



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Obtenção e caracterização de pós de ligas de Ti₁₃Nb₁₃Zr por processo de hidratação-dehidratação para aplicação como biomaterial por impressão 3D

DANIEL LEAL BAYERLEIN

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo
2021**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Obtenção e caracterização de pós de ligas de Ti13Nb13Zr por processo de hidretação-dehidretação para aplicação como biomaterial por impressão 3D

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

DANIEL LEAL BAYERLEIN

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi**

**São Paulo
2021**

Auxílio FAPESP: Processo 2016/50199-6

Auxílio EMBRAPPII: Processo 555.601/16

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

Bayerlein, Daniel Leal

Obtenção e caracterização de pós de ligas de Ti13Nb13Zr por processo de hidretação-dehidretação para aplicação como biomaterial por impressão 3D / Daniel Leal Bayerlein; orientador Dr. Hidetoshi Takiishi. -- São Paulo, 2021.
122 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2021.

1. Manufatura Aditiva. 2. Fusão Seletiva a Laser. 3. Hidretação Dehidretação. 4. Titânio. 5. Biomaterial. I. Takiishi, Dr. Hidetoshi, orientador. II. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico à minha amada esposa Patrícia que sempre me apoiou para que eu conseguisse finalizar este trabalho. Aos meus amados filhos Leonardo, Alexandre e Marina que são a minha inspiração para seguir adiante. E finalmente aos meus amados pais Maria Beatriz e Luiz Augusto (in memoriam) que deram a base para que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Hidetoshi Takiishi pela confiança depositada na execução deste trabalho.

À minha família pelo amor correspondido. Minha esposa Patrícia, meus filhos Leonardo, Alexandre e Marina, meus pais Maria Beatriz e Luiz Augusto, meus irmãos Maria Lúcia, Marisa e Marcelo e meus sogros Marilurdes e Antônio. Todos sempre me apoiaram nesta complicada, porém proveitosa empreitada.

Ao pessoal que trabalhou comigo no IPT onde foi realizado este projeto. Ao João Batista, ao Mário Boccalini e ao Fernando Landgraf por terem confiado a mim a coordenação do projeto onde foi gerada esta tese. Em especial ao Railson Falcão que me ajudou e orientou para que eu conseguisse terminar este trabalho. Ao Edwin Sallica pelas discussões sobre fusão seletiva a laser. Aos técnicos Israel, Gilmar, Wagner e Émerson que tanto me ajudaram nos ensaios realizados.

À minha amiga Suzi pelas conversas, força e ajuda nas diversas revisões durante este doutorado.

Ao IPEN que contribuiu nesta minha formação acadêmica com seus ensinamentos na pós-graduação ministrado pelos seus ótimos professores. Aprendi muito.

À FAPESP pelo patrocínio do processo de número 2016/50199-6. À EMBRAPPII pelo patrocínio do projeto de número 555.601/16. À CBMM que financiou o projeto junto com o apoio da AACD como interessada nos resultados. Ao Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e Processamento a Laser pelos ensaios de fusão seletiva a laser, especialmente aos colegas Henrique, Victor e Alexandre.

“You never fail until you stop trying.” By Albert Einstein

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Daniel Leal Bayerlein

Título: Obtenção e caracterização de pós de ligas de Ti13Nb13Zr por processo de hidratação-dehidratação para aplicação como biomaterial através de impressão 3D

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 17/09/2021

Banca Examinadora

Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Jorge Vicente Lopes da Silva

Instituição: Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Margarida Juri Saeki

Instituição: Universidade Estadual Paulista – Instituto de Biociências – Botucatu

Julgamento: Aprovado

RESUMO

Bayerlein, D.L. **Obtenção e caracterização de pós de ligas de Ti13Nb13Zr por processo de hidretação-dehidretação para aplicação como biomaterial através de impressão 3D.** 2021. 122p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN -CNEN/SP. São Paulo

O processo de manufatura aditiva tem apresentado um interesse crescente tanto na comunidade acadêmica como na indústria. Na indústria, a liga de Ti6Al4V tem sido largamente utilizada principalmente nas áreas aeronáutica e médica. Várias outras ligas de Ti têm sido estudadas na área médica e a liga Ti13Nb13Zr, escolhida para este trabalho, já é utilizada por processos convencionais de fusão e forjamento. Ainda são poucos os trabalhos em manufatura aditiva utilizando esta liga sendo que somente no ano de 2018 começaram a surgir os primeiros. Entretanto, todos estes trabalhos tiveram como material de partida utilizado pós esféricos produzidos por processos de atomização e não pós irregulares como os utilizados aqui. Este trabalho foi dividido em três partes. A primeira foi a formação da liga em um forno de feixe de elétrons, seguido pela transformação desta liga em pó através do processo de Hidretação-Dehidretação (HDH) e, por último, o desenvolvimento dos parâmetros do processo de fusão seletiva a laser para a produção de peças com alta densificação. O processo HDH tem como característica a produção de pó de formato irregular o que torna desafiadora a possibilidade da utilização deste pó em fusão seletiva a laser.

No trabalho foi possível desenvolver o processo para a produção de pó da liga Ti13Nb13Zr na faixa granulométrica de 10 a 45 μ m, própria para utilização em fusão seletiva a laser. Foram desenvolvidos os parâmetros de utilização do pó HDH em fusão seletiva a laser. Este pó foi comparado com um pó produzido pelo processo de atomização a plasma. Os resultados de densificação no processo de fusão seletiva a laser com a utilização de pó HDH foram superiores a 99,5%, comparáveis aos valores atingidos com a utilização de pó atomizado a plasma, demonstrando a possibilidade de se utilizar um pó de custo de produção inferior na produção de biomateriais.

Palavras chaves: Hidretação, Dehidretação, Manufatura Aditiva, Titânio, Nióbio, Zircônio, Biomateriais, Fusão Seletiva a Laser, Impressão 3D.

ABSTRACT

Bayerlein, D.L. **Obtaining and characterization of Ti₁₃Nb₁₃Zr alloy powders by Hydrogenation-Dehydrogenation process for application as a biomaterial through 3D printing.** 2021. 122p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN -CNEN/SP. São Paulo

The additive manufacturing process has shown a growing interest for both sectors, in the academic and industry communities. In industry, the Ti₆Al₄V alloy has been widely used mainly in the aeronautical and medical areas. Several other Ti alloys have been studied in the medical area, and the Ti₁₃Nb₁₃Zr alloy chosen for this work is already produced by conventional casting and forging processes. There are still few papers on additive manufacturing used for this alloy and it first appeared only in 2018. However, all these papers used spherical powders produced by atomization processes and not irregular powders like those used in this thesis. This work is divided into three parts. The first one is the formation of the alloy in an electron beam furnace, followed by the transformation of this alloy into powder through the Hydrogenation-Dehydrogenation (HDH) process, and finally the development of the parameters for the selective laser melting process to produce samples with high densification using this powder. The HDH process results in irregularly shaped powder, which makes the use of selective laser melting for densification a major challenge.

In this work, it was developed the process to produce Ti₁₃Nb₁₃Zr alloy powder in the particle size range of 10 to 45 μm, suitable to be used in selective laser melting. The parameters for using this HDH powder in selective laser fusion were developed. This powder was compared with a powder produced by the plasma atomization process. The results of densification in the selective laser fusion process using HDH powder were greater than 99.5%, comparable to the values achieved with the use of plasma atomized powder, demonstrating the possibility of using a powder with production cost lower in the production of biomaterials.

Key words: Hydrogenation, Dehydrogenation, Additive Manufacturing, Titanium, Niobium, Zirconium, Biomaterials, Selective Laser Melting, 3D Printing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Crescimento do gasto em MA com a produção de peças finais em bilhões de dólares ²	1
Figura 2 - Distribuição do faturamento da indústria de MA por setor ³	2
Figura 3 - Demanda total do consumo de pós metálicos para MA por setor (kg) ⁵	3
Figura 4 - Sistemas de atomização de pós metálicos. a) a plasma ⁶ ; b) gás inerte ⁷	4
Figura 5 - Fluxograma do trabalho.....	8
Figura 6 - Estrutura cristalina do titânio a) fase α HC, b) fase β CCC ²²	9
Figura 7 - Valores de módulo de elasticidade para as principais ligas utilizadas como biomateriais ³⁵	12
Figura 8 - Distribuição do tamanho de partículas tipicamente usados em diversas aplicações ³⁹ .13	
Figura 9 - Diagrama de equilíbrio entre titânio e hidrogênio à pressão ambiente ⁴⁷	16
Figura 10 - Influência do tamanho de partículas de pós de Ti ou de liga de Ti6Al4V nos teores de a) oxigênio e b) nitrogênio ⁵⁰	18
Figura 11 - Fusão Seletiva a Laser ⁵⁷	21
Figura 12 - Esquema de aplicação do laser em FSL ⁵⁸	22
Figura 13 - Material utilizado para a formação da liga. a) Ti, b) Nb e c) Zr.	23
Figura 14 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.	24
Figura 15- Montagem da carga no forno de feixe de elétrons.....	25
Figura 16 - Cadinho de cobre refrigerado a água onde a carga é posicionada.	25
Figura 17 - Botão formado no forno de feixe de elétrons solidificado no cadinho de cobre refrigerado a água. Vistas superior e inferior.	26
Figura 18 - Ilustração do botão produzido no forno de feixe de elétrons com a localização dos corpos de prova retirados para análise em MEV.....	26
Figura 19 - Forno tubular Fortelab HDH.	28
Figura 20 - Sistema de controle de pressão e vazão de gases Bronkhorst.	29
Figura 21 - Moinho de jatos Hosokawa modelo AFG100/ATP50.....	30
Figura 22 - Esquema do sistema de moagem por jatos AFG100 ⁶³	31
Figura 23 – Esquema do funcionamento do disco classificador ⁶⁴	31
Figura 24 – Esquema da montagem do sistema de ciclone ATP5 ⁶⁵	33
Figura 25 - Analisador de tamanho e formato de partículas de marca Micromeritics modelo Particle Insight ⁶⁸	35
Figura 26 - Ilustração da razão de Feret ⁶⁹	36
Figura 27 - (a) Reômetro FT4 com montagem para análise de propriedades dinâmicas mostrando o sistema de aeração; (b) hélice para análise de Energia Básica de Superfície, Energia de Aeração e Razão de Aeração; (c) êmbolo perfurado para ensaio de compressibilidade e permeabilidade; (d) êmbolo com rugosidade conhecida para ensaio de Ângulo de Atrito com a Parede ⁷²	37
Figura 28 - Recipiente do reômetro com sistema de remoção de pó ⁷³	38
Figura 29 - Espectrofotômetro Cary 5.000.....	40
Figura 30 - Máquina SLM marca Concept Laser modelo M2 Cusing do ISI Laser ⁷⁵	41
Figura 31 - Distribuição dos parâmetros utilizados em cada rodada.....	42
Figura 32 - Estratégia de varredura empregada no processamento a laser do pó da liga Ti13Nb13Zr. A cada camada, empregou-se um deslocamento de 1mm em x e y. A direção de construção (DC) é perpendicular ao plano XY.	44

