio do diagrama são: (1) líquido, (2) solução sólida β CCC, com uma faixa completa de solubilidade acima de 882 °C, e (3) solução sólida α HC, restringida a temperaturas abaixo de 882 °C rica em Ti. A máxima solubilidade do Nb em Ti α está entre 2,0 a 2,5% (atômica) Nb a uma temperatura entre 600 e 650 °C. Entretanto, a transformação β - α é muito lenta, sendo a fase β metaestável retida à temperatura ambiente, mesmo com 60% Ti [5,97].

Figura 56 – Diagrama do sistema Ti-Nb realizado no software Thermo-calc

As faixas de composição para cada fase do sistema Ti-Nb são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Estruturas cristalinas presentes no sistema Ti-Nb. Fonte: Murray (1981) [5].

Fase	Estrutura Cristalina	Composição % (atômica) Nb
α	HC	0-2,5
β	CCC	0-100
α'	HC	0-11
α''	Ortorrômbica	10-28
ω	Hexagonal	9-30
τ	Tetragonal de Corpo Centrada	15-26

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos experimentais realizados para o estudo da liga Ti-53%Nb manufaturada por FSL usando pó fabricado por HDH e AP. Foram realizadas análises por microscópio estereoscópico, microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) e difração de raios X (DRX). Ademais, nas amostras fabricadas por FSL a densidade foi achada pelo método hidrostático aplicando o princípio de Arquimedes e pelo método de fração volumétrica do poro, tendo como referência a densidade encontrada em cada pó por DRX usando o método de Nelson-Riley [101]. Também, foram realizadas medições de microdureza Vickers e de elementos intersticiais (oxigênio, nitrogênio e hidrogênio) usando fusão em atmosfera de gás inerte.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Material na forma de pó

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de pó da liga Ti-53%Nb para fabricar as peças por FSL. Foi usado pó fabricado por HDH fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e pó fabricado por AP fornecido pela companhia *Advance Powders & Coatings* (AP&C) do Canada. A composição química do pó AP foi fornecida pela AP&C e é apresentada na Tabela 3, enquanto que a composição química do pó HDH não foi possível medir com precisão. A Figura 57 apresenta as morfologias dos pós e a Tabela 4 apresenta as características de densidade aparente (ρ_a), teores iniciais de O, N e H, distribuição do tamanho de partícula medida por difração a laser (Malvern, Mastersizer 2000) e escoabilidade por funil de Hall. A Figura 58 apresenta as curvas de distribuição do tamanho de partícula dos pós.

Tabela 3 – Composição química do pó Ti-53%Nb AP, segundo especificação da norma ASTM B884 [102], realizada pelo laboratório químico Luvak inc. Composição % (em massa)

Alumínio	Carbono	Cromo	Cobre	Ferro	Níquel	Silício	Tântalo	Titânio
0,0012	0,0035	0,0027	<0,0005	0,0060	<0,0005	0,0010	0,1235	48

Figura 57 – Morfologia dos pós: a) esférico fabricado por AP e b) irregular fabricado por HDH

Tabela 4 – Características dos pós AP e HDH

Processo de fabricação	Atomização a plasma	Hidrogenação e desidrogenação
Morfologia	Esférico	Irregular
ρ_a (mg/mm ³)	3,49	1,85
O inicial % (em massa)	$0,12 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$
N inicial % (em massa)	0,02	$0,04 \pm 0,005$
H inicial % (em massa)	0,002	0,0058
D10, D50, D90	19 μ m, 31 μ m, 51 μ m	12 μ m, 31 μ m, 67 μ m
Funil de Hall (s/50g)	20	Não esco

Figura 58 – Distribuição do tamanho de partícula dos pós AP e HDH

4.1.2. Peças fabricadas por fusão seletiva a laser

Todas as peças foram fabricadas na forma de cubos de dimensões 10 mm x 10 mm x 10 mm em uma máquina *GE Additive* (antiga *Concept Laser*), modelo M2, instalada no Instituto SENAI de Inovação em Processamento a Laser, em Joinville, SC, Brasil. As amostras fabricadas com pó HDH foram manufaturadas em uma câmara fechada constantemente alimentada com argônio como gás protetor para manter os níveis de oxigênio entre 0,4-0,6%, a distância entre linhas de varredura foi 105 μm e a espessura da camada foi 60 μm para todas as amostras devido aos valores de distribuição granulométrica do pó acima de 40 μm . Os parâmetros usados para densidade de energia desde 16 até 317 J/mm^3 para amostras HDH são apresentados na Tabela 5. Por outro lado, as amostras fabricadas com pó AP foram manufaturadas mantendo níveis de oxigênio menores que 0,1% dentro da câmara fechada, com uma distância entre linhas de varredura de 105 μm e uma espessura da camada de 30 μm para todas as amostras. Os parâmetros usados para densidade de energia desde 34 até 106 J/mm^3 para as amostras AP são apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 – Parâmetros de fabricação para pó HDH da liga Ti-53%Nb

Amostra	P _L (W)	V _V (mm/s)	D _E (J/mm ³)	D _{ME} (J/mg)	Amostra	P _L (W)	V _V (mm/s)	D _E (J/mm ³)	D _{ME} (J/mg)
1HDH	400	1000	63	34	11HDH	200	200	159	86
2HDH	400	800	79	43	12HDH	200	400	79	43
3HDH	400	600	106	57	13HDH	200	600	53	29
4HDH	400	400	159	86	14HDH	200	800	40	21
5HDH	400	200	317	172	15HDH	200	1000	32	17
6HDH	300	1000	48	26	16HDH	100	200	79	43
7HDH	300	800	60	32	17HDH	100	400	40	21
8HDH	300	600	79	43	18HDH	100	600	26	14
9HDH	300	400	119	64	19HDH	100	800	20	11
10HDH	300	200	238	129	20HDH	100	1000	16	9

Tabela 6 – Parâmetros de fabricação para pó AP da liga Ti-53%Nb

Amostra	P _L (W)	V _V (mm/s)	D _E (J/mm ³)	D _{ME} (J/mg)	Amostra	P _L (W)	V _V (mm/s)	D _E (J/mm ³)	D _{ME} (J/mg)
1AP	150	900	53	15	13AP	250	900	88	25
2AP	150	1100	43	12	14AP	250	1100	72	21
3AP	150	1300	37	10	15AP	250	1300	61	17
4AP	150	1000	48	14	16AP	250	1000	79	23
5AP	150	1200	40	11	17AP	250	1200	66	19
6AP	150	1400	34	10	18AP	250	1400	57	16
7AP	200	900	71	20	19AP	300	900	106	30
8AP	200	1100	58	17	20AP	300	1100	87	25

9AP	200	1300	49	14	21AP	300	1300	73	21
10AP	200	1000	63	18	22AP	300	1000	95	27
11AP	200	1200	53	15	23AP	300	1200	79	23
12AP	200	1400	45	13	24AP	300	1400	68	19

As estratégias de varredura foram diferentes para cada pó usado e são apresentadas na Figura 59. Para as amostras fabricadas com pó AP, um xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm no plano principal foi usado. Ademais para cada nova camada depositada, a varredura dentro de cada ilha foi variada 90° e um deslocamento de 1 mm x 1 mm foi aplicado. Nas amostras fabricadas com pó HDH um xadrez com ilhas de 5 mm x 5 mm inclinado 67° no plano principal foi usado. Ademais, para cada nova camada depositada a varredura dentro de cada ilha foi variada 90°. A Figura 60 apresenta os 24 cubos com duplicata fabricados usando pó AP.

Figura 59 – Estratégias de varredura para as amostras fabricadas com pó AP e HDH

Figura 60 – Cubos fabricados por FSL da liga Ti-53%Nb usando pó AP, em duplicata. Fonte: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) de Joinville, Brasil

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Densidade calculada por DRX dos pós

A densidade teórica das amostras de Ti-53%Nb produzidas com pó HDH e AP foi calculada baseada no parâmetro de rede e a massa atômica do nióbio e titânio (92,906 e 47,867 g/mol respectivamente) em proporção atômica (37%Nb e 63%Ti). Para obter o parâmetro de rede XRD foi usado nos pós HDH e AP com o método de extrapolação de Nelson-Riley [101], como descrito na expressão 3,

$$a_{ap} = a_{ext} + b \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (3),$$

onde a_{ext} é a melhor estimativa do parâmetro de rede, baseado na extrapolação do parâmetro de rede calculado para cada ângulo de Bragg θ (a_{ap}). A densidade foi calculada com expressão 4,

$$\rho = \frac{nA}{V_C N_A} \quad (4),$$

onde n é o número de átomos associado à célula, A é a massa atômica média, V_C é o volume da célula e N_A é o número de Avogadro. As análises foram feitas em um equipamento Philips-X'Pert PRO PW 3040/00 a 45 kV e 40 mA com uma fonte de radiação Cu K_α .

4.2.2. Ensaios de difração de raios X

Foram realizados ensaios de DRX nos pós HDH e AP e nas amostras de FSL fabricadas usando cada pó. O intuito dos ensaios nos pós foi calcular a densidade teórica para relacionar as densidades relativas. Por outro lado, nas amostras de FSL o intuito foi caracterizar as fases presentes em amostras com diferentes densidades de energia. Nas amostras HDH foram usadas as peças 2HDH e 10HDH de 79 e 238 J/mm³ respectivamente, enquanto que nas amostras AP foram usadas as peças 8AP e 20AP de 58 e 87 J/mm³ respectivamente. As análises foram feitas em um equipamento Philips-X'Pert PRO PW 3040/00 a 45 kV e 40 mA com uma fonte de radiação Cu K_α .

4.2.3. Densidade relativa das amostras fabricadas por FSL

Estimativas da densidade relativa foram obtidas usando o princípio de Arquimedes e o método de fração de área do poro usando o software de imagem Fiji [103]. A densidade relativa foi calculada em relação ao valor de referência achado por DRX. O método do princípio de Arquimedes foi aplicado segundo a norma da ASTM B962-17 [104] com cubos fabricados por FSL lixados até granulação 1200. Os ensaios foram realizados 5 vezes em cada amostra e o desvio padrão foi apresentado na terceira ou quarta casa decimal. A precisão do valor obtido pelo método de Arquimedes foi avaliada usando medições em um silício grau solar de pureza 99,9999999%, fornecido pelo IPT. Valores do silício por esse método resultaram em $2,3293 \pm 0,0005 \text{ g/cm}^3$ comparado com a densidade conhecida $2,3296 \text{ g/cm}^3$, segundo a tabela periódica publicada pela *Royal Society of Chemistry* [105]. Por outro lado, no método de fração de área do poro, amostras na direção de construção foram preparadas metalograficamente (lixamento até granulação 1200, polimento com suspensão de diamante 6, 3 e $1 \mu\text{m}$ e polimento final com uma mistura de sílica coloidal e peróxido de hidrogênio até atingir uma superfície espelhada) e observadas no microscópio ótico. Amostras com porosidade menor que 1% no método de fração de área do poro foram consideradas como de alta densidade. Para realizar a contagem no software Fiji, foram usadas 9 micrografias em diferentes zonas a 50x para cada amostra. As micrografias foram tomadas em um microscópio ótico ZEISS Axio Observer.z1m.

4.2.4. Análise microestrutural

Foram tomadas macrografias e micrografias das amostras fabricadas por FSL com o intuito de analisar os defeitos presentes na microestrutura e relacioná-los com os parâmetros usados de fabricação. As amostras foram atacadas com reagente químico Kroll (100 ml de água, 1-3 ml de ácido fluorídrico e 2-6 ml de ácido nítrico) por diferentes tempos para revelar a microestrutura.