Figura 33 - Microdurômetro Shimadzu HMV utilizado nas medições de microdureza Vickers ⁷⁸	46
Figura 34 - Mapeamento com MEV - EDS de Ti, Zr e Nb na liga sendo de amostra retirada da parte central do botão mostrando heterogeneidade de composição por observação visual.....	47
Figura 35 - Botão da liga Ti13Nb13Zr após quatro fusões.	48
Figura 36 - Difração de raio X do botão da liga formada no forno de feixe de elétrons.....	49
Figura 37 - Termogramas das varreduras térmicas sob pressão de hidrogênio.....	49
Figura 38 - Ciclo térmico de hidretação da liga Ti13Nb13Zr em função do tempo (a); Fluxo e teor de hidrogênio absorvido pela liga Ti13Nb13Zr em função do tempo (b).....	51
Figura 39 - Ciclo térmico e de pressão utilizado no processo de hidretação.	52
Figura 40 – Efeito da hidretação no botão da liga Ti13Nb13Zr.....	53
Figura 41 - Superfície do material hidretado indicando a presença de trincas.....	53
Figura 42 – Difração de raio X da liga Ti13Nb13Zr hidretada.	54
Figura 43 - Termogramas da amostra hidretada de Ti13Nb13Zr.	56
Figura 44 - Ciclo térmico utilizado no processo de desidretação.	57
Figura 45 - Distribuição de tamanho de partículas do pó HDH por volume utilizando método de análise esfera equivalente.....	61
Figura 46 - Distribuição de tamanho de partículas do pó AP por volume utilizando método de análise esfera equivalente.....	62
Figura 47 - Análise de circularidade do pó HDH.....	63
Figura 48 - Análise da circularidade do pó AP.	63
Figura 49 - Análise da razão de Feret do pó HDH.....	64
Figura 50 - Análise da razão de Feret do pó AP.	65
Figura 51 - MEV dos pó AP (a, c, e) e HDH (b, d, f) com ampliações de 1.000x (a,b), 2.000x(c,d) e 5.000x (e,f).	67
Figura 52 - Análise EDS em MEV do pó AP.....	67
Figura 53 - Análise EDS em MEV do pó HDH.....	67
Figura 54 - Variação da energia necessária para girar a haste em função da aeração (passagem de ar pelo pó) nos pó HDH e AP.	69
Figura 55 - Ensaio de compressibilidade dos pó HDH e AP.....	70
Figura 56 - Medidas de permeabilidade de ar em função da pressão de compactação nos pó HDH e AP.	71
Figura 57 - Variação da força de cisalhamento das partículas de pó com a parede do recipiente em função da carga aplicada no mesmo para os pó HDH e AP.	72
Figura 58 - Resultado dos índices de refletividade dos pó HDH e AP.....	73
Figura 59 - Foto dos corpos de prova da 1ª rodada de impressão com o pó AP. No eixo vertical temos potência e no horizontal velocidade de escaneamento.	74
Figura 60 - Influência da velocidade de escaneamento na densificação estimada por imagem dos corpos de prova nas potências do laser utilizadas.	75
Figura 61 - Gráfico de densificação da rodada 1 com pó AP.....	76
Figura 62 - Porosidade presente nas amostras da liga Ti13Nb13Zr produzidas por FSL em função dos parâmetros P e V para o pó AP. O plano de análise é paralelo à direção de construção (DC).	78
Figura 63 - Gráfico 3D de densificação da rodada 2 com pó AP.....	79
Figura 64 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação para potências de 150, 200, 250 e 300 W para o pó AP.....	80

Figura 65 - Experimento de definição de parâmetros potência e velocidade do feixe de laser, com réplicas para o pó HDH.	81
Figura 66 - Detalhamento de um corpo de prova mostrando a estratégia de varredura do feixe de laser na peça produzida com pó HDH.	81
Figura 67 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação por Arquimedes para potências de 150, 200, 250 e 300 W para o pó HDH.	83
Figura 68 - Análise metalográfica de porosidade dos corpos de prova com: a) P = 200 W, V = 1.000 mm/s, b) P = 200 W, V = 1.100 mm/s, c) P = 250 W, V = 1.100 mm/s d) P = 300 W, V = 1.100 mm/s.	84
Figura 69 - Gráfico de densificação da rodada 3 com pó HDH.	85
Figura 70 - Influência na densidade de energia sobre a densificação por Arquimedes no pó HDH.	86
Figura 71 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação para potências de 200 e 250W para os pós AP e HDH.	86
Figura 72 - Variação da quantidade de pó adicionada após rebaixamento e contração do pó na fusão, para o pó AP.	89
Figura 73 - Variação da quantidade de pó adicionada após rebaixamento e contração do pó na fusão, para o pó HDH.	91
Figura 74 - Efeito do tamanho de partículas no teor de oxigênio em pó AP de Ti6Al4V. (As quatro curvas representam quatro condições diferentes de parâmetros de atomização). ³⁹	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Levantamento de custo de pós de ligas de Ti por produtores/processo	5
Tabela 2 - Processos de produção de pós metálicos ⁴¹	14
Tabela 3 - Ponto de fusão e pressão de vapor dos elementos da liga	26
Tabela 4 - Razão de Haussner e Índice de Carr e a interpretação do resultado ⁷⁴	38
Tabela 5 - Relação de potência versus velocidade de escaneamento do laser no DE da primeira rodada com pó AP	43
Tabela 6 - Relação de potência versus velocidade de escaneamento do laser no DE da segunda rodada com pó AP	45
Tabela 7 - Análise por MEV - EDS dos teores de Nb e Zr em diferentes partes do botão.	47
Tabela 8 - Teores de elementos intersticiais na liga Ti13Nb13Zr.....	48
Tabela 9 - Teor de hidrogênio calculado por gravimetria em lotes de hidretação.	54
Tabela 10 - Análise de nitrogênio e oxigênio no pó hidretado.....	55
Tabela 11 - Avaliação dos parâmetros utilizados para a otimização da etapa de moagem das amostras da série de produção.....	55
Tabela 12 - Análise de nitrogênio e oxigênio no pó moído.	56
Tabela 13 - Distribuição de tamanho de partículas do pó Ti13Nb13Zr hidretado, desidretado e poeira.....	58
Tabela 14 - Análise de teores HNO do pó HDH, AP e normas ASTM.	59
Tabela 15 - Teores de oxigênio e nitrogênio durante o processo de produção do pó	60
Tabela 16 - Distribuição do tamanho de partículas e tamanho médio de partículas para os pós AP e HDH da liga Ti13Nb13Zr.	61
Tabela 17 - Distribuição e média de circularidade nos pós HDH e AP.	62
Tabela 18 - Distribuição e média da razão de Feret nos pós HDH e AP.	64
Tabela 19 - Análise de densidade aparente, batida e escoabilidade	65
Tabela 20 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos por análise de imagens para o pó AP na rodada 1.	74
Tabela 21 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos por análise de imagens para o pó AP na rodada 2.	77
Tabela 22 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos pelo método de Arquimedes. Pó HDH.	82
Tabela 23 - Cálculo de espessura real de camada e massa de pó aplicada para o pó AP.....	88
Tabela 24 - Cálculo de espessura real de camada e massa de pó aplicada para o pó HDH.	90
Tabela 25 - Medidas de dureza Vickers em amostras produzidas com pó HDH e AP com diferentes densidades de energia.	92
Tabela 26 - Teores de H, N e O dos corpos de prova impressos com os pós HDH e AP.	92
Tabela 27 - Propriedades mecânicas das ligas Ti13Nb13Zr, Ti6Al4V e Ti CP de acordo com as normas ASTM.....	93

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	8
3	REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1.	Liga Ti13Nb13Zr	9
3.2.	Processo Hidretação-Moagem-Dehidretação - HDH.....	13
3.2.1.	Hidretação.....	15
3.2.2.	Moagem.....	18
3.2.3.	Dehidretação	19
3.3.	Processo de Fusão Seletiva a Laser - FSL.....	20
4	MATERIAIS.....	23
5	MÉTODOS.....	24
5.1.	Desenvolvimento da liga	24
5.2.	Produção do pó da liga - Hidretação	27
5.3.	Produção do pó da liga - Moagem	29
5.4.	Produção do pó da liga – Dehidretação	32
5.5.	Produção do pó da liga – Remoção dos finos.....	32
5.6.	Caracterização dos pós a serem utilizados na FSL.....	33
5.6.1.	Teores de HNO	33
5.6.2.	Distribuição de tamanho e formato de partículas	34
5.6.3.	Propriedades reológicas.....	36
5.6.4.	Refletividade ao laser.....	39
5.7.	Fusão Seletiva a Laser	40
6	RESULTADOS	47
6.1.	Produção/Fusão da liga.....	47

6.2.	Hidretação.....	49
6.3.	Moagem.....	55
6.4.	Dehidretação	56
6.5.	Remoção dos finos do pó dehidretado.	58
6.6.	Análise dos pós AP e HDH.....	59
6.6.1.	Análise de teores de elementos intersticiais	59
6.6.2.	Formato e distribuição de tamanho de partículas.....	60
6.6.3.	Densidade aparente e escoabilidade por Hall.....	65
6.6.4.	Microscópio Eletrônico de Varredura MEV	66
6.6.5.	Estudo de reologia.....	68
6.6.6.	Refletividade ao laser.....	72
6.7.	Fusão Seletiva a Laser	73
7	CONCLUSÕES.....	95
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
9	RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas ligas metálicas para a aplicação na área médica ou odontológica tem sido intenso atualmente. O processo que foi utilizado nesta tese foi o da Manufatura Aditiva (MA), também conhecido como impressão 3D, que é definido na norma ABNT NBR ISO/ASTM 52900¹ como “processo de união de materiais para obtenção de peças a partir de dados de modelos 3D, geralmente camada por camada, diferentemente das metodologias de manufatura subtrativa e formativa”. MA tem sido utilizada na produção de próteses ortopédicas e odontológicas entre outras aplicações. As vantagens deste processo são a liberdade de forma, produção de peças personalizadas, possibilidade de se produzir porosidade controlada apenas nas regiões das próteses onde se deseja a osseointegração ou diminuição do módulo de elasticidade, lote mínimo de apenas uma peça e a possibilidade de densificação de peças acima de 99,0%. O mercado de MA tem crescido rapidamente na economia mundial, conforme apresentado na Figura 1, que mostra o valor dos gastos anualmente em MA somente com a produção de peças finais em bilhões de dólares de acordo com o *Woehlers Report 2020*².

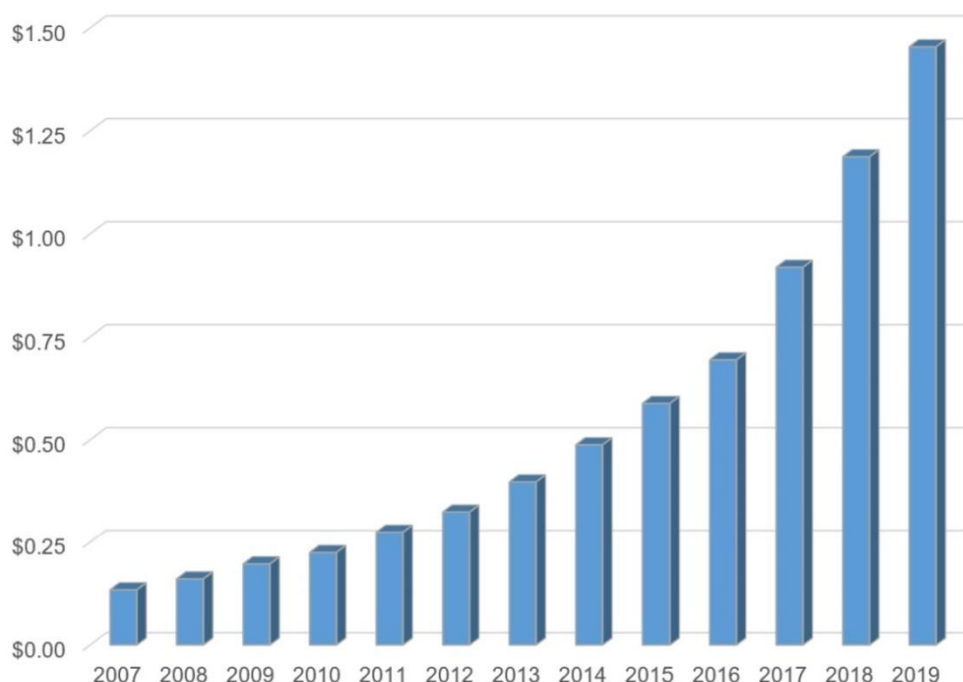


Figura 1 - Crescimento do gasto em MA com a produção de peças finais em bilhões de dólares².

De acordo com o *Woehlers Report 2018*³ (ver faturamento dividido por setor mostrado na Figura 2), os principais setores que faturaram em MA em 2018 foram os de negócios com

máquinas industriais (20,0%), seguido do aeroespacial (18,9%), veículos motorizados (16,0%), produtos eletrônicos de consumo (11,7%) e produtos médico/odontológicos (11,3%). Portanto, o resultado deste trabalho atinge uma fatia significativa do mercado de MA que, pelas suas características, pode ser adotado tanto na área médica como na área odontológica.

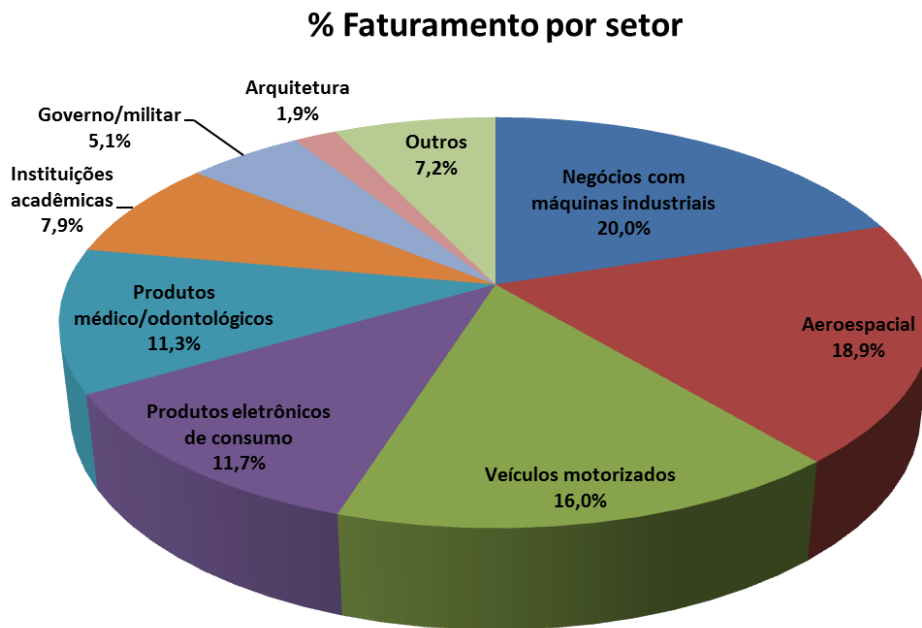


Figura 2 - Distribuição do faturamento da indústria de MA por setor³.

O mercado de manufatura aditiva de metais tem apresentado grandes movimentações nos últimos anos. Em 2016 a GE Additive⁴ fez um movimento grande na aquisição de quase 75% da empresa alemã Concept Laser por um valor de EUR 549 Mi e na aquisição de 73,57% da empresa sueca Arcam por um valor de U\$ 696 Mi. Com isto passou a ter o controle de dois grandes produtores mundiais de máquinas de fusão seletiva a laser e de fusão por feixe de elétrons, respectivamente. Junto com a Arcam, veio a AP&C canadense produtora de pós metálicos. Mais recentemente fechou um acordo com a Sandvik Additive Manufacturing para o desenvolvimento de máquinas de jateamento com aglutinante.

Com relação à demanda por pós metálicos em MA, um estudo realizado pela SmartTech Analysis⁵ mostrou um crescimento acelerado da mesma, estando atualmente na faixa de aproximadamente 3 mil toneladas/ano e com previsão para 2023 de quase 5 mil toneladas/ano. No gráfico do estudo, mostrado na Figura 3, pode-se ver além da demanda

em si, a sua distribuição em diversos setores que utilizam esta matéria prima. O gráfico indica um consumo atual de pós metálicos para medicina/odontologia de aproximadamente 500 toneladas e uma previsão para 2023 de aproximadamente 1.000 toneladas.