Todas as micrografias analisadas foram em cortes paralelos à direção de construção das amostras. As amostras fabricadas com pó HDH, foram analisadas em camadas intermediárias localizadas no centro das peças. Enquanto as amostras fabricadas com pó AP foram analisadas em camadas intermediárias localizadas no centro das peças e na última camada depositada.

Análises químicas foram feitas também em diferentes zonas da microestrutura usando EDX. As dimensões de profundidade e largura da poça de fusão foram medidas e relacionadas com as variáveis de potência e velocidade do laser. As medições foram realizadas em micrografias das camadas intermediárias e em panorâmicas da última camada depositada a 100x.

As análises foram realizadas usando microscópio estereoscópico (ZEISS Stemi 2000-C com câmera AxioCam ICc 3), microscopia ótica (ZEISS Axio Observer.z1m), microscopia eletrônica de varredura (microscópio eletrônico de varredura com canhão de efeito de campo Inspect 50) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia em acople ao MEV.

4.2.5. Ensaios de microdureza e determinação de elementos intersticiais

Medições de microdureza Vickers foram realizadas nas amostras FSL e relacionadas com os parâmetros de fabricação e os teores de elementos intersticiais (O, N e H). As indentações Vickers foram feitas em média 10 vezes por amostra em diferentes localizações na direção de construção com uma carga de 200 g em uma máquina SHIMADZU HMV. As medidas de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio foram feitas para as amostras HDH em peças desde 48 até 238 J/mm³, enquanto para as amostras AP foram usadas peças 6AP, 10AP e 19AP com densidade de energia de 34, 63 e 106 J/mm³ respectivamente, usando o método de fusão em atmosfera de gás inerte.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. DENSIDADE CALCULADA POR DRX DOS PÓS

A Figura 61 apresenta os difratogramas dos pós HDH e AP usados para calcular o parâmetro de rede e a densidade teórica das ligas. Os picos foram caracterizados baseados nas fichas cristalográficas inorgânicas, *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), de Baden e Weiss [7] e Morniroli e Gantois [106]. O pó AP apresentou picos de fase β de estrutura cristalina CCC, enquanto que o pó HDH apresentou picos de fase β , fase α de estrutura cristalina HC e picos não identificados (NI). A Tabela 7 apresenta a informação dos difratogramas para realizar os cálculos usando a equação 3. No pó HDH foram usados unicamente os picos da fase β devido a que os outros picos desapareceram das amostras HDH manufaturadas por FSL (Figura 63).

Figura 61 – Difratogramas dos pós AP e HDH da liga Ti-53%Nb

Tabela 7 – Informação dos difratogramas dos pós AP e HDH

Pó atomizado a plasma				
No.	ICSD	2 θ experimental	h k l	Estrutura cristalina
1	[7]	38,81	110	CCC β
2	[7]	56,02	200	CCC β
3	[7]	70,20	211	CCC β
4	[7]	83,20	220	CCC β
Pó hidretado e dehidretado				
No.	ICSD	2 θ experimental	h k l	Estrutura cristalina
1	[106]	34,91	110	HC α
2	[106]	37,77	020	HC α
3	[7]	38,69	110	CCC β
4	[106]	39,84	111	HC α
5	[106]	52,37	112	HC α
6	[7]	55,89	200	CCC β
7	[106]	62,63	-	NI
8	[7]	70,08	211	CCC β
9	[106]	75,57	221	HC α
10	[106]	76,82	-	NI
11	[7]	83,05	220	CCC β

Finalmente, a Figura 62 apresenta a extrapolação pelo método de Nelson-Riley, dando como resultado um parâmetro de rede para os pós HDH e AP de 3,285 e 3,283 Å com um coeficiente de determinação (r^2) 0,95 e 0,99 respectivamente.

Figura 62 – Extrapolação do método de Nelson-Riley no pó HDH e AP

Esses valores de parâmetro de rede são iguais aos obtidos por Dhyana Pattanayak et al. [6], que encontrou um parâmetro de rede de 3,285 Å para a mesma composição, e muito próximos para os extrapolados para outras composições do sistema Ti-Nb na literatura [4,5,7,100] e apresentados na Figura 55. Com esses valores as densidades usadas como teóricas foram calculadas para os pós HDH e

AP, 6,046 e 6,059 g/cm³ respectivamente. Esses resultados foram compatíveis com medições experimentais de densidade hidrostática pelo princípio de Arquimedes das amostras com maiores densidades (acima de 98%) fabricadas com pó HDH e AP e a densidade hidrostática da liga Ti-53%Nb bruta de solidificação que resultou em 6,042 g/cm³. Apesar desse material ser muito usado como supercondutor [90], literatura focada na densidade é limitada. No entanto, uma recente pesquisa levada por Tayebbeh Mousavi et al. [107] usou uma densidade teórica de 6 g/cm³, um número redondo que não parece suficientemente preciso para aplicações de FSL.

Com respeito aos difratogramas da Figura 61, o pó AP apresentou unicamente picos da fase β CCC usando como referência a ICSD do Baden e Weiss [7], como era previsível pela literatura [5]. Enquanto o pó HDH apresentou picos tanto da fase β como da fase α HP, usando como referência a ICSD do Morniroli e Gantois [106] e picos não identificados. A presença da fase α e os picos sem identificar são atribuídos aos altos teores de O, N e H que apresentou o pó HDH, sabendo que O e N são estabilizadores da fase α para esta liga [4].

5.2. ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 63 apresenta os difratogramas das amostras fabricadas com pó HDH, 2HDH e 10HDH, de densidade de energia 79 e 238 J/mm³, respectivamente. A Figura 64 apresenta os difratogramas das amostras fabricadas com pó AP 8AP e 20AP de densidade de energia 58 e 87 J/mm³, respectivamente.

Figura 63 – Difratomogramas de amostras de FSL fabricadas com pó HDH paralelas à direção de construção

Figura 64 – Difratomogramas de amostras de FSL fabricadas com pó AP paralelas à direção de construção

Foram realizados ensaios de difração de raios X em amostras paralelas à direção de construção fabricadas com pó HDH e AP com diferentes densidades de energia. As amostras fabricadas por FSL com pó HDH e AP apresentaram picos unicamente de fase β .

No caso das amostras HDH foram usadas as amostras 2HDH e 10HDH de 79 e 238 J/mm³, uma peça de alta densidade e outra com fusão excessiva. Unicamente foram encontrados picos da fase β CCC. A amostra 10HDH, foi a peça de maior densidade de energia fabricada e também de maior teor de oxigênio e nitrogênio. É importante destacar que os picos da fase α e os picos não identificados no pó HDH (Figura 61) não foram apresentados nos difratogramas das amostras 2HDH e 10HDH.

No caso das amostras AP foram usadas as amostras 8AP e 20AP de 58 e 87 J/mm³, peças de alta densidade e baixo teor de oxigênio e nitrogênio quando comparadas com as amostras HDH. Também foram encontrados unicamente picos da fase β CCC como esperado para esta composição [4].

5.3. DENSIDADE RELATIVA DAS AMOSTRAS FABRICADAS POR FSL

A Tabela 8 apresenta os valores de densidade relativa usando o princípio de Arquimedes (ρ_{Arq}) e densificação calculada a partir da fração de área do poro (ρ_{FAP}) para as amostras produzidas com pó HDH.

Tabela 8 – Valores de densidade relativa para amostras fabricadas com pó HDH

Amostra	P _L (W)	V _V (mm/s)	D _E (J/mm ³)	D _{ME} (J/mg)	ρ_{Arq} (%)	ρ_{FAP} (%)
1HDH	400	1000	63	34	99,57	99,80
2HDH	400	800	79	43	99,97	99,32
3HDH	400	600	106	57	97,99	97,34
4HDH	400	400	159	86	-	-
5HDH	400	200	317	172	-	-
6HDH	300	1000	48	26	99,99	99,67
7HDH	300	800	60	32	99,46	99,09
8HDH	300	600	79	43	98,06	98,62
9HDH	300	400	119	64	96,28	93,37
10HDH	300	200	238	129	97,42	95,00
11HDH	200	200	159	86	99,24	95,60
12HDH	200	400	79	43	96,44	92,22
13HDH	200	600	53	29	91,07	93,83
14HDH	200	800	40	21	88,14	92,20
15HDH	200	1000	32	17	85,85	87,35
16HDH	100	200	79	43	88,27	75,77
17HDH	100	400	40	21	83,18	57,35

18HDH	100	600	26	14	79,38	50,37
19HDH	100	800	20	11	75,38	51,51
20HDH	100	1000	16	9	73,65	42,81

A Figura 65 apresenta a influência das variáveis de potência e velocidade de varredura do laser na porosidade usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro das amostras fabricadas com pó HDH. A densidade relativa e porosidade estão relacionadas, pois sua soma é 100%. A Figura 66 apresenta uma comparação entre os 2 métodos em função da densidade de energia.

Figura 65 – Densidade relativa das amostras HDH usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da velocidade de varredura

Figura 66 – Densidade relativa das amostras HDH usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da densidade de energia

A Figura 67 apresenta os resultados de densidade relativa obtidos usando o princípio de Arquimedes em função da densidade de energia (D_E) e a densidade mássica de energia (D_{ME}) das amostras fabricadas com pó HDH. A diferença entre elas é dada pelo uso da densidade aparente do pó, conforme equação 2. Essas duas formas de analisar a densidade de energia serão usadas mais para frente, para comparar os resultados de pó HDH e pó AP.

Figura 67 – Densidade relativa usando o princípio de Arquimedes das amostras fabricadas com pó HDH em função da D_E e D_{ME}

As amostras de FSL fabricadas com pó HDH foram classificadas segundo a morfologia dos defeitos de porosidade como indicado por Gong et al. [8]. As micrografias tomadas por MO estão organizadas na Figura 68 em função da potência e velocidade de varredura do laser.

Figura 68 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó HDH em função da potência e velocidade de varredura do laser. A escala é 1000 μm e o aumento é 25x.

A Tabela 9 apresenta os valores de densidade relativa usando o princípio de Arquimedes e a densificação calculada a partir da fração de área do poro para as amostras produzidas com pó AP.

Tabela 9 – Valores de densidade relativa para amostras fabricadas com pó AP

Amostra	P_L (W)	V_V (mm/s)	D_E (J/mm³)	D_{ME} (J/mg)	ρ_{Arg} (%)	ρ_{FAP} (%)
1AP	150	900	53	15	98,71	99,76
2AP	150	1100	43	12	98,16	98,90
3AP	150	1300	37	10	96,24	99,37
4AP	150	1000	48	14	98,68	99,57
5AP	150	1200	40	11	97,55	99,61
6AP	150	1400	34	10	95,63	98,03
7AP	200	900	71	20	98,43	99,34
8AP	200	1100	58	17	98,60	99,92
9AP	200	1300	49	14	98,61	99,53
10AP	200	1000	63	18	98,68	99,87
11AP	200	1200	53	15	98,70	99,82
12AP	200	1400	45	13	98,26	99,38
13AP	250	900	88	25	98,57	99,69
14AP	250	1100	72	21	98,67	99,79
15AP	250	1300	61	17	98,63	99,64
16AP	250	1000	79	23	98,59	99,87
17AP	250	1200	66	19	98,69	99,72
18AP	250	1400	57	16	98,78	99,39
19AP	300	900	106	30	98,48	99,69
20AP	300	1100	87	25	98,55	99,92
21AP	300	1300	73	21	98,57	99,74
22AP	300	1000	95	27	98,55	99,89
23AP	300	1200	79	23	98,57	99,72
24AP	300	1400	68	19	98,62	99,79

A Figura 69 apresenta a influência das variáveis de potência e velocidade de varredura do laser na porosidade usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro das amostras fabricadas com pó AP. A Figura 70 apresenta uma comparação entre os 2 métodos em função da densidade de energia.