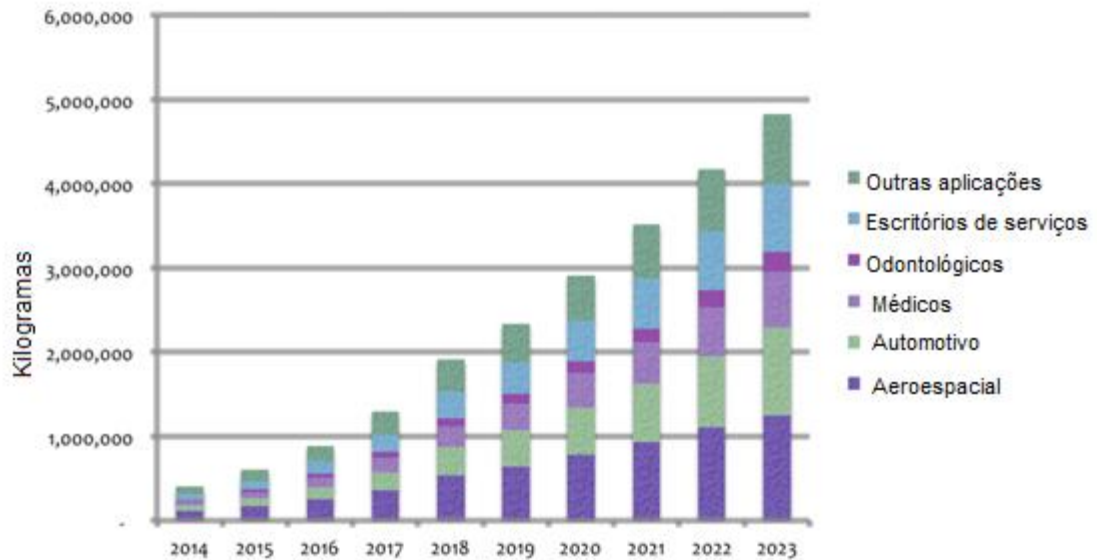


Figura 3 - Demanda total do consumo de pós metálicos para MA por setor (kg)⁵

As indústrias tradicionais de produção de pós de ligas de titânio metálico utilizam os processos de atomização a gás inerte (AG) ou a plasma (AP) como os processos mais usuais para a aplicação em MA. A Figura 4a⁶ ilustra um sistema de atomização a plasma, sendo o material de alimentação um fio da liga a ser atomizada, e a Figura 4b⁷ ilustra um sistema de atomização a gás inerte, com o material a ser atomizado podendo ser a liga já formada ou a mistura dos elementos para a formação da liga. A vantagem destes dois sistemas é o fato de produzirem pós de morfologia esférica e com boa escoabilidade. As empresas produtoras de equipamentos de MA especificam estas características como necessárias para o processo de fusão seletiva a laser FSL, fato este discutido no presente trabalho.

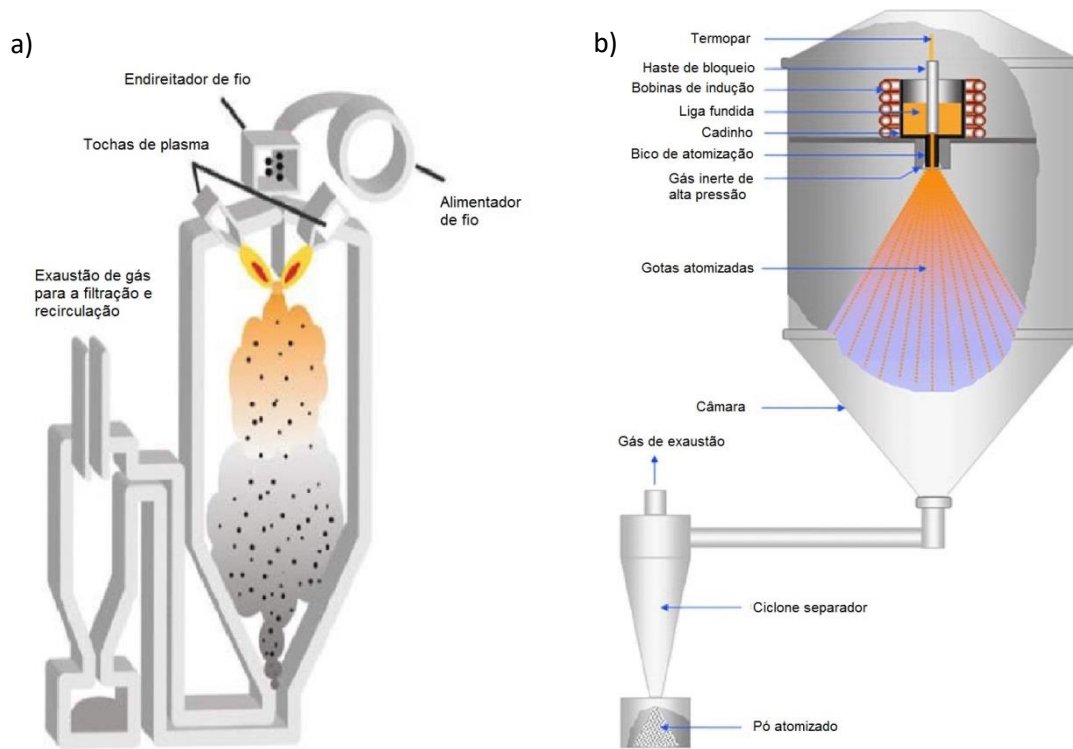


Figura 4 - Sistemas de atomização de pós metálicos. a) a plasma⁶; b) gás inerte⁷.

Os custos dos equipamentos de atomização para titânio e suas ligas são elevados, na faixa de milhões de dólares, e influenciam no custo final elevado do pó. Este doutorado foi parte de um projeto onde se pretendia a aquisição de um atomizador a gás inerte de laboratório de pesquisa. Foi contatado um fabricante de atomizador para ligas de titânio e o custo para a aquisição de uma unidade para atomização de apenas 2 kg de liga de titânio por operação foi de U\$ 1.900.000,00. Equipamentos para produção, até pelo porte bem maior, tem um custo ainda mais elevado. O desenvolvimento de uma rota alternativa de produção do pó que pode ser processado por MA com um custo inferior é de interesse da indústria de MA. O processamento por Hidratação-Dehidratação (HDH) consiste na reação da liga metálica com hidrogênio formando uma liga frágil, a posterior moagem até um determinado tamanho máximo de partícula e a dehidratação para a remoção do hidrogênio. Este processo utiliza equipamentos de menor custo (forno de HDH e moinho de jatos) comparativamente com o de atomização, o que pode resultar em menor custo na produção do pó. Entretanto, o processo HDH resulta em um pó com morfologia irregular e de baixa escoabilidade, indicado como impróprio para a utilização em MA.

A Tabela 1 mostra valores levantados no mercado, do custo de aquisição de pós da liga Ti6Al4V fornecidos para o processo de MA de Fusão Seletiva a Laser (FSL) por alguns produtores internacionais e o comparativo informado por Ovchinnikov et al.⁸ para este mesmo pó produzido por HDH. Este valor informado, entretanto, é para um pó com distribuição de tamanho de partículas de 50 a 100 μm enquanto os demais são na faixa de 10 a 45 μm . O valor do pó produzido por HDH apresentou valores entre 20 e 65% dos pós atomizados. Como o alto custo da matéria prima é um fator importante no processo de manufatura aditiva, a possibilidade da utilização de pós produzidos por HDH passa a ser relevante. Xu et al.⁹ testaram pó de titânio comercialmente puro (Ti-CP) produzido por HDH no processo de fusão seletiva a laser e conseguiram produzir corpos de prova com propriedades mecânicas superiores às produzidas por fundição. O pó HDH utilizado apresentou um custo por volta de 15% em comparação aos pós esféricos mais utilizados de Ti-CP.

Tabela 1 - Levantamento de custo de pós de ligas de Ti por produtores/processo

Fornecedor	Fração μm	Formato partícula	Método de produção	Custo U\$/Kg
AP&C – GE Aditive	-45+10	Esférico	AP	553*
Tekna Adv. Mat.	-45+15	Esférico	AP	200*
Renishaw	-45+15	Esférico	AP e AG	430*
EOS	-45+15	Esférico	AP e AG	290*
Carpenter	-45+15	Esférico	AG	190-220*
SE SRD Ti Institute	-100+50	Irregular	HDH	110-130 ⁸

AP – Atomizado a Plasma AG – Atomizado a Gás

*Levantamento realizado diretamente com fornecedor ou representante no Brasil, todos com valores em condição para ser retirado no fornecedor (FOB).

Os processos de MA são definidos inicialmente no modo como o pó é aplicado (deposição ou cama de pó) e posteriormente pelo processo de consolidação da peça impressa (fusão ou sinterização). São então os seguintes:

- Deposição do material, onde este é aplicado através de arames ou pó do material metálico subdividido em:
 - Deposição por Energia Direcionada (DED) – um feixe de laser ou de elétrons onde a energia térmica focada é usada para unir materiais por fusão¹, à medida que estão sendo depositados conjuntamente com um jato de pó ou fio

- metálico, depositando sobre um substrato. A peça produzida já sai pronta, podendo passar por processo de tratamento térmico ou leve usinagem;
- Extrusão de Material – uma mistura de pó metálico com aglomerante polimérico passa por um bico onde o aglomerante se funde e deposita o material já no formato da peça. Esta peça ainda deve passar por processo de remoção do aglomerante e posterior sinterização.
 - Cama de pó onde este é espalhado sobre uma superfície e as partículas são aglomeradas por fusão ou por um ligante, subdividido em:
 - Fusão em leito de pó com feixe de elétrons ou laser – a fonte de calor funde o pó metálico de acordo com um desenho camada após camada, sempre havendo uma ligação metalúrgica entre as camadas;
 - Jato de aglutinante – em leito de pó onde um agente de ligação líquido é depositado seletivamente para unir materiais em pó¹, de acordo com o desenho das camadas. A peça formada deve ser removida da cama de pó e passar por um processo de remoção do aglutinante e posterior sinterização;

Dentre estes diversos processos de MA para metais e suas ligas, foi utilizado neste trabalho o da Fusão Seletiva a Laser (FSL), que ocorre em leito de pó, e é o processo atualmente mais utilizado para a produção de próteses metálicas.

Outro fator importante é a liga a ser utilizada. Na produção de próteses metálicas por FSL, a liga mais utilizada é a Ti6Al4V. Esta liga foi inicialmente desenvolvida para a área aeronáutica devido à sua baixa densidade, alta resistência à corrosão e propriedades mecânicas e passou a ser utilizada também nas áreas médicas e odontológicas. Entretanto, Elias et al.¹⁰ descreveu que tanto Al como V apresentam possíveis efeitos citotóxicos caso ocorra a liberação destes. De acordo com Henriques et al.¹¹ a liberação do íon V e o seu acúmulo no organismo pode resultar em irritação no sistema respiratório e a absorção de Al também seria negativo, sendo associado a desordens neurológicas incluindo Alzheimer.

Além disto, Niinomi¹² indica que a liga Ti6Al4V apresenta um módulo de elasticidade na faixa de 113 a 118 GPa que é um valor bem acima dos ossos de acordo com Zhang et al.¹³ de 10 até 30 GPa. A prótese, ao ficar em contato com o osso de menor módulo, irá receber a maior parte da carga mecânica do corpo. Com isto haverá um menor estímulo mecânico no osso, o que poderá resultar na reabsorção deste, num processo denominado de *stress*

shielding. Este fato, portanto, pode gerar um processo de descalcificação na região pouco solicitada, podendo ocorrer até um descolamento da prótese no indivíduo.

Também de acordo com Niinomi¹², Nb, Ta e Zr são os elementos mais seguros para formação de liga com titânio, seguidos por Mo e Sn também identificados como elementos seguros para contato com o corpo humano. A liga Ti13Nb13Zr (TNZ) já é estudada como material para produção de próteses em processos como fundição por cera perdida, sinterização e, recentemente, também por FSL. Mais recentemente, em 2018, começaram a ser publicados trabalhos com esta liga por FSL, porém, até o momento, com pós de morfologia esférica¹⁴⁻¹⁹ obtidos por processos que não os por HDH. Em buscas realizadas na literatura não foram encontrados artigos com trabalhos do pó da liga Ti13Nb13Zr com formato irregular, sendo produzido pelo processo HDH, confirmando o ineditismo do trabalho.

Diversas empresas nacionais e internacionais têm fomentado estudos na área de MA, alavancado pesquisas na área. A área médica e odontológica também tem demonstrado interesse na tecnologia, já acontecendo no território nacional a produção de peças por manufatura aditiva para as liga Ti6Al4V ou CoCr. Portanto, um trabalho com a utilização de uma liga Ti13Nb13Zr que ainda não é utilizada comercialmente e sendo processada por FSL é um assunto de interesse público. A produção de pó desta liga pelo processo HDH para aplicação em MA, além do ineditismo, abre a possibilidade da utilização de uma matéria prima de custo inferior ao custo atual. Outro fator relevante é o fato do Brasil ser o maior produtor mundial de nióbio que faz parte da liga sendo estudada.

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi estudar a viabilidade de se utilizar um pó da liga Ti13Nb13Zr produzido pelo processo de Hidretação-Moagem-Dehidretação (HDH) em sistema de Fusão Seletiva a Laser (FSL) para a produção de peças com densificação acima de 99,5% e a comparação com pó produzido pelo processo de Atomização a Plasma. Para que isso fosse possível, foi necessário o desenvolvimento da técnica de produção do pó da liga Ti13Nb13Zr e realizados ensaios comparativos com o pó atomizado. Os seguintes passos foram necessários para o objetivo do trabalho:

- Produção da liga Ti13Nb13Zr por fusão em forno de elétrons, já com uma homogeneidade que possibilite a transformação em pó com partículas da liga;
- Transformação da liga Ti13Nb13Zr em pó através do processo Hidretação, Moagem e Dehidretação com tamanho de partículas entre 10 e 40 μ m para ser utilizado em FSL. O entendimento do processo da hidretação e posterior dehidretação com a formação e decomposição do hidreto foi estudado no trabalho;
- Desenvolvimento dos parâmetros do processo de FSL para este pó com resultados de alta densificação (acima de 99%). A influência da potência do laser assim como sua velocidade de varredura no processo também foi estudada.
- Realizar um estudo comparativo do pó HDH desenvolvido no trabalho com um pó atomizado a plasma como referência.

O fluxograma das atividades desenvolvidas no trabalho encontra-se exposto na figura 5.

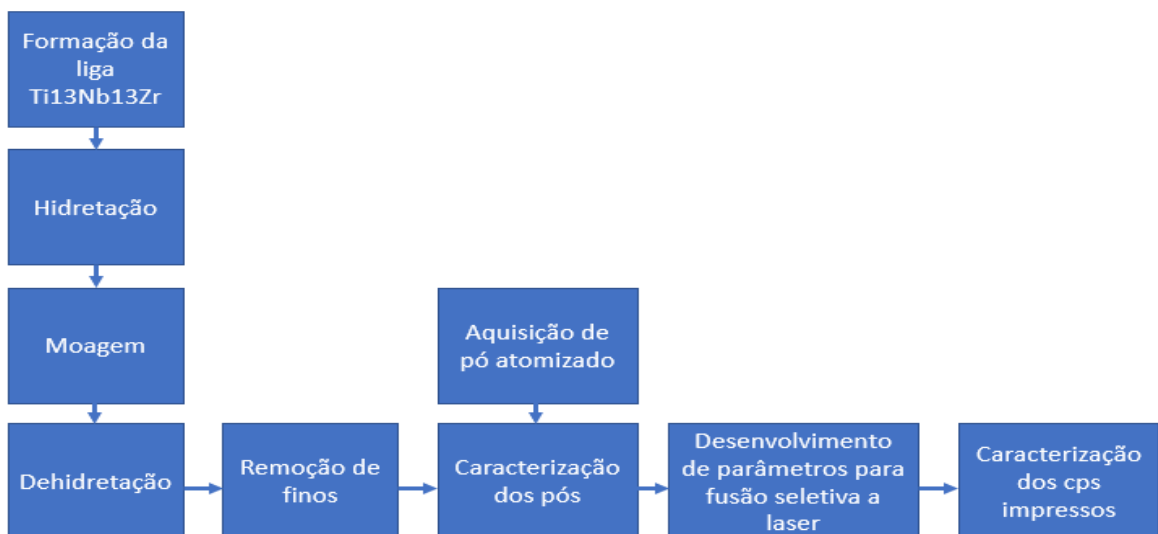


Figura 5 - Fluxograma do trabalho.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo a revisão da literatura foi dividida em três itens, que serão a liga Ti13Nb13Zr, o processo de produção do pó da liga por hidretação – moagem – desidretação HDH e o processo de manufatura aditiva por fusão seletiva a laser FSL.

3.1. Liga Ti13Nb13Zr

Titânio é um material que tem sido usado extensivamente como biomaterial por suas propriedades de biocompatibilidade, propriedades mecânicas e baixa densidade. É um metal que apresenta resistência à corrosão elevada e é definido como um material inerte e imune à corrosão pelos fluidos corpóreos.

As ligas de titânio apresentam como fases estáveis as fases α , $\alpha+\beta$ e β e fases metaestáveis como α' , α'' e ω conforme indicam Zhu et al.²⁰ e Moffat et al.²¹. Kaur et al.²² identificam as ligas de titânio em cinco categorias cristalinas: α , quase α , $\alpha + \beta$, quase β e β . Segundo eles, quase α é muito parecida com α em baixas temperaturas e, no aquecimento, forma de 5 a 10% de fase β . $\alpha + \beta$ tem α e uma fase β transformada com 20 a 30% de β . Quase β permanece β durante o resfriamento, mas após aquecimento possibilita a formação de fases secundárias. Ainda segundo Kaur et al., a fase α apresenta uma estrutura cristalina hexagonal compacta HC e a fase β uma estrutura cúbica de corpo centrado CCC, ilustradas na Figura 6²².