Figura 69 – Densidade relativa das amostras AP usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da velocidade de varredura

Figura 70 – Densidade relativa das amostras AP usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro em função da densidade de energia

A Figura 71 apresenta os resultados de densidade relativa obtidos usando o princípio de Arquimedes em função da densidade de energia (D_E) e a densidade mássica de energia (D_{ME}) das amostras fabricadas com pó AP.

Figura 71 – Densidade relativa usando o princípio de Arquimedes das amostras fabricadas com pó AP em função da D_E e D_{ME}

As micrografias tomadas por MO das peças fabricadas usando pó AP estão organizadas na Figura 72 em função da potência e velocidade de varredura do laser com o valor da densificação usando fração de área do poro. Nesta ocasião não foi apresentada uma região de energia excessiva, todos os parâmetros usados produziram amostras e a zona de incompleta fusão foi reduzida com respeito às amostras fabricadas com pó HDH.

Figura 72 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser. A escala é 1000 μm e o aumento é 25x

Por último, a Figura 73 apresenta uma comparação da densidade relativa obtida pelo princípio de Arquimedes das amostras fabricadas com os dos tipos de pó, HDH e AP, em função da D_{ME} .

Figura 73 – Comparação da densidade relativa em função da D_{ME} das amostras fabricadas com pó HDH e AP

Nas amostras HDH, as peças 1HDH, 2HDH, 6HDH e 7HDH resultaram em porosidade menor que 1%, ou seja, foi possível obter peças com alta densidade usando pó HDH. Amostras fabricadas com 400 W e baixa velocidade não conseguiram ser fabricadas devido a interferência das lâminas do espalhador pela deformação das peças, encontrando-se na zona descrita por Gong et al. [8] de energia excessiva. Os resultados da Figura 65 e 66 da densidade usando o princípio de Arquimedes e fração de área do poro diferem significativamente para as amostras produzidas com 100 e 200 W. Tem que se dito que, o uso do método de fração de área do poro requer medições em um grande número de planos devido a que os poros não estão aleatoriamente distribuídos ao longo do volume da peça. Ademais, o

polimento das peças com alta porosidade é propenso a aumentar o tamanho dos poros. Devido a isto é que os 2 métodos apresentam uma grande diferença na Figura 66, quando a densidade relativa é observada em função da densidade de energia para as amostras fabricadas com menor densidade de energia. Apesar disso, seu uso carrega um especial valor para revelar a origem dos defeitos de porosidade através da morfologia dos mesmos quando analisados por microscopia.

Nas amostras AP, as potências foram diminuídas e as velocidades aumentadas com respeito às peças fabricadas com pó HDH para evitar energia excessiva e diminuir o efeito do *Keyhole* e a falta de fusão. Isto levou à obtenção de peças com maior densidade. É possível observar nas Figuras 69 e 70 que as peças que obtiveram porosidade maior a 2% usando o método de Arquimedes foram fabricadas com potência de 150 W. Dessas figuras é possível observar que os valores obtidos para as peças de alta densidade usando o método de Arquimedes atingem uma estabilidade em 98% com este método, no entanto os valores de densificação usando fração de área do poro para as mesmas amostras apresentam porosidade menor que 1%. Isto pode ser atribuído a que a densidade real do material vai ser sempre menor do que a densidade teórica, devido à presença de defeitos cristalinos no material. Outra razão são limitações da balança analítica usada. No caso das amostras AP, é possível observar na Figura 70, que o método de fração de área resultou em valores maiores do que o método do princípio de Arquimedes para medir densidade, diferente do que nas amostras fabricadas com pó HDH na Figura 66.

Os valores de densidade relativa obtidos pelo princípio de Arquimedes dos 2 pós, AP e HDH, foram apresentados em função da densidade de energia e a densidade mássica de energia (Figuras 67 e 71). Ambos gráficos apresentam a menor densidade relativa para baixa D_E por falta de fusão, depois um máximo e novamente uma queda da densidade por fusão excessiva com o aumento da D_E como indicado na literatura [35]. No entanto, a observação dos dados é melhor em função da densidade mássica de energia, pois ela descreve melhor quanta a energia é usada para fabricar a massa de um material [36], especialmente devido à diferença de densidade aparente dos dois pós. Enquanto o pó HDH tinha densidade aparente $1,85 \text{ mg/mm}^3$, o pó AP tinha densidade aparente $3,49 \text{ mg/mm}^3$.

Todas as amostras fabricadas por FSL com pó HDH foram prontadas metalograficamente e classificadas segundo sua densidade em função da potência e

a velocidade de varredura. Na Figura 68 é possível observar as 4 zonas propostas por Gong et al. [8] (alta densidade, fusão excessiva, falta de fusão e energia excessiva) ou os defeitos de porosidade descritos por W. J. Sames et al. [9], (porosidade induzida por gás e porosidade induzida pelo processo, sendo a porosidade induzida por gás a zona de fusão excessiva onde são apresentados os poros esféricos por *Keyhole* [16]. É possível saber que os defeitos esféricos foram produzidos pelo mecanismo do *Keyhole* [16,29,67–69], no entanto, não é possível saber se foi pela rápida solidificação durante o colapso da cavidade ou bolhas de gás pressas na poça de fusão [62]. As amostras entre 300-400 W e 800-1000 mm/s apresentaram porosidade menor que 1% com presença de alguns poros esféricos. Amostras com as mesmas potências, mas com velocidades de varredura mais lentas apresentaram uma quantidade grande de porosidade esférica por mecanismo do *Keyhole* [16,29,67–69]. As amostras com baixa potência, 100-200 W, apresentaram porosidade irregular por falta de fusão com poros muito maiores do que os esféricos, possivelmente com muito efeito gota [74–76]. As amostras 4HDH e 5HDH com maior densidade de energia não conseguiram ser fabricadas devido ao efeito da energia excessiva.

Nas amostras fabricadas com pó AP, na Figura 72 é possível observar maior quantidade de peças com alta densidade do que com pó HDH (Figura 68). Isto devido a que este lote foi fabricado depois reduzindo as potências e aumentando as velocidades de varredura para diminuir as zonas falta de fusão e fusão excessiva. Nota-se que porosidade irregular por falta de fusão foi apresentada para todas amostras fabricadas com 150 W e alta velocidade, e para 200 e 250 W para velocidades maiores a 1300 mm/s. Por outro lado, as amostras com menor quantidade de porosidade segundo as micrografias foram as fabricadas com 150 W e 900 mm/s (amostra 1AP) e nas faixas de 200-300 W e 1000-1100 mm/s (amostras 8AP, 10AP, 14AP, 16AP, 20AP e 22AP). Tem que ser dito que porosidade esférica atribuída ao final do cordão é apresentada em baixa quantidade nas amostras com alta densidade [70]. As outras amostras fabricadas com os demais parâmetros apresentaram uma alta porosidade esférica por fusão excessiva, notória quando analisada por microscopia ótica.

Da comparação da densidade obtida nas amostras feitas com pó HDH e AP na Figura 73 é possível observar que foram obtidas peças com alta densidade usando ambos pós e que a densidade de energia mássica para obter peças com alta

densidade é maior no pó HDH do que no AP. Isto devido à baixa densidade aparente e nula escoabilidade no pó HDH que não permitem a distribuição homogênea de partículas no leito de pó diminuindo a transferência de calor por condução, fazendo necessário o uso de maior energia para fundir as partículas, como indicado na literatura para pós de morfologia irregular [9,16,31].

Foram manufaturadas amostras com os mesmos parâmetros de potência e velocidade de varredura para cada pó. As amostras HDH e AP fabricadas com 300 W e 1000 mm/s (22AP e 6HDH) obtiveram uma alta densidade, mas nas amostras fabricadas com 200 W e 1000 mm/s (10AP e 15HDH) unicamente as produzidas com pó AP obtiveram alta densidade. Isto devido a que uma potência de 200 W para o pó HDH é insuficiente para garantir a contração de solidificação, que é de 70% e 43% para o caso do pó AP, segundo as respectivas densidades aparentes de cada pó.

5.4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.4.1. Amostras fabricadas com pó HDH

As Figuras 74-77 apresentam micrografias das amostras 1HDH, 2HDH, 6HDH e 7HDH de alta densidade fabricadas no primeiro experimento de FSL, usando pó HDH e estratégia de varredura com planos alternados 0° e 67° nos eixos X-Y dos cubos. Os cortes foram feitos em planos paralelos à face lateral do cubo (X-Z ou Y-Z). As amostras foram analisadas sem atacar e depois de realizar ataque químico com Kroll. Nota-se principalmente que a microestrutura é formada de poros de morfologia esférica e poças de fusão de diferentes dimensões em uma matriz de fase β CCC. É possível notar dois tipos de poça de fusão, em planos superpostos, poças cortadas aproximadamente na transversal e poças cortadas na longitudinal. Também, nas amostras 2HDH e 6HDH (Figuras 75 e 76), em um aumento maior é possível observar grãos de forma irregular atravessando os contornos das poças de fusão. A Tabela 10 apresenta as medidas aparentes das dimensões de profundidade e largura da poça de fusão.

Figura 74 – Amostra 1HDH fabricada com D_E de 63 J/mm^3 com 400 W e 1000 mm/s

Figura 75 – Amostra 2HDH fabricada com D_E de 79 J/mm^3 com 400 W e 800 mm/s

Figura 76 – Amostra 6HDH fabricada com D_E de 48 J/mm³ com 300 W e 1000 mm/s

Figura 77 – Amostra 7HDH fabricada com D_E de 60 J/mm³ com 300 W e 800 mm/s

Tabela 10 – Medições das dimensões aparentes da poça de fusão nas amostras FSL de alta densidade com pó HDH

Amostra	P _L (W)	V _v (mm/s)	Profundidade (μm)	Largura (μm)
2HDH	400	800	186 ± 31	118 ± 11
1HDH	400	1000	170 ± 22	125 ± 16
7HDH	300	800	147 ± 33	124 ± 13
6HDH	300	1000	94 ± 25	128 ± 11

As microestruturas apresentaram poças de fusão de diferentes geometrias e grãos de forma irregular atravessando os contornos das poças de fusão em uma matriz de fase β CCC. As poças de fusão apresentaram refusão lateral e refusão entre camadas, similar à pesquisa de Wen Shifeng et al. [50]. Isto devido a que as micrografias foram tomadas nas camadas intermediárias da região central das amostras. Mesmo assim, os resultados das medições da profundidade e largura aparente da poça de fusão foram congruentes com o a literatura [34,41–44,47,50,66]. Isto é, profundidade diretamente proporcional à potência e inversamente proporcional à velocidade de varredura. A amostra 2HDH fabricada com 400 W e 800 mm/s apresentou uma profundidade aparente de 186 μm, 3 vezes a espessura da camada usada, 60 μm, enquanto que a amostra 6HDH fabricada com 300 W e 1000 mm/s apresentou uma profundidade aparente de 94 μm. Segundo os resultados da Tabela 10, se comparados os tamanhos da poça de fusão da liga Ti-53%Nb com a liga Ti-6Al-4V e a liga Co-29Cr-6Mo para 300 W, a liga Ti-53%Nb fabricada com pó HDH apresenta maiores tamanhos de poças de fusão [34,66] (Figuras 44 e 45). Além disso, os parâmetros de potência na liga Ti-53%Nb para obter peças de altas densidade são maiores do que a na liga Ti-6Al-4V [8,34].

Todas as amostras apresentaram estrutura conhecida na literatura [53,55,56] como celular, ou celular-dendrítica, para caracterizar o fato de que as células são cristalograficamente orientadas [52–56]. As imagens de MEV (usando elétrons secundários, *secondary electrons* (SE) e elétrons retroespalhados, *backscattered electrons* (BSE)) das amostras 1HDH e 6HDH na Figura 78 mostram células crescendo em direção normal à superfície das poças de fusão transversais. As zonas mais escuras nas paredes celulares nas imagens de BSE, indicam as regiões com maior teor de titânio, como esperado pelo diagrama Ti-Nb. Análises de SEM-EDX foram feitas em diferentes regiões das células. Dos resultados listados na Tabela 11

para a amostra 6HDH, foi possível observar que segregação de titânio foi maior na parede celular. No entanto, em algumas regiões da amostra 1HDH, não foi possível observa diferenças químicas entre a parede da célula e seu interior.

Figura 78 – Micrografias tomadas por MEV apresentando a estrutura celular. a) e b) amostra 1HDH (400 W e 1000 mm/s) e c) até f) amostra 6HDH (300 W e 1000 mm/s). a), c) e e) MEV-SE. b), d) e f) MEV-BSE

Tabela 11 – Análise química de EDX na estrutura celular das amostras 1HDH e 6HDH

Amostra	Posição	Elemento % (em massa)	
		Ti	Nb
1HDH (Figura 78b)	Parede celular	46	53
	Interior da célula	46	53
6HDH (Figura 78d)	Parede celular	53	47
	Interior da célula	48	52
6HDH (Figura 78f)	Parede celular	52	48
	Interior da célula	50	50

Todas as amostras apresentaram estrutura celular e celular-dendrítica, composta de segregação e discordâncias [38,47,57] devido às altas taxas de resfriamento [52–56]. As células são unicamente visíveis quando atacadas e observadas por MEV. As amostras 1HDH e 6HDH foram analisadas na Figura 78 em diferentes regiões e apresentaram células de diâmetros em torno a 1 μm , sendo as células mais grosseiras presentes nos contornos da poça de fusão e as mais finas no interior da poça de fusão, similar à pesquisa de Z.H. Xiong et al. [51] (Figura 41). Células alongadas podem ser observadas nas regiões laterais das poças de fusão, isto devido à refusão lateral entre poças de fusão como analisado por Wen Shifeng et al. [50]. É rara a ocorrência de regiões dendríticas colunares, como notada na Figura 78d, devido a que estruturas dendríticas costumam estar associadas a partículas não fundidas. Células de aspecto equiaxial, provavelmente resultado do corte transversal a sua direção de crescimento, podem ser observadas no fundo e interior de poças de fusão nas micrografias da Figura 78 b e d. Ensaios de EDX (Tabela 11) nas paredes e no interior da estrutura celular não levaram a diferenças composicionais devido a que o volume de interação SEM-EDX está limitado às dimensões da célula. Por outro lado, as imagens de BSE confirmaram que as regiões escuras, ou seja as paredes das células são ricas em Ti, como esperado segundo o diagrama Ti-Nb [5].

A Figura 79 apresenta micrografias da amostra 15HDH com falta de fusão sem atacar e depois de realizar ataque químico. Nota-se principalmente que a microestrutura está conformada por poros de morfologia irregular e poças de fusão heterogêneas. Em aumentos maiores na Figura 79 é possível observar segregação localizada por partículas de pó não fundido. A amostra 15HDH foi fabricada com

32 J/mm³ dentro da zona falta de fusão, onde são esperados poros irregulares de grandes tamanhos por efeito gota como indica a literatura [74–76].

Figura 79 – Amostra 15HDH fabricada com D_E de 32 J/mm³ com 200 W e 1000 mm/s

A Figura 80 apresenta micrografias da amostra 10HDH, fabricada com densidade de energia muito alta (238 J/mm³). A micrografia sem ataque químico mostra defeitos de porosidade que sugerem fusão excessiva. Nota-se principalmente que a microestrutura é formada por poros de morfologia esférica e que as poças de fusão são notavelmente profundas, quando observadas na última camada depositada, e menos visíveis nas camadas mais centrais da peça por efeito da difusão. Em aumentos maiores é possível observar que as poças de fusão das camadas finais depositadas evidenciam a segregação colunar no interior da interface da poça, mas não mostra segregação na região não-refundida, no exterior da interface da poça. É possível supor que as altas temperaturas alcançadas nas regiões não refundidas, próximas à interface, tenham permitido a redução da segregação por difusão para

outro lado. No centro da amostra a segregação foi maior no interior das poças de fusão.

Figura 80 – Amostra 10HDH fabricada com D_E de 238 J/mm^3 com 300 W e 200 mm/s. c) e e) no topo da amostra e d) e f) na região interior da amostra

A Figura 81 apresenta micrografias tomadas por MEV usando SE na amostra 10HDH desde 2000x até 50000x. Nota-se a presença de precipitação nos contornos de grão e das paredes celulares. No entanto, os resultados de DRX não apresentaram picos de fase α . A Figura 82 apresenta os resultados de EDX pontuais tomados a 50000x nas agulhas sem diferenças notórias na composição.

Figura 81 – Amostra 10HDH MEV-SE desde 2000x até 50000x

Figura 82 – EDX pontual da precipitação observada na amostra 10HDH

A amostra 10HDH, de maior densidade de energia e maior teor de oxigênio, 0,53%, e nitrogênio, 0,19%, foi analisada por MO e MEV nas Figuras 80 e 81. A amostra apresentou porosidade por mecanismo de *Keyhole* e poças de fusão visíveis unicamente nas últimas camadas depositadas. A 50000x no MEV, possível precipitação da fase α em forma de agulhas ou ripas nas paredes celulares e nos contornos de grão foi observada, mas não foi possível caracterizar a fase α por EDX (Figura 82) nem DRX (Figura 63) devido a sua baixa fração volumétrica e pequeno tamanho, lembrando que cada célula possui um diâmetro em torno a 1 μm . No entanto, ela foi atribuída aos altos teores de elementos intersticiais [4], e à morfologia similar obtida por Z. Q. Chen et al. [98,99] na liga Ti-13%Cr.

5.4.2. Amostras fabricadas com pó AP

A Figura 83 apresenta macrografias usando o estereoscópio dos cubos de 10 mm fabricados por FSL com pó AP, com estratégia de varredura com rotação de 90°, em ilhas de 5 mm de lado, com deslocamento de 1 mm a cada plano. É possível observar 6 cordões fabricados acima da última camada depositada de pó com o intuito de observar o efeito gota. Da Figura 83 é apreciado que para altas velocidades de varredura e baixas potências, ou seja, baixa densidade de energia, os cordões são mais difíceis de observar.

Figura 83 – Macrografias da superfície dos cubos fabricados com pó AP

A Figura 84 apresenta imagens por MEV do topo das amostras nos extremos da janela de processamento com diferentes densidades de energia (amostras 1AP, 6AP, 19AP e 24AP). É possível observar o efeito gota e também a direção de varredura do laser em cada ilha. Os cordões são irregulares para densidades de energia menores.

Figura 84 – MEV do topo das amostras fabricadas com pó AP com diferentes densidades de energia

Nos cubos fabricados com pó AP foram realizados depois de fundir a última camada depositada 6 cordões ou tracks para analisar o efeito gota para cada parâmetro usado. Da Figura 83, nota-se que as amostras fabricadas com alta densidade de energia produziram cordões contínuos e homogêneos, enquanto que para baixa densidade de energia, os cordões foram irregulares por insuficiente energia

depositada pelo laser, apresentando efeito gota, muito similar às pesquisas de Ruidi Li et al. [75] em aço inoxidável (Figura 50). Essas amostras são mais propensas a apresentar porosidade irregular por falta de fusão com a adição de subseqüentes camadas. Dito isto, a amostra que mais apresentou efeito gota foi a amostra 6AP fabricada com 34 J/mm^3 (menor densidade de energia) e a amostra que menos apresentou foi a amostra 19AP fabricada com 106 J/mm^3 (maior densidade de energia). Isto pode ser observado com maior detalhe nas imagens tomadas por MEV na Figura 84 onde é apreciável também o percorrido do laser em ziguezague dentro de uma ilha para cada amostra. É esperado que os locais críticos sejam no final do ziguezague onde o laser fica maior tempo aquecendo a amostra, podendo fabricar poros por fusão excessiva ou mecanismo de *Keyhole* (gás preso ou rápida solidificação da poça de fusão) como indicado na literatura [62,70,72,73], especialmente por Voisin et al. [70].

Todas as amostras AP foram atacadas quimicamente e sua microestrutura apresentou poças de fusão de diferentes geometrias, com profundidades e larguras diferentes na região central da peça, dependendo da potência e velocidade como indica a Figura 85. Só foi apresentada fase β nas amostras fabricadas com pó AP.

Figura 85 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53%Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser no centro das peças. A escala é 500 µm e o aumento é 50x

Todas as amostras foram atacadas e analisadas em camadas intermediárias na região central na Figura 85. Nota-se que todas apresentaram poças de fusão de diferentes geometrias e a poça de fusão do final do cordão é notória cada 5 mm na direção horizontal e cada 10 camadas na direção vertical. Isto devido à estratégia de

varredura usada de ilhas de 5 mm. No final do cordão o laser volta de novo por esse caminho fazendo um ziguezague deslocado a distância de varredura usada, 105 μm , ocasionando as vezes refusão lateral entre poças de fusão, isto confirmado pela Figura 91 do topo e da última camada depositada na amostra 19AP de maior densidade de energia. Nestas poças de fusão é mais comum a presença de porosidade, já que o laser fica mais tempo nesse local, produzindo um *Keyhole* que pode levar a porosidade por gás preso ou rápida solidificação como indica a literatura [70]. As amostras 3AP, 5AP, 17AP, 23AP e 10AP, são suspeitas de serem próximas à superfície lateral do cubo por ser mais difícil a observação da poça de fusão do final do cordão.

Micrografias tomadas com MO das amostras com mais alta densidade (amostra 8AP, 10AP, 20AP e 22AP) são apresentadas com aumentos maiores na Figura 86. Nota-se que nem todas as amostras apresentam no final do cordão uma poça de fusão maior.

Figura 86 – Micrografias por MO das amostras AP com maior densidade

A poça de fusão do final do cordão foi observada melhor na Figura 86 das micrografias das amostras com maior densidade. As amostras 22AP e 8AP apresentam um poro na poça final do cordão, confirmando que são locais críticos para a obtenção de porosidade. Nessa imagem é possível observar o passe frontal do cordão que forma a conhecida poça de fusão, mas também é possível ver o comprimento do cordão com refusão entre camadas. Isto devido à variação de 90° entre cada camada depositada. Nas micrografias tomadas por MO das amostras

fabricadas por AP os contornos de grão não são tão notórios quanto nas amostras fabricadas por pó HDH. Isto pode ser pelo baixo teor de oxigênio e nitrogênio que apresentaram as amostras AP, sabendo que o oxigênio e nitrogênio estabilizam a fase α no sistema Ti-Nb e sua precipitação é nos contornos de grão [4].

Todas as amostras apresentaram uma estrutura celular quando analisadas por MEV. São apresentadas unicamente as amostras 8AP e 22AP para exemplificar a microestrutura obtida por MEV. Para a amostra 8AP, na Figura 87 nota-se que foi apresentada porosidade esférica de diferentes tamanhos e uma segregação mais grosseira nos contornos das poças de fusão. A amostra 22AP, na Figura 88 também apresenta segregação mais grosseira nos contornos das poças de fusão, ademais, é apresentado um poro localizado na poça de fusão do final do cordão, por mecanismo de *Keyhole*.