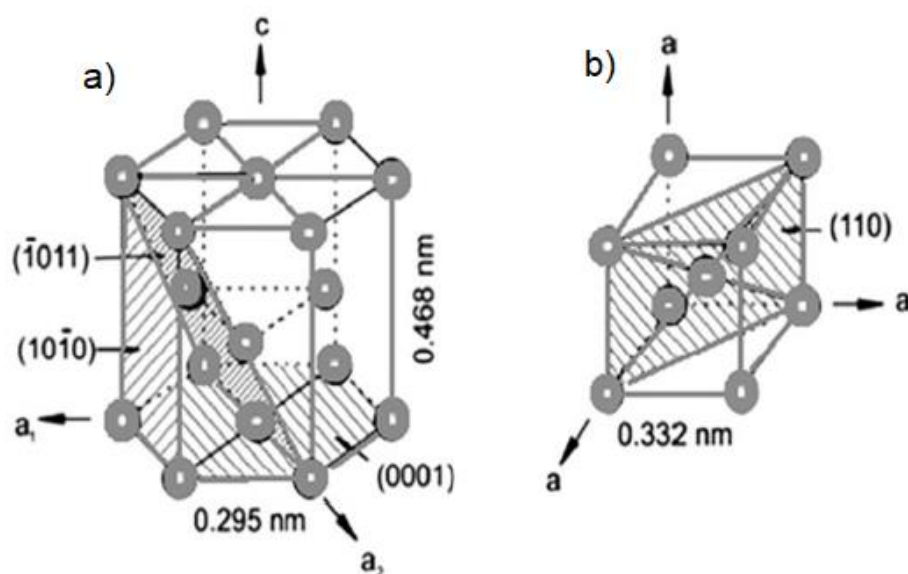


Figura 6 - Estrutura cristalina do titânio a) fase α HC, b) fase β CCC²².

De acordo com Lee et al.²³, as ligas predominantemente α possuem módulo de elasticidade superior a 100 GPa, muito superior ao osso humano. Ainda segundo ele, várias ligas β de Ti que possuem menor módulo têm sido estudadas para a diminuição do módulo de elasticidade como as ligas Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Nb-Ta-S, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Mo-Sn, Ti-Nb-Sn e Ti-Nb-Zr. Entretanto algumas delas apresentam a desvantagem da utilização de elementos de liga de alto custo como Ta, Mo e mesmo o Nb, sendo este o de menor valor entre eles.

Estudos realizados por Afonso et al.²⁴ indicam que as ligas de titânio com fase predominante β possuem módulos de elasticidade menores que os com fases α ou $\alpha+\beta$ e formam o grupo mais versátil de materiais metálicos em respeito a processamento, microestrutura e propriedades mecânicas. Para a obtenção de ligas de titânio com predomínio de fase β se utiliza a introdução de elementos β -estabilizadores como Mo, W, V, Ta, Nb, Cr, Mn, Fe, Si, Co, Ni e Cu conforme citado por Bania²⁵ e Karre et al.²⁶. Estes mesmos autores indicaram, entretanto, que o aumento na quantidade destes elementos pode acarretar o aumento da formação de fases fora do equilíbrio como hexagonal α' , fase ortorrômbica α'' e mesmo da fase hexagonal ω dependendo do tratamento térmico. O ponto desfavorável é que ligas de titânio com predominância de fase β apresentam menor limite de escoamento o que, devido às condições de esforços mecânicos do osso, é indesejável. Tratamento térmico de recozimento com endurecimento por precipitação melhora o limite de escoamento, porém pode resultar em um aumento no módulo de elasticidade devido à formação da fase metaestável ω .

A utilização do nióbio em ligas de titânio como elemento β estabilizador tem se mostrado interessante também pelo fato de melhorar a resistência à oxidação e aumento de dureza em comparação ao titânio comercialmente puro cp. A desvantagem com o aumento de Nb seria a possibilidade do aumento da formação de fase ω de acordo com Hon²⁷. O aumento do módulo de elasticidade está relacionado à formação desta fase. O zircônio, também considerado um elemento bioinerte, é indicado como estabilizador de formação tanto de fase α como fase β de acordo com Henriques et al.¹¹. A importância deste elemento é o fato de ser também considerado como supressor de formação da fase ω , de acordo com Abdel-Hady et al²⁸ e Martins²⁹.

As ligas Ti13Nb13Zr, de acordo com Lee et al.²³, foram desenvolvidas no começo da década de 90 e têm sido utilizadas como biomaterial para produção de próteses humanas e foi

registrada na ASTM, que propõe dois métodos de tratamento térmico para a liga. Ou uma solubilização no campo β seguida por um rápido resfriamento ou ainda um posterior envelhecimento no campo $\alpha+\beta$. De acordo com Zepon et al.³⁰, esta liga apresenta propriedades mecânicas e resistência à fadiga semelhantes à da liga Ti6Al4V, porém com estímulo ao remodelamento ósseo 16% superior.

Ainda de acordo com Zepon et al.³⁰, a liga Ti13Nb13Zr que foi utilizada neste trabalho, deverá apresentar um módulo de elasticidade na faixa de 79 a 86 GPA. Já Goia³¹ informa que esta liga também apresenta elevados valores de resistência mecânica e corrosão. Além disto, os três metais utilizados na liga, Ti, Nb e Zr são considerados biocompatíveis. O titânio, devido à sua afinidade com o oxigênio, forma uma camada apassivada e regeneradora de TiO₂, resultando em uma resistência química superior com excelente resistência à corrosão²⁹⁻³². A liga Ti13Nb13Zr é descrita por Wang³³ como uma liga quase β que consiste em martensita α' de estrutura Hexagonal Compacta HC em condições de têmpera em água que com subsequente tratamento de envelhecimento, é formada de martensita α' com pedaços submicroscópicos de precipitados β com estrutura Cúbica de Corpo Centrado CCC.

O esqueleto humano possui dois tipos de ossos: trabecular e cortical. De acordo com Sikavitsas et al.³⁴ o módulo de elasticidade destes ossos são respectivamente 4 a 30 GPA e 0,2 a 2 GPA. Os valores de resistência à compressão do osso cortical e trabecular são 20–193 MPa e 2–80 MPa, enquanto a resistência ao escoamento do osso femoral e tibial é de 104–121 MPa e 120–140 MPa respectivamente. Quanto mais próximo o valor do módulo de elasticidade da prótese for do osso, menor será a probabilidade de acontecer o efeito chamado de *stress shielding* mencionado anteriormente. Outras ligas têm sido desenvolvidas para que seu módulo de elasticidade seja ainda menor, mais próxima ao do osso, porém outros fatores como resistência à compressão e escoamento, biocompatibilidade e resistência à corrosão têm que ser levados em conta. Em uma revisão realizada por Geetha et al.³⁵, foram listados valores de módulos de elasticidade de diversas ligas de titânio utilizadas como biomaterial e os valores se encontram na Figura 7, tendo entre eles a liga do presente trabalho destacada em verde.

Módulo de elasticidade (GPa)

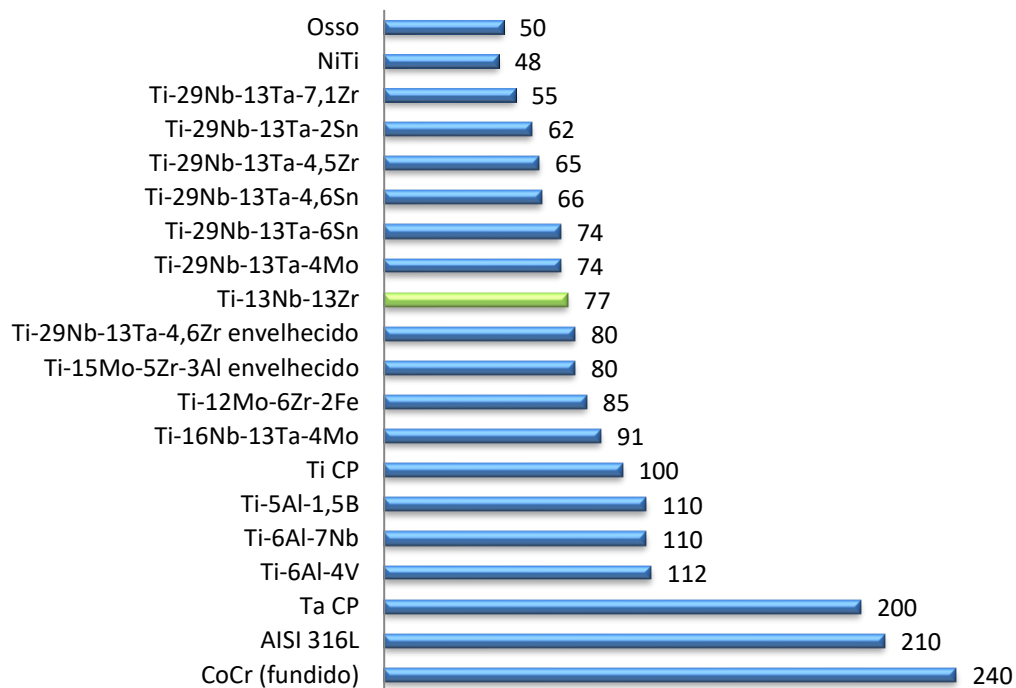


Figura 7 - Valores de módulo de elasticidade para as principais ligas utilizadas como biomateriais³⁵.

Com relação à biocompatibilidade da liga Ti13Nb13Zr, Dimic et al.³⁶ realizaram um estudo de liberação de íons Ti, Nb e Zr em meio de saliva artificial e verificou que esta liga, em condições de pH variando de 4,5 a 6,5, apresentou a liberação de íons de Ti semelhante a Ti comercialmente puro – CPT e liberação de íons Nb e Zr inferiores ao Ti. Outro estudo realizado por Grandini et al.³⁷ com relação ao comportamento de corrosão e eletroquímico, indicou resistência à corrosão promissora. Bottino³⁸ relatou em sua tese que esta liga em testes de citotoxicidade não apresentou qualquer efeito tóxico à cultura celular e as análises histológicas não revelaram quaisquer sinais de inflamação ou necrose tecidual ao redor de implantes realizados em cobaias.