Figura 87 – Microestrutura da amostra 8AP (200 W e 1100 mm/s) por MEV em diferentes regiões

Figura 88 – Microestrutura da amostra 22AP (300 W e 1000 mm/s) por MEV em diferentes regiões

Todas as amostras apresentaram estrutura celular composta de segregação e discordâncias, segundo a literatura [38,47,57], com paredes celulares ricas em Ti. As células das amostras AP são de dimensões em torno a 1 µm e não variam em tamanho como as células apresentada para as amostras HDH. As amostras 8AP e 22AP foram observadas por MEV nas Figuras 87 e 88 em diferentes regiões. Nota-se que a estrutura celular no contorno da poça de fusão é mais grosseira do que no centro e os em algumas regiões é possível identificar grãos que apresentam crescimento epitaxial a partir do contorno da poça de fusão em direção ao centro como descrito por Davies e Garland [65] e Xiong et al. [51]. Por outro lado, não foi possível identificar, nessas imagens, uma mudança de 90° nas células quando travessam os contornos das poças de fusão ou contornos de grão como na liga Co-29Cr-6Mo estudada por Darvish et al.

[66] (Figura 42). Também, a porosidade esférica esteve localizada em diferentes tamanhos na poça de função do final do cordão. Foram achadas porosidades desde 3 até 30 μm de diâmetro. As amostras 8AP e 22AP foram fabricadas com 200 e 300 W, mesmo assim apresentaram porosidade esférica por *Keyhole* (gás preso ou rápida solidificação). A presença deste tipo de porosidade é atribuída à poça de fusão do final do cordão presente na estratégia de varredura usada, principalmente no deslocamento de 1 mm x 1 mm, pode ser dito que esta porosidade pode ser diminuída mudando a estratégia de varredura para esta liga.

As Figuras 89 e 90 apresentam as micrografias das amostras 6AP e 9AP fabricadas com baixa densidade de energia (34 e 49 J/mm^3). Ambas as amostras apresentaram porosidade irregular e zonas com segregação localizada por partículas não fundidas de pó.

Figura 89 – Amostra 6AP fabricada com D_E de 34 J/mm^3 com 150 W e 1400 mm/s

Figura 90 – Amostra 9AP fabricada com D_E de 49 J/mm^3 com 200 W e 1300 mm/s

As amostras 6AP e 9AP produzidas com baixa densidade de energia, 34 e 49 J/mm^3 , apresentaram poças de fusão e porosidade irregular devido à falta de fusão e o efeito gota nas Figuras 89 e 90. Nota-se que as amostras apresentaram segregação localizada que não desapareceu durante a refusão e fusão de subsequentes camadas. Outras amostras com alta densidade, também apresentaram

segregação localizada em forma de gotas por falta de fusão. Em geral, as amostras com baixa densidade de energia apresentaram esse efeito, elas estão dentro da faixa de densidade de energia de 34-68 J/mm³. As amostras acima dessa densidade de energia não apresentaram segregação localizada pelo defeito gota.

A Figura 91 do topo e a última camada depositada na amostra 19AP com maior densidade de energia, 106 J/mm³, confirma que a poça de fusão de maior tamanho está localizada no final do cordão em todas as amostras. A poça de fusão é apresentada na borda das ilhas usadas como estratégia de varredura quando o laser tem percorrido 5 mm, ou seja, cada 5 mm no eixo X ou Y, pela variação de 90° entre camadas, e cada 10 camadas no eixo Z, quando as estratégias de varredura são repetidas nas camadas.

Figura 91 – Topo (seção transversal) e última camada depositada da amostra 19AP

Depois de ter analisado o interior das peças fabricadas por FSL, as dimensões de profundidade e largura das poças de fusão foram medidas. No entanto, devido à refusão entre camadas, as medições foram refeitas na última camada depositada de todas as amostras. A Figura 92 apresenta as poças de fusão frontais na última camada depositada.

Figura 92 – Micrografias tomadas por MO das amostras Ti-53Nb fabricadas com pó AP em função da potência e velocidade de varredura do laser na última camada depositada. A escala é 250 µm e o aumento é 100x

Todas as amostras foram caracterizadas na região central e na última camada depositada para observar a morfologia das poças de fusão sem o efeito de refusão. A Figura 92 apresenta a frente dos cordões onde é possível observar as dimensões reais de profundidade e largura da poça de fusão com um pouco de refusão lateral na

última camada depositada. Nas amostras com baixa densidade de energia são observadas poças de fusão de formas irregulares com porosidade irregular entre as camadas devido ao efeito gota. Nas amostras com densidade de energia alta, as poças de fusão são observadas mais facilmente devido a que as camadas foram fundidas homoganeamente e não se apresentou o efeito gota. As imagens panorâmicas da última camada depositada das amostras feitas com pó AP são apresentadas na Figura 93.

Amostra 1AP: 150 W e 900 mm/s

Amostra 2AP: 150 W e 1100 mm/s

Amostra 3AP: 150 W e 1300 mm/s

Amostra 4AP: 150 W e 1000 mm/s

Amostra 5AP: 150 W 1200 mm/s

Amostra 6AP: 150 W e 1400 mm/s

Amostra 7AP: 200 W e 900 mm/s

Amostra 8AP: 200 W e 1100 mm/s

Amostra 9AP: 200 W e 1300 mm/s

Amostra 10AP: 200 W e 1000 mm/s

Amostra 11AP: 200 W e 1200 mm/s

Amostra 12AP: 200 W e 1400 mm/s

Amostra 13AP: 250 W e 900 mm/s

Amostra 14AP: 250 W e 1100 mm/s

Amostra 15AP: 250 W e 1300 mm/s

Amostra 16AP: 250 W e 1000 mm/s

Amostra 17AP: 250 W e 1200 mm/s

Amostra 18AP: 250 W e 1400 mm/s

Amostra 19AP: 300 W e 900 mm/s

Amostra 20AP: 300 W e 1100 mm/s

Amostra 21AP: 300 W e 1300 mm/s

Amostra 22AP: 300 W e 1000 mm/s

Amostra 23AP: 300 W e 1200 mm/s

Amostra 24AP: 300 W e 1400 mm/s

Figura 93 – Imagens panorâmicas da última camada depositada nas amostras fabricadas com pó AP. A escala é 500 µm

A Figura 94 apresenta os valores das medições aparentes, profundidade e largura, da poça de fusão nas camadas intermediárias da região central da amostra. Dos gráficos é possível observar que as profundidades maiores foram entorno de 300 µm, 5 vezes a espessura da camada para uma potência de 250 W, por outro lado as menores profundidades foram entorno de 60 µm para as potências de 150 e 300 W. No entanto, os valores de profundidade em função da potência nas camadas intermediárias não apresentam um comportamento lógico devido ao efeito da refusão

entre camadas. As menores larguras foram em torno de 80 μm para potências de 150 W, e as maiores em torno de 180 μm para potências de 150 e 250 W, no entanto refusão lateral entre poças de fusão não permitiram uma medição precisa da largura. Dos valores obtidos de profundidade e largura nas camadas intermediárias da região central da amostra não é possível obter uma relação com os parâmetros de potência e velocidade devido aos efeitos de refusão lateral e por camadas.

Figura 94 – Medições aparentes da poça de fusão na região central das amostras AP

A Figura 95 apresenta os valores medidos reais das poças de fusão na última camada depositada para as amostras AP. A maior profundidade foi em torno de 230 μm , 7 vezes a espessura da camada, para a amostra 19AP com maior densidade de energia, 106 J/mm^3 , e potência de 300 W. As menores profundidades foram em torno de 60 μm , 2 vezes a espessura da câmara, para as amostras fabricadas com 150 W. Os valores mínimos e máximos de largura foram similares à região central da amostra, em torno de 100 e 180 μm , mais largos do que a distância entre linhas de varredura do laser, que foi 105 μm . Segundo pesquisadores do ISI Laser, há alguma incerteza sobre o diâmetro do feixe de laser no plano focal, naqueles experimentos. Das medições realizadas na última da camada depositada é possível dizer que a profundidade e largura são diretamente proporcionais à potência e inversamente proporcionais a velocidade de varredura, mas a largura é menos afetada do que a profundidade.

Figura 95 – Medições da poça de fusão na última camada depositada das amostras AP

As medições das poças de fusão na última camada depositada foram feitas ao longo das micrografia panorâmicas da Figura 93 em cada amostra e os resultados foram comparados com as medições realizadas nas camadas intermediárias nas Figuras 94 e 95. Na região central, o efeito da refusão lateral e entre camadas afetou as medições da profundidade e largura aparente da poça de fusão. Os valores de profundidade oscilaram desde de 60 até 300 μm , enquanto que a largura oscilou desde 80 até 180 μm . As poças de fusão maiores foram obtidas nas amostras fabricadas por 250 W e não 300 W. Isto devido a que grande quantidade da área das poças de fusão nas amostras fabricadas com 300 W foram refundidas e escondidas. Por outro lado, nas medições na última camada depositada os valores de profundidade e largura da poça de fusão tiveram comportamentos esperados pela literatura [34,41–44,47,50,66]. Isto é profundidade e largura são diretamente proporcionais à potência e inversamente proporcionais à velocidade de varredura, sendo a profundidade mais sensível do que a largura. Os valores de profundidade variaram desde 60 até 230 μm , ou seja 2 e 7 vezes a espessura da camada a qual foi 30 μm . Enquanto que os valores de largura variaram entre 100 e 180 μm , esperado para uma distância entre linhas de varredura de 105 μm .

As amostras AP apresentaram tamanhos de poças de fusão maiores do que as amostras HDH fabricadas com potências maiores de 300 e 400 W (profundidade na faixa de 90-180 μm e largura em torno de 120 μm). Além disso, tem que ser dito que segundo os resultados, a liga Ti-53%Nb fabricada por FSL apresenta maiores

tamanhos de poças de fusão do que as ligas Ti-6Al-4V e Co-29Cr-6Mo para parâmetros de obtenção de peças com alta densidade [34,66].

5.5. ENSAIOS DE MICRODUREZA E DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS INTERSTICIAIS

O material bruto de solidificação da liga Ti-53%Nb apresentou uma microdureza Vickers de $160 \pm 3 \text{ HV}_{0,2}$. A Tabela 12 apresenta os valores de microdureza Vickers para as peças fabricadas com pó HDH. Enquanto que a Tabela 13 apresenta os valores para as peças fabricadas com pó AP. As Figuras 96 e 97 apresentam os valores de microdureza das amostras HDH e AP em função da velocidade de varredura.

Tabela 12 – Microdureza Vickers das amostras HDH

Amostra	D _{ME} (J/mg)	Microdureza Vickers (HV _{0,2})	Amostra	D _{ME} (J/mg)	Microdureza Vickers (HV _{0,2})
1HDH	34	309 ± 7	7HDH	32	311 ± 4
2HDH	43	331 ± 8	10HDH	129	387 ± 20
6HDH	26	320 ± 10	11HDH	86	371 ± 20

Tabela 13 – Microdureza Vickers das amostras AP

Amostra	D _{ME} (J/mg)	Microdureza Vickers (HV _{0,2})	Amostra	D _{ME} (J/mg)	Microdureza Vickers (HV _{0,2})
1AP	15	173 ± 4	13AP	25	184 ± 6
2AP	12	180 ± 8	14AP	21	212 ± 9
3AP	10	181 ± 5	15AP	17	223 ± 13
4AP	14	191 ± 4	16AP	23	193 ± 5
5AP	11	175 ± 3	17AP	19	215 ± 5
6AP	10	189 ± 5	18AP	16	182 ± 7
7AP	20	174 ± 4	19AP	30	224 ± 8
8AP	17	202 ± 7	20AP	25	212 ± 4
9AP	14	194 ± 4	21AP	21	210 ± 5
10AP	18	190 ± 4	22AP	27	187 ± 3
11AP	15	200 ± 7	23AP	23	220 ± 6
12AP	13	173 ± 4	24AP	19	195 ± 6

Figura 96 – Medições da microdureza Vickers das amostras fabricadas com pó HDH em função da velocidade de varredura usada

Figura 97 – Medições da microdureza Vickers das amostras fabricadas com pó AP em função da velocidade de varredura usada

A Tabela 14 apresenta as medidas de nitrogênio, oxigênio, e hidrogênio no material bruto de solidificação, nos pós iniciais e nas amostras fabricadas com pó HDH e AP. É possível observar que o teor de elementos intersticiais para o pó HDH e as amostras HDH aumentou consideravelmente quando comparado com o material bruto de solidificação. Ademais, as amostras com maior densidade de energia (10HDH e 11HDH) apresentaram os maiores teores de oxigênio e nitrogênio. Por outro lado, embora o pó AP e as amostras AP apresentaram um aumento no teor de elementos intersticiais com respeito ao lingote, seu crescimento foi menor do que no pó HDH.

Tabela 14 – Teores de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.

Amostras	Oxigênio % (em massa)	Nitrogênio % (em massa)	Hidrogênio % (em massa)
Lingote	0,07	0,002	0,008
Pó AP	0,12	0,02	0,002
6AP	0,15	0,025	0,010
10AP	0,15	0,028	0,011
19AP	0,16	0,041	0,011
Pó HDH	0,34	0,04	0,005
1HDH	0,49	0,09	0,02
2HDH	0,44	0,06	0,02
6HDH	0,46	0,08	0,01
7HDH	0,48	0,10	0,02
10HDH	0,53	0,19	-
11HDH	0,53	0,21	0,02

A Figura 98 compara os valores de dureza das amostras HDH, AP e o material bruto de solidificação da liga Ti-53%Nb em função de densidade mássica de energia. É possível observar que todas as amostras fabricadas pelo processo de FSL apresentam maior dureza do que o lingote. Também, as amostras fabricadas com pó HDH de alto teor oxigênio e nitrogênio apresentaram maior dureza do que as amostras fabricadas com pó AP de baixo teor de oxigênio e nitrogênio. Segundo os resultados, amostras com maior densidade mássica de energia apresentam maior dureza e maior teor de elementos intersticiais. Das Figuras 96 e 97, não é possível observar uma relação entre a dureza e os parâmetros de potência e velocidade de varredura.

Figura 98 – Medições de microdureza das amostras fabricadas com pó HDH e AP em função da densidade mássica de energia

Segundo os dados da Tabela 14 e a Figura 98 a dureza das amostras fabricadas por FSL foi superior ao material bruto de solidificação da liga Ti-53%Nb, mas o teor de elementos intersticiais influenciou.

Observando as Figuras 96 e 97, não existe uma correlação entre as variáveis de potência e velocidade de varredura com a dureza do material, mas sim com os teores de oxigênio quando analisados os resultados das amostras HDH de microdureza e de elementos intersticiais na Tabela 14. As amostras 10HDH e 11HDH, fabricadas com 200 mm/s e potências 300 e 400 W, apresentaram as maiores microdureza, tem que ser dito que estas amostras se encontravam na zona de fusão excessiva descrita por Gong et al. [8] apresentando alta quantidade de poros esféricos.

Nas amostras fabricadas com pó HDH, o incremento da densidade de energia aumentou a absorção de elementos intersticiais na câmara fechada com gás protetor

durante o processamento. Pode ser notado que o incremento de nitrogênio foi maior do que o oxigênio, em termos relativos. Ainda que os processos de FSL afetam fortemente tamanho do grão, textura, estrutura celular, discordâncias e segregação [37,38], a literatura tem mostrado que oxigênio e nitrogênio endurecem as ligas de Ti, sendo mais forte o efeito do nitrogênio [39,40]. Existe um significativo aumento na dureza, desde o material bruto de solidificação ($160 \text{ HV}_{0,2}$) às amostras FSL (desde 309 até $387 \text{ HV}_{0,2}$), mas tem que ser considerado que o oxigênio aumentou desde $0,07 \pm 0,001\%$, no lingote, para $0,34 \pm 0,02\%$ no pó HDH e para 0,4 até 0,5% nas amostras HDH. Enquanto que o teor de nitrogênio passou de $0,002 \pm 0,001\%$ no lingote, a $0,04 \pm 0,005\%$ no pó HDH e $0,02 \pm 0,01\%$ nas amostras HDH. O teor de hidrogênio aumento de 0,0058% no pó HDH até ficar estável em 0,02% nas amostras HDH. Devido a isso o endurecimento das amostras fabricadas por pó HDH é atribuído à absorção de átomos intersticiais, ou seja, endurecimento por solução solida. É necessária dizer que a amostra 10HDH com alta densidade de energia, 238 J/mm^3 , apresentou precipitação de fase α em baixa fração volumétrica que também pode ter influenciado na dureza apresentada.

Nas amostras fabricadas com pó AP, os valores de dureza oscilaram entre 173 e $224 \text{ HV}_{0,2}$. Os teores de oxigênio aumentaram desde $0,12 \pm 0,02\%$ no pó AP até 0,15% nas amostras AP. O teor nitrogênio aumento desde 0,02% no pó AP a 0,04% nas amostras AP. O teor de hidrogênio aumento de 0,002% no pó a 0,01% nas amostras AP. Devido a isso o endurecimento das amostras fabricadas por pó AP é atribuído à microestrutura obtida por FSL, conformada por poças de fusão, discordâncias e segregação, e a endurecimento por solução solida.

6. CONCLUSÕES

A liga Ti-53%Nb fabricada com pó irregular hidretado e dehidretado (HDH) e pó esférico atomizado a plasma (AP) foi manufaturada por fusão seletiva a laser usando diferentes parâmetros para obter peças com alta densidade, analisar a microestrutura e a dureza. Apesar das diferentes condições de processamento das peças (níveis de oxigênio dentro da câmara fechada, estratégia de varredura, e espessura da camada) as seguintes conclusões podem ser feitas:

1. Foi possível a obtenção de peças com densidade maior que 99% usando pó irregular fabricado por HDH e pó esférico fabricado por AP. Os parâmetros de potência e velocidade de varredura das amostras HDH de alta densidade foram apresentados desde 300 até 400 W e 800 até 1000 mm/s. Os parâmetros das amostras AP de alta densidade e sem partículas não fundidas foram apresentados desde 200 até 300 W e 1000 até 1100 mm/s.
2. Os parâmetros de potência e velocidade de varredura para obtenção de peças com alta densidade são diferentes quando usados pós de morfologias e densidade aparentes diferentes. No caso do pó HDH foi necessário usar uma potência maior que 200 W para suprir a contração de solidificação.
3. A porosidade pode ser reduzida nas amostras HDH e AP mudando as estratégias de varredura. Principalmente os deslocamentos de 1 mm x 1 mm no lote AP que geram porosidade por mecanismo do *Keyhole* na poça de fusão presente no final do cordão.
4. Segundo as densidades obtidas, a janela de processamento para as amostras fabricadas com pó AP, é mais robusta do que a janela de processamento para amostras fabricadas com pó HDH, quando analisada em função da densidade mássica de energia. Isto devido à densidade aparente dos pós, 3,49 mg/mm³ para o pó AP e 1,85 mg/mm³ para o pó HDH.
5. A densidade calculada para os pós HDH e AP usando DRX, foi similar à densidade da liga bruta de solidificação medida pelo princípio de Arquimedes e à teoria consultada. Um parâmetro de rede de 3,285 Å e uma densidade de 6,046 g/cm³ para pó HDH e um parâmetro de rede de 3,283 Å e uma densidade de 6,059 g/cm³ para pó AP foram calculados usando o método de Nelson-Riley.
6. A solidificação nas amostras fabricadas com pó HDH e AP foi no modo celular com diâmetros de eixo de célula menores que 1 µm. A microestrutura das

amostras de alta densidade é composta por matriz de fase β de estrutura cristalina CCC, poças de fusão com refusão lateral e entre camadas, grãos de forma irregular atravessando as poças de fusão, e paredes celulares ricas em titânio.

7. As poças de fusão devem ser medidas na última camada depositada para evitar efeitos de refusão. Nas amostras fabricadas com pó AP as dimensões de profundidade variaram desde 60 até 230 μm , 2 a 7 vezes a espessura da camada, e largura desde 100 até 180 μm . Se a forma da poça de fusão influencia na orientação cristalina, é possível escolher diferentes geometrias de poças de fusão dentro dos parâmetros que oferecem alta densidade. Isto deve ser aprofundado em futuras pesquisas.
8. A dureza das amostras fabricadas por FSL foi afetada pelo conteúdo de elementos intersticiais, principalmente nas amostras fabricadas com pó HDH. Os valores das amostras HDH variaram desde 309 até 387 $\text{HV}_{0,2}$. Enquanto que os valores das amostras AP variaram desde 173 até 224 $\text{HV}_{0,2}$. Ainda assim, a dureza das amostras fabricadas por FSL foi maior que a dureza do lingote bruto de solidificação da liga Ti-53%Nb de 160 $\text{HV}_{0,2}$. Amostras com alta densidade de energia foram mais propensas a absorver oxigênio. Amostras com teores de oxigênio maiores a 0,5% podem apresentar precipitação de segundas fases. Finalmente, é recomendável o uso níveis baixos de oxigênio (menor que 0,1%) para evitar oxidação durante a fabricação das peças.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] N. Volpato, T.H.C. Childs, A. de Pennington, Accuracy Effects of Shelling a Part in the SLS Process 306, in: Int. Solid Free. Fabr. Symp., 2000. doi:<http://dx.doi.org/10.26153/tsw/3052>.
- [2] E.C. Moraes, M.L. Bonatelli, MANUFATURA ADITIVA: PRIMEIRAS IMPRESSÕES 3D E O FUTURO DA PRODUÇÃO CAMADA POR CAMADA, Rev. Eletrônica J. Científico - ComCiência. (2018). <http://www.comciencia.br/manufatura-aditiva-primeiras-impressoes-3d-e-o-futuro-da-producao-camada-por-camada/>.
- [3] W. Xu, S. Xiao, X. Lu, G. Chen, C. Liu, X. Qu, Fabrication of commercial pure Ti by selective laser melting using hydride-dehydride titanium powders treated by ball milling, J. Mater. Sci. Technol. 35 (2019) 322–327. doi:[10.1016/j.jmst.2018.09.058](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.058).
- [4] M. Hansen, E.L. Kamen, H.D. Kessler, D.J. McPherson, Systems Titanium-Molybdenum and Titanium-Columbium, JOM. 3 (1951) 881–888. doi:[10.1007/BF03397396](https://doi.org/10.1007/BF03397396).
- [5] J.L. Murray, The Nb–Ti (Niobium-Titanium) system, Bull. Alloy Phase Diagrams. 2 (1981) 55–61. doi:[10.1007/BF02873704](https://doi.org/10.1007/BF02873704).
- [6] D. Pattanayak, B. Obst, U. Wolfstieg, Röntgenographische Phasenbestimmung an Niob-Titan-Supraleitern, Zeitschrift Fuer Met. 13 (1981) 481–486.
- [7] W. Baden, A. Weiss, ROENTGENOGRAPHISCHE UND KERNMAGNETISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SYSTEM NIOB-TITAN-WASSERSTOFF., Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech. (1983).
- [8] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, B. Stucker, Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes, Addit. Manuf. 1–4 (2014) 87–98. doi:[10.1016/j.addma.2014.08.002](https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.002).
- [9] W.J. Sames, F.A. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, Int. Mater. Rev. 61 (2016) 315–360. doi:[10.1080/09506608.2015.1116649](https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649).
- [10] N. Volpato, MANUFATURA ADITIVA Tecnologias e aplicações da impressão

3D, 2017.