A liga de titânio mais utilizada na confecção de próteses é a Ti6Al4V. Esta liga, segundo Geetha et al.³⁵, apresenta preocupações pela possibilidade de liberação de íons Al e V. Esta liberação poderia estar associada a problemas de saúde ocorridos após muito tempo de uso como mal de Alzheimer, neuropatias e osteomalácia. Além disto, o vanádio é considerado tóxico tanto na forma elementar como na forma de óxido.

Já os elementos Nb e Zr, segundo Niinomi¹², como já foi comentado anteriormente, são os elementos mais seguros para formação de liga com titânio. Tudo isto leva à expectativa de ser esta uma liga com excelente capacidade de ser utilizada como biomaterial.

3.2. Processo Hidretação-Moagem-Dehidretação - HDH

Para o processo de FSL, a literatura indica algumas características necessárias do pó metálico. Entre as principais descritas estão a necessidade de ter formato esférico e com distribuição granulométrica na faixa de 15 a 45µm. Sun et al.³⁹ apresentaram em um estudo as diferentes especificações com relação à distribuição de tamanho de partículas, mostrado na Figura 8, de acordo com diversos processos utilizados em manufatura aditiva e metalurgia do pó. De um modo geral, para que se tenha uma boa formação da cama de pó no processo de FSL, o pó deve ter um comportamento de uma distribuição homogênea sobre a mesma, sem a formação de buracos. Esta escoabilidade e boa distribuição são governadas principalmente pelo formato e pela sua distribuição de tamanho de partículas segundo Narra et al.⁴⁰.

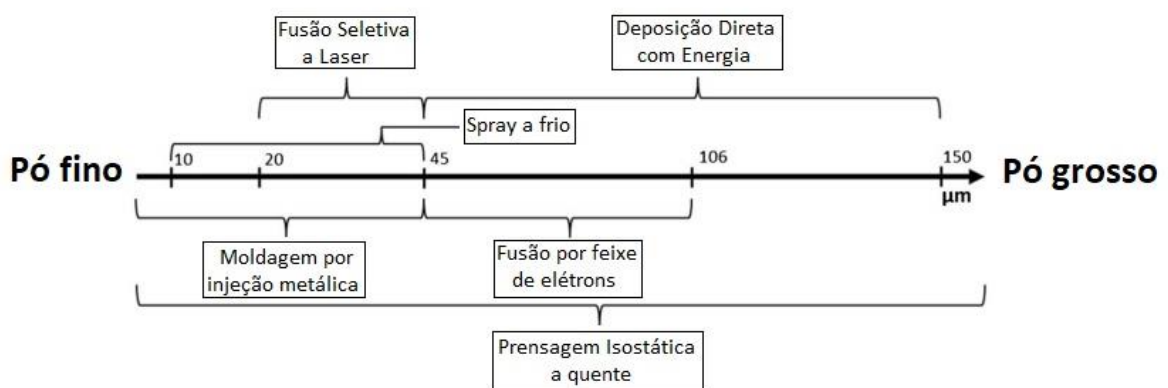


Figura 8 - Distribuição do tamanho de partículas tipicamente usados em diversas aplicações³⁹.

Os processos de produção de pós de liga de titânio são diversos e os principais encontram-se descritos na Tabela 2 com suas vantagens e desvantagens de acordo com Sutton et al.⁴¹. Os processos tradicionais de produção de pós metálicos para utilização em MA são por fusão da liga ou metal e a posterior atomização para a formação das partículas. Já o processo de HDH é um processo físico-químico, sem a ocorrência de fusão por ocorrer em temperaturas na faixa de 500 a 1.000 °C, bem abaixo do ponto de fusão do titânio. Na tabela, o autor indica

que a faixa de tamanho de partículas para o pó produzido pelo processo HDH é de 45 a 500 μm . O processo de fusão seletiva a laser indica a faixa de tamanho de partículas entre 15 e 45 μm , portanto inferior ao da tabela. O autor não justifica o motivo desta faixa indicada e como foi possível neste trabalho produzir pó com granulometria mais fina, acreditamos que o motivo poderia ser a dificuldade em produzir um pó com níveis de contaminação com elementos intersticiais como oxigênio e nitrogênio dentro das especificações para a liga. O atendimento a estas especificações foi um dos grandes desafios deste trabalho.

A matéria prima para o processo de HDH pode ser em formatos os mais diversos, tais como cavacos, chips, barras, fios etc. Isto se apresenta como uma vantagem pois pode ser utilizado para reaproveitamento de material de outros processamentos desde que da mesma liga a ser utilizada. A fragilidade do hidreto formado é outra vantagem pois requer uma baixa energia para a moagem dele, de acordo com Narra et al.⁴⁰. Caso o processamento de manufatura aditiva indique que a falta de escoabilidade é impeditiva para a boa qualidade, ainda existe a possibilidade de se passar o pó HDH por um processo de esferoidização por plasma. É um processo em que as partículas do pó passam por uma tocha de plasma, são fundidas uma a uma e, pelo fenômeno de tensão superficial, tomam o formato esférico, solidificando em seguida neste formato. A desvantagem da esferoidização é o acréscimo de custo na produção do pó.

Tabela 2 - Processos de produção de pós metálicos⁴¹.

Processo	Faixa de tamanho de partículas (μm)	Vantagens	Desvantagens
Atomização a gás inerte	0-500	Processo consolidado, alta produtividade, faixa ampla de tamanho de partículas e partículas esféricas	Formação de satélites, baixo rendimento na faixa para FSL e alto custo do equipamento
Atomização a plasma	0-200	Partículas altamente esféricas	Matéria prima tem que ser em fio, alto custo do equipamento
Hidretação-Dehidretação	45-500	Baixo custo de equipamento	Formato de partícula irregular e limitado a pós que formam hidretos frágeis

Uma característica essencial para ser possível o processo HDH é a capacidade de todos ou parte dos seus elementos terem de formar hidretos frágeis. Todos os três metais da liga (Ti,

Nb e Zr) têm esta característica, possibilitando assim a produção do pó desta liga por este processo.

O processo HDH é dividido em três etapas:

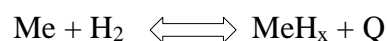
- Hidretação – reação da liga com hidrogênio com a formação de um hidreto frágil em meio com condições de temperatura e pressão suficientes para a reação.
- Moagem – o processo escolhido para este trabalho foi o de moagem de jatos que consiste na utilização de jatos de gás inerte com alta energia que faz com que as próprias partículas do material se choquem e fragmentem. Por este processo, não ocorre uma contaminação do material pelo meio de moagem, o que é interessante para biomateriais.
- Dehidretação – após a moagem, o hidrogênio presente no hidreto frágil é removido através de condições de temperatura e vácuo para reverter a reação de hidretação.

3.2.1. Hidretação

De acordo com Bozic et al.⁴², no processo de hidretação, o hidrogênio quando em contato com o metal formador de hidreto é adsorvido na superfície do metal. Algumas destas moléculas se dissociam e entram na estrutura cristalina do metal, ocupando posições específicas nesta estrutura, os interstícios. Com determinada pressão e temperatura, chega-se a uma saturação de hidrogênio e ocorre então a formação de uma nova fase, a do hidreto. Como diversas posições intersticiais são possíveis, o autor indica que em vários hidretos, o número de átomos de hidrogênio na estrutura cristalina será de duas a três vezes o número de átomos de metal.

Tanto Bozic et al.⁴² quanto Lim et al.⁴³ indicam que a reação de adsorção de hidrogênio é uma reação exotérmica.

A reação de hidretação consiste na reação do metal Me com o gás hidrogênio H₂ formando o hidreto MeH_x e a liberação de calor Q, mostrada em seguida. Esta é uma reação reversível.



Diversos estudos⁴⁴⁻⁴⁶ indicam a temperatura de hidretação variando de 450 a 1.000 °C. Em um estudo detalhado, Azevedo et al.⁴⁵ indicaram os passos na hidretação do titânio como sendo:

Ti- α (hc) + H \rightarrow Ti- β (ccc) a 10 at.%; \sim 3% de expansão volumétrica

Ti- β (ccc) + H \rightarrow TiH- γ (tfc) a 44 at.%; \sim 300% de expansão volumétrica

TiH- γ (tfc) + H \rightarrow TiH_{1,5}- δ (cfc) a 50 at.%; \sim 2% de expansão volumétrica

TiH_{1,5}- δ (cfc) + H \rightarrow TiH₂- ϵ (tfc) a 66 at.%; \sim 5% de expansão volumétrica

hc – hexagonal compacto; ccc – cúbico de corpo centrado; tfc – tetragonal de face centrada;

cfc – cúbico de face centrada;

A formação dos hidretos TiH- γ , TiH_{1,5}- δ e TiH₂- ϵ também é indicada por Eliezer et al.⁴⁶ e teve o diagrama de equilíbrio sob condições de pressão de 1 bar proposto por Fukai⁴⁷ apresentado na Figura 9.