- [11] The Economist, The third industrial revolution, (2012). <https://www.economist.com/leaders/2012/04/21/the-third-industrial-revolution> (accessed December 5, 2018).
- [12] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals, *Acta Mater.* 117 (2016) 371–392. doi:10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [13] J.P. Kruth, Material Increment Manufacturing by Rapid Prototyping Techniques, *CIRP Ann.* 40 (1991) 603–614. doi:10.1016/S0007-8506(07)61136-6.
- [14] ASTM, ISO / ASTM52900 - 15 Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology, 2015. doi:10.1520/ISOASTM52900-15.
- [15] T. Childerhouse, M. Jackson, Near Net Shape Manufacture of Titanium Alloy Components from Powder and Wire: A Review of State-of-the-Art Process Routes, *Metals (Basel)*. 9 (2019) 689. doi:10.3390/met9060689.
- [16] T. DebRoy, H.L. Wei, J.S. Zuback, T. Mukherjee, J.W. Elmer, J.O. Milewski, A.M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang, Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Prog. Mater. Sci.* 92 (2018) 112–224. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [17] L.E. Murr, E. Martinez, K.N. Amato, S.M. Gaytan, J. Hernandez, D.A. Ramirez, P.W. Shindo, F. Medina, R.B. Wicker, Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science, *J. Mater. Res. Technol.* 1 (2012) 42–54. doi:10.1016/S2238-7854(12)70009-1.
- [18] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, Springer New York, New York, NY, 2015. doi:10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [19] J. Hart, An Introduction to Additive Manufacturing (Prof. John Hart, MIT), Youtube. (2017). <https://www.youtube.com/watch?v=ICjQ0UzE2Ao&t=1665s>.
- [20] Z. Sun, X. Tan, S.B. Tor, C.K. Chua, Simultaneously enhanced strength and ductility for 3D-printed stainless steel 316L by selective laser melting, *NPG Asia Mater.* 10 (2018) 127–136. doi:10.1038/s41427-018-0018-5.
- [21] J.-P. Kruth, M. Badrossamay, E. Yasa, J. Deckers, L. Thijs, J. Van Humbeeck,

- Part and material properties in selective laser melting of metals, in: 16th Int. Symp. Electromachining (ISEM XVI), 2015.
- [22] M. Entezarian, F. Allaire, P. Tsantrizos, R.A.L. Drew, Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders, JOM. (1996). doi:10.1007/BF03222969.
 - [23] Titanium Powder Metallurgy, Elsevier, 2015. doi:10.1016/C2013-0-13619-7.
 - [24] D.P. Barbis, R.M. Gasior, G.P. Walker, J.A. Capone, T.S. Schaeffer, Titanium powders from the hydride–dehydride process, in: Titan. Powder Metall., Elsevier, 2015: pp. 101–116. doi:10.1016/B978-0-12-800054-0.00007-1.
 - [25] Z. Yongjian, Z. Lian, J. Wanqi, L. Xianghong, F. Baoquan, Z. Yi, Hydrogenation and Dehydrogenation Analysis for Nb47Ti Bars, Rare Met. Mater. Eng. 43 (2014) 2627–2630. doi:10.1016/S1875-5372(15)60015-7.
 - [26] H.P. Tang, M. Qian, N. Liu, X.Z. Zhang, G.Y. Yang, J. Wang, Effect of Powder Reuse Times on Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V by Selective Electron Beam Melting, JOM. 67 (2015) 555–563. doi:10.1007/s11837-015-1300-4.
 - [27] C.F. Yoltan, F.H. (Sam. Froes, Conventional titanium powder production, in: Titan. Powder Metall., Elsevier, 2015: pp. 21–32. doi:10.1016/B978-0-12-800054-0.00002-2.
 - [28] H. Attar, K.G. Prashanth, L.-C. Zhang, M. Calin, I. V. Okulov, S. Scudino, C. Yang, J. Eckert, Effect of Powder Particle Shape on the Properties of In Situ Ti–TiB Composite Materials Produced by Selective Laser Melting, J. Mater. Sci. Technol. 31 (2015) 1001–1005. doi:10.1016/j.jmst.2015.08.007.
 - [29] R. Cunningham, S.P. Narra, C. Montgomery, J. Beuth, A.D. Rollett, Synchrotron-Based X-ray Microtomography Characterization of the Effect of Processing Variables on Porosity Formation in Laser Power-Bed Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V, JOM. 69 (2017) 479–484. doi:10.1007/s11837-016-2234-1.
 - [30] A.J. Pinkerton, L. Li, Direct additive laser manufacturing using gas- and water-atomised H13 tool steel powders, Int. J. Adv. Manuf. Technol. 25 (2005) 471–479. doi:10.1007/s00170-003-1844-2.
 - [31] T. Kurzynowski, E. Chlebus, B. Kuźnicka, J. Reiner, Parameters in selective

- laser melting for processing metallic powders, in: E. Beyer, T. Morris (Eds.), 2012: p. 823914. doi:10.1117/12.907292.
- [32] G. Miranda, S. Faria, F. Bartolomeu, E. Pinto, S. Madeira, A. Mateus, P. Carreira, N. Alves, F.S. Silva, O. Carvalho, Predictive models for physical and mechanical properties of 316L stainless steel produced by selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A.* 657 (2016) 43–56. doi:10.1016/j.msea.2016.01.028.
- [33] A.M. Rubenchik, W.E. King, S.S. Wu, Scaling laws for the additive manufacturing, *J. Mater. Process. Technol.* 257 (2018) 234–243. doi:10.1016/j.jmatprotec.2018.02.034.
- [34] J.J.S. Dilip, S. Zhang, C. Teng, K. Zeng, C. Robinson, D. Pal, B. Stucker, Influence of processing parameters on the evolution of melt pool, porosity, and microstructures in Ti-6Al-4V alloy parts fabricated by selective laser melting, *Prog. Addit. Manuf.* 2 (2017) 157–167. doi:10.1007/s40964-017-0030-2.
- [35] M. Tang, P.C. Pistorius, J.L. Beuth, Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion, *Addit. Manuf.* (2017). doi:10.1016/j.addma.2016.12.001.
- [36] Z.Y. Liu, C. Li, X.Y. Fang, Y.B. Guo, Energy Consumption in Additive Manufacturing of Metal Parts, *Procedia Manuf.* 26 (2018) 834–845. doi:10.1016/j.promfg.2018.07.104.
- [37] C. Liu, M. Zhang, C. Chen, Effect of laser processing parameters on porosity, microstructure and mechanical properties of porous Mg-Ca alloys produced by laser additive manufacturing, *Mater. Sci. Eng. A.* 703 (2017) 359–371. doi:10.1016/j.msea.2017.07.031.
- [38] Y.M. Wang, T. Voisin, J.T. McKeown, J. Ye, N.P. Calta, Z. Li, Z. Zeng, Y. Zhang, W. Chen, T.T. Roehling, R.T. Ott, M.K. Santala, P.J. Depond, M.J. Matthews, A. V. Hamza, T. Zhu, Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility, *Nat. Mater.* 17 (2017) 63–71. doi:10.1038/nmat5021.
- [39] H.R. Ogden, R.I. Jaffee, THE EFFECTS OF CARBON, OXYGEN, AND NITROGEN ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS, U.S. Atomic Energy Commission, 1955. doi:10.2172/4370612.

- [40] H. Conrad, Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium, *Prog. Mater. Sci.* (1981). doi:10.1016/0079-6425(81)90001-3.
- [41] J. Yang, J. Han, H. Yu, J. Yin, M. Gao, Z. Wang, X. Zeng, Role of molten pool mode on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Des.* 110 (2016) 558–570. doi:10.1016/j.matdes.2016.08.036.
- [42] T. Qi, H. Zhu, H. Zhang, J. Yin, L. Ke, X. Zeng, Selective laser melting of Al7050 powder: Melting mode transition and comparison of the characteristics between the keyhole and conduction mode, *Mater. Des.* 135 (2017) 257–266. doi:10.1016/j.matdes.2017.09.014.
- [43] O. Andreau, I. Koutiri, P. Peyre, J.D. Penot, N. Saintier, E. Pessard, T. De Terris, C. Dupuy, T. Baudin, Texture control of 316L parts by modulation of the melt pool morphology in selective laser melting, *J. Mater. Process. Technol.* (2019). doi:10.1016/j.jmatprotec.2018.08.049.
- [44] Z.W. Chen, T. Guraya, K. Darvish, M.A.L. Phan, T. Pasang, Solidification During Selective Laser Melting of Co-29Cr-6Mo Alloy, *JOM.* 71 (2019) 691–696. doi:10.1007/s11837-018-3264-7.
- [45] N.T. Aboulkhair, N.M. Everitt, I. Ashcroft, C. Tuck, Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting, *Addit. Manuf.* 1–4 (2014) 77–86. doi:10.1016/j.addma.2014.08.001.
- [46] K. Kempen, E. Yasa, L. Thijs, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel, *Phys. Procedia.* 12 (2011) 255–263. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.033.
- [47] C. Qiu, M. Al Kindi, A.S. Aladawi, I. Al Hatmi, A comprehensive study on microstructure and tensile behaviour of a selectively laser melted stainless steel, *Sci. Rep.* 8 (2018) 7785. doi:10.1038/s41598-018-26136-7.
- [48] S. Tammas-Williams, P.J. Withers, I. Todd, P.B. Prangnell, The Influence of Porosity on Fatigue Crack Initiation in Additively Manufactured Titanium Components, *Sci. Rep.* 7 (2017) 7308. doi:10.1038/s41598-017-06504-5.
- [49] H. Ali, H. Ghadbeigi, K. Mumtaz, Effect of scanning strategies on residual stress

- and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V, *Mater. Sci. Eng. A.* 712 (2018) 175–187. doi:10.1016/j.msea.2017.11.103.
- [50] W. Shifeng, L. Shuai, W. Qingsong, C. Yan, Z. Sheng, S. Yusheng, Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts, *J. Mater. Process. Technol.* 214 (2014) 2660–2667. doi:10.1016/j.jmatprotec.2014.06.002.
- [51] Z.H. Xiong, S.L. Liu, S.F. Li, Y. Shi, Y.F. Yang, R.D.K. Misra, Role of melt pool boundary condition in determining the mechanical properties of selective laser melting AlSi10Mg alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 740–741 (2019) 148–156. doi:10.1016/j.msea.2018.10.083.
- [52] B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley; 1st edition (January 15, 1964), 1964.
- [53] M.C. Flemings, *Solidification Processing* McGraw-Hill, New York, 1974.
- [54] D.M. Stefanescu, *Science and engineering of casting solidification*: Third edition, 2015. doi:10.1007/978-3-319-15693-4.
- [55] W. Kurz, D.J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, 1998. doi:10.4028/www.scientific.net/RC.35.
- [56] S. Kou, *Welding Metallurgy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2002. doi:10.1002/0471434027.
- [57] L. Liu, Q. Ding, Y. Zhong, J. Zou, J. Wu, Y.-L. Chiu, J. Li, Z. Zhang, Q. Yu, Z. Shen, Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength–ductility trade-off, *Mater. Today.* 21 (2018) 354–361. doi:10.1016/j.mattod.2017.11.004.
- [58] J. Zhang, B. Song, Q. Wei, D. Bourell, Y. Shi, A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 270–284. doi:10.1016/j.jmst.2018.09.004.
- [59] Y. Lee, M. Nordin, S.S. Babu, D.F. Farson, Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* (2014). doi:10.1007/s11663-014-0054-7.

- [60] A. Ohno, *The Solidification of Metals*, Chijin Shokan Company, 1976.
- [61] University of Cambridge, Constitutional Undercooling, (DoITPoMS), Dissem. IT Promot. Mater. Sci. (2019). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/solidification_alloys/undercooling.php (accessed February 14, 2019).
- [62] S.A. Khairallah, A.T. Anderson, A. Rubenchik, W.E. King, Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones, *Acta Mater.* 108 (2016) 36–45. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [63] L. Vellaichamy, P.B.T. Gerard, S. Paulraj, Mechanical and Metallurgical Characterization of Laser Welding on P91 Ferritic Steel and Incoloy 800HT Dissimilar Joints, *Mater. Res.* (2017). doi:http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0911.
- [64] L. Zheng, Q. Zhang, H. Cao, W. Wu, H. Ma, X. Ding, J. Yang, X. Duan, S. Fan, Melt pool boundary extraction and its width prediction from infrared images in selective laser melting, *Mater. Des.* 183 (2019) 108110. doi:10.1016/j.matdes.2019.108110.
- [65] G.J. Davies, J.G. Garland, Solidification structures and properties of fusion welds, *Int. Metall. Rev.* (1975). doi:10.1179/imt1r.1975.20.1.83.
- [66] K. Darvish, Z.W. Chen, M.A.L. Phan, T. Pasang, Selective laser melting of Co-29Cr-6Mo alloy with laser power 180–360 W: Cellular growth, intercellular spacing and the related thermal condition, *Mater. Charact.* 135 (2018) 183–191. doi:10.1016/j.matchar.2017.11.042.
- [67] C. Kantzos, J. Pauza, R. Cunningham, S.P. Narra, J. Beuth, A. Rollett, An Investigation of Process Parameter Modifications on Additively Manufactured Inconel 718 Parts, *J. Mater. Eng. Perform.* (2018). doi:10.1007/s11665-018-3612-3.
- [68] R. Cunningham, A. Nicolas, J. Madsen, E. Fodran, E. Anagnostou, M.D. Sangid, A.D. Rollett, Analyzing the effects of powder and post-processing on porosity and properties of electron beam melted Ti-6Al-4V, *Mater. Res. Lett.* 5 (2017) 516–525. doi:10.1080/21663831.2017.1340911.

- [69] N.D. Parab, C. Zhao, R. Cunningham, L.I. Escano, K. Fezzaa, W. Everhart, A.D. Rollett, L. Chen, T. Sun, Ultrafast X-ray imaging of laser–metal additive manufacturing processes, *J. Synchrotron Radiat.* 25 (2018) 1467–1477. doi:10.1107/S1600577518009554.
- [70] T. Voisin, N.P. Calta, S.A. Khairallah, J.-B. Forien, L. Balogh, R.W. Cunningham, A.D. Rollett, Y.M. Wang, Defects-dictated tensile properties of selective laser melted Ti-6Al-4V, *Mater. Des.* 158 (2018) 113–126. doi:10.1016/j.matdes.2018.08.004.
- [71] P. Shi, Q. Wan, Numerical simulation of formation process of keyhole-induced pore for laser deep penetration welding, in: 2016. doi:10.2991/aest-16.2016.48.
- [72] C. Zhao, K. Fezzaa, R.W. Cunningham, H. Wen, F. De Carlo, L. Chen, A.D. Rollett, T. Sun, Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction, *Sci. Rep.* (2017). doi:10.1038/s41598-017-03761-2.
- [73] A.A. Martin, N.P. Calta, S.A. Khairallah, J. Wang, P.J. Depond, A.Y. Fong, V. Thampy, G.M. Guss, A.M. Kiss, K.H. Stone, C.J. Tassone, J. Nelson Weker, M.F. Toney, T. van Buuren, M.J. Matthews, Dynamics of pore formation during laser powder bed fusion additive manufacturing, *Nat. Commun.* (2019). doi:10.1038/s41467-019-10009-2.
- [74] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, Selective laser melting of iron-based powder, *J. Mater. Process. Technol.* 149 (2004) 616–622. doi:10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051.
- [75] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang, W. Jiang, Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 59 (2012) 1025–1035. doi:10.1007/s00170-011-3566-1.
- [76] C. Körner, E. Attar, P. Heintl, Mesoscopic simulation of selective beam melting processes, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 978–987. doi:10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
- [77] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.

- [78] B. Vrancken, L. Thijs, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting, *Acta Mater.* 68 (2014) 150–158. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.018.
- [79] L.C. Zhang, D. Klemm, J. Eckert, Y.L. Hao, T.B. Sercombe, Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti–24Nb–4Zr–8Sn alloy, *Scr. Mater.* 65 (2011) 21–24. doi:10.1016/j.scriptamat.2011.03.024.
- [80] K.S. Chan, M. Koike, R.L. Mason, T. Okabe, Fatigue Life of Titanium Alloys Fabricated by Additive Layer Manufacturing Techniques for Dental Implants, *Metall. Mater. Trans. A.* 44 (2013) 1010–1022. doi:10.1007/s11661-012-1470-4.
- [81] X. Tan, Y. Kok, Y.J. Tan, M. Descoins, D. Mangelinck, S.B. Tor, K.F. Leong, C.K. Chua, Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti–6Al–4V via electron beam melting, *Acta Mater.* 97 (2015) 1–16. doi:10.1016/j.actamat.2015.06.036.
- [82] S. Liu, Y.C. Shin, Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review, *Mater. Des.* (2019). doi:10.1016/j.matdes.2018.107552.
- [83] S. Rao, T. Ushida, T. Tateishi, Y. Okazaki, S. Asao, Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells., *Biomed. Mater. Eng.* 6 (1996) 79–86.
- [84] P.R. Walker, J. LeBlanc, M. Sikorska, Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin., *Biochemistry.* 28 (1989) 3911–5.
- [85] C.-W. Lin, C.-P. Ju, J.-H. Chern Lin, A comparison of the fatigue behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13Nb–13Zr alloys, *Biomaterials.* 26 (2005) 2899–2907. doi:10.1016/j.biomaterials.2004.09.007.
- [86] E. Guillaumet, A. Creus, M. Farina, E. Sabbioni, S. Fortaner, R. Marcos, DNA-damage induction by eight metal compounds in TK6 human lymphoblastoid cells: Results obtained with the alkaline Comet assay, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 654 (2008) 22–28. doi:10.1016/j.mrgentox.2008.04.005.
- [87] C.C. Gomes, L.M. Moreira, V.J.S.V. Santos, A.S. Ramos, J.P. Lyon, C.P. Soares, F. V. Santos, Assessment of the genetic risks of a metallic alloy used in medical implants, *Genet. Mol. Biol.* 34 (2011) 116–121. doi:10.1590/S1415-

47572010005000118.

- [88] M.I.Z. Ridzwan, S. Shuib, A.Y. Hassan, A.A. Shokri, M.N.M. Ibrahim, Problem of Stress Shielding and Improvement to the Hip Implant Designs: A Review, *J. Med. Sci.* 7 (2007) 460–467. doi:10.3923/jms.2007.460.467.
- [89] C. Schulze, M. Weinmann, C. Schweigel, O. Keßler, R. Bader, Mechanical Properties of a Newly Additive Manufactured Implant Material Based on Ti-42Nb, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 124. doi:10.3390/ma11010124.
- [90] Cooley, Lee, Larbalestier, Flux-pinning mechanism of proximity-coupled planar defects in conventional superconductors: Evidence that magnetic pinning is the dominant pinning mechanism in niobium-titanium alloy., *Phys. Rev. B. Condens. Matter*. 53 (1996) 6638–6652.
- [91] K. Zhuravleva, S. Scudino, M.S. Khoshkhoo, A. Gebert, M. Calin, L. Schultz, J. Eckert, Mechanical Alloying of β -Type Ti-Nb for Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.* 15 (2013) 262–268. doi:10.1002/adem.201200117.
- [92] V.N. Olesova, V.R. Shashmurina, I.A. Shugailov, E.E. Olesov, M.Z. Mirgazitov, Study of the Biocompatibility of Titanium-Niobium Implants by the Parameters of Their Osseointegration under Experimental Conditions, *Bull. Exp. Biol. Med.* 166 (2019) 686–688. doi:10.1007/s10517-019-04418-y.
- [93] R. Godley, D. Starosvetsky, I. Gotman, Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45%Nb alloy for use in medical implants, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006) 63–67. doi:10.1007/s10856-006-6330-6.
- [94] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada, Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus, *Mater. Trans.* 45 (2004) 2776–2779. doi:10.2320/matertrans.45.2776.
- [95] Y.-H. Hon, J.-Y. Wang, Y.-N. Pan, Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2384–2390. doi:10.2320/matertrans.44.2384.
- [96] S. Huang, S.L. Sing, W.Y. Yeong, Selective Laser Melting of Ti42Nb Composite Powder and the Effect of Laser Re-Melting, *Key Eng. Mater.* (2019). doi:10.4028/www.scientific.net/kem.801.270.

- [97] C.M. Lee, C.P. Ju, J.H. Chern Lin, Structure-property relationship of cast Ti-Nb alloys., *J. Oral Rehabil.* 29 (2002) 314–22.
- [98] Z.Q. Chen, Y.G. Li, M.H. Loretto, Role of alloying elements in microstructures of beta titanium alloys with carbon additions, *Mater. Sci. Technol.* 19 (2003) 1391–1398. doi:10.1179/026708303225005999.
- [99] M. Yan, H.P. Tang, M. Qian, Scavenging of oxygen and chlorine from powder metallurgy (PM) titanium and titanium alloys, in: *Titan. Powder Metall.*, Elsevier, 2015: pp. 253–276. doi:10.1016/B978-0-12-800054-0.00015-0.
- [100] E. Rudy, *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems*, 1969.
- [101] J.B. Nelson, D.P. Riley, An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, *Proc. Phys. Soc.* 57 (1945) 160–177. doi:10.1088/0959-5309/57/3/302.
- [102] ASTM International, ASTM B884-11(2019), Standard Specification for Niobium-Titanium Alloy Billets, Bar, and Rod for Superconducting Applications, West Conshohocken, PA, 2019. doi:10.1520/B0884-11R19.
- [103] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 676–682. doi:10.1038/nmeth.2019.
- [104] ASTM International, ASTM B962-17, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, 2017. doi:10.1520/B0962-17.
- [105] Royal Society of Chemistry, Periodic Table, (n.d.). <https://www.rsc.org/periodic-table/element/14/silicon>.
- [106] J.P. Morniroli, M. Gantois, ETUDE DES CONDITIONS DE FORMATION DE LA PHASE OMEGA DANS LES ALLIAGES TITANE-NIOBIUM ET TITANE-MOLYBDENE., *Mem Sci Rev Met.* (1973).
- [107] T. Mousavi, Z. Hong, A. Morrison, A. London, P.S. Grant, C. Grovenor, S.C.

Speller, A new approach to fabricate superconducting NbTi alloys, *Supercond. Sci. Technol.* 30 (2017) 094001. doi:10.1088/1361-6668/aa793d.