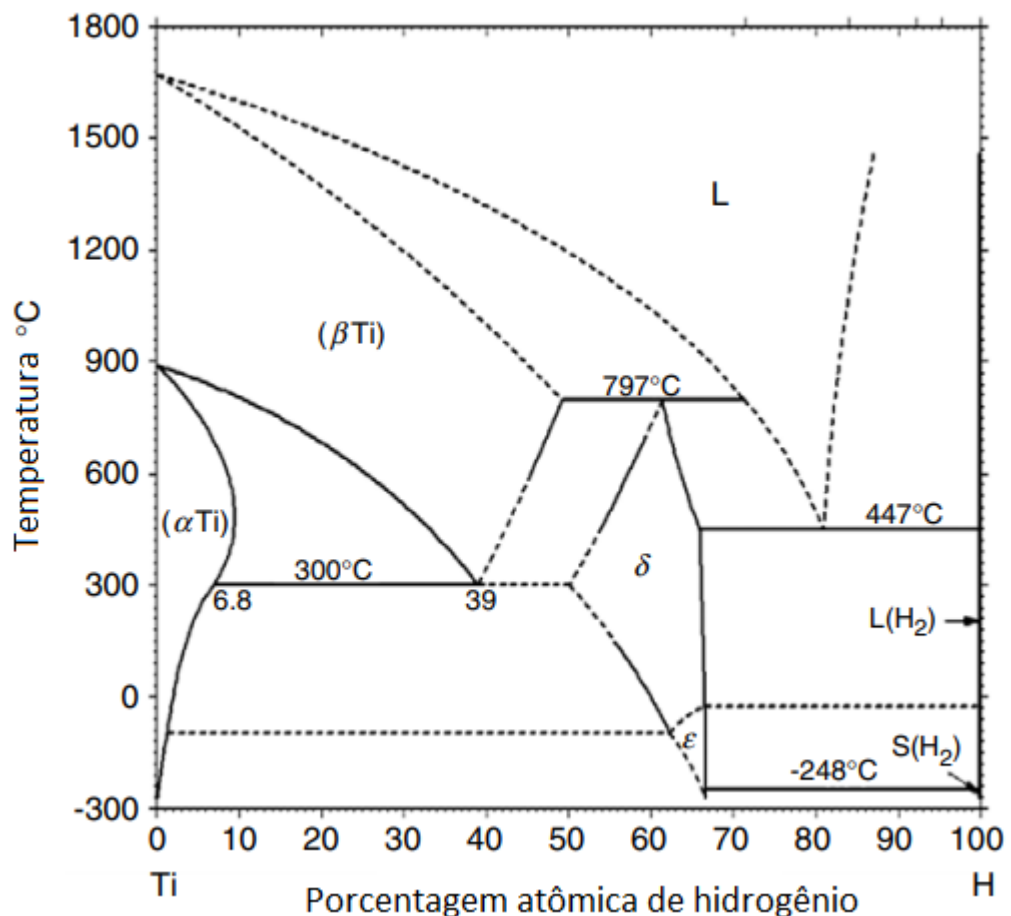


Figura 9 - Diagrama de equilíbrio entre titânio e hidrogênio à pressão ambiente⁴⁷.

Um dos grandes problemas na utilização de pó HDH em manufatura aditiva, além da morfologia irregular e conseqüente baixa escoabilidade, é o fato do processo usualmente

resultar em teores de oxigênio mais elevados, de acordo com Falcão et al.⁴⁸. Isto se deve ao fato de o Ti ser de alta reatividade com o oxigênio e ao fato de estar na forma de pó e, portanto, com alta superfície de exposição. Uma das possibilidades de se minimizar este problema seria utilizar um pó com faixa granulométrica maior. De acordo com McCracken⁴⁹, quanto maior for o tamanho de partícula destes pós, maior será o teor de oxigênio e nitrogênio. O processo de MA com Fusão por Feixe de Elétrons (FFE) utiliza uma faixa granulométrica de 44 a 105 μ m de acordo com Narra et al.⁴⁰. Eles utilizaram um pó HDH nesta faixa em um equipamento de fusão por feixe de elétrons com bons resultados de densificação para a liga Ti6Al4V. Barbis et al.⁵⁰ apresentaram os gráficos mostrados nas Figuras 10a e 10b onde se nota a influência do tamanho de partículas na contaminação com oxigênio e nitrogênio respectivamente em Ti comercialmente puro (CP), em titânio produzido pelo processo Hunter de esponja e de uma liga de Ti6Al4V.

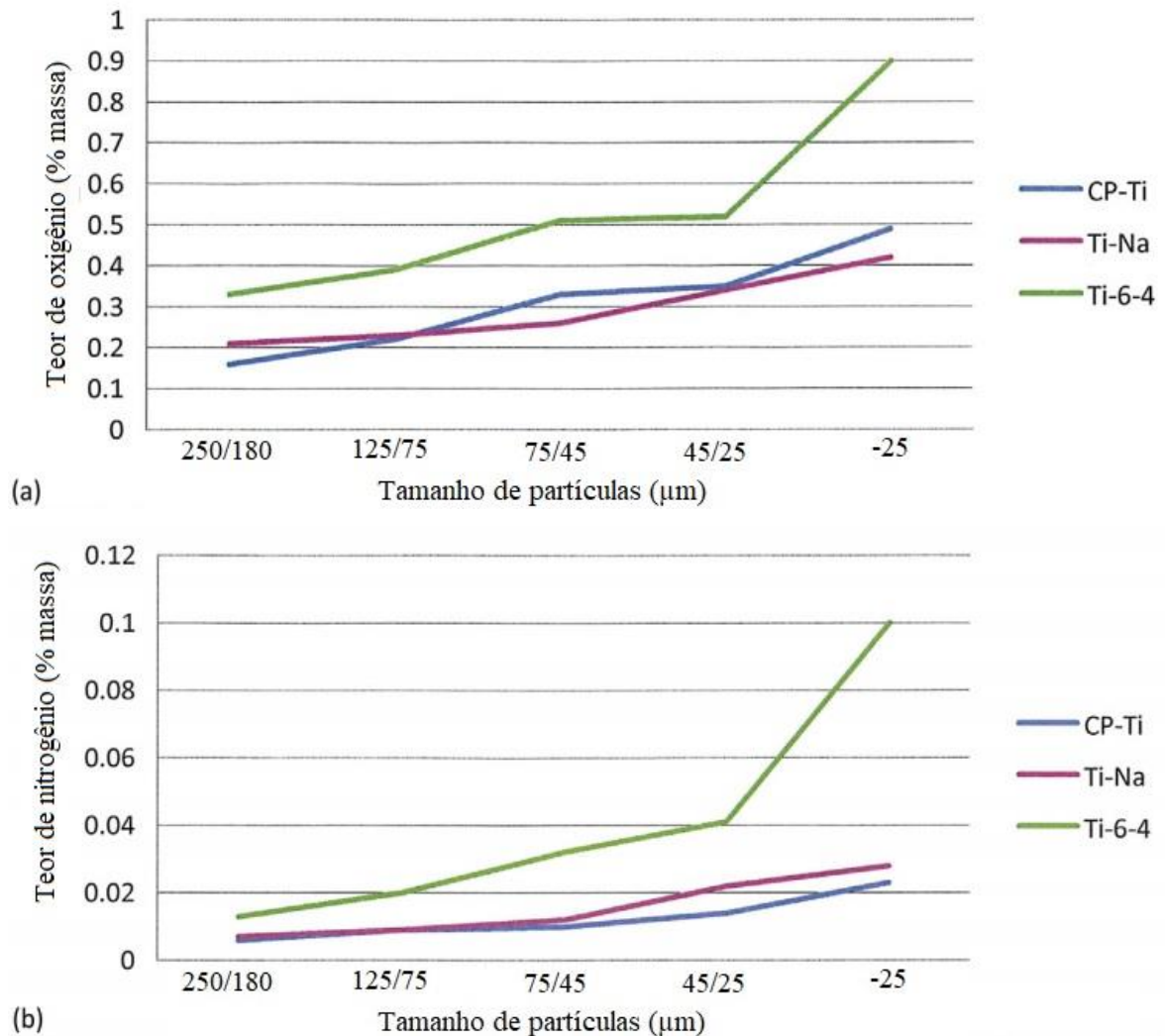


Figura 10 - Influência do tamanho de partículas de pós de Ti ou de liga de Ti6Al4V nos teores de a) oxigênio e b) nitrogênio⁵⁰.

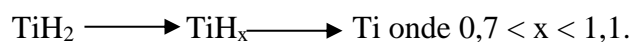
3.2.2. Moagem

Foi utilizado no projeto um sistema de moagem por jatos opostos de leito fluidizado. Strobel et al.⁵¹ explica que no processo de moagem por jatos o material sólido entra no moinho e é acelerado pelo jato de gás expandido que é direcionado em um ponto focal dentro de um leito fluidizado. Com isto ocorre uma colisão entre as partículas que acabam quebrando. Zhang et al.⁵² em seu estudo sobre controle da morfologia com a utilização de moinho por jatos dividiram o processo de moagem em moagem frágil e moagem por fadiga. O tamanho da partícula irá determinar a força de arraste desta partícula pelo jato de gás a alta velocidade dentro do sistema. Quanto maior a velocidade, maior a energia cinética e mais fácil acontecerá a quebra frágil. Outro mecanismo que acontece durante a operação é o atrito entre

as partículas. Portanto, partículas menos frágeis e que permaneçam mais tempo dentro do copo de moagem irão sofrer maior atrito entre estas e resultar numa remoção de arestas proporcionando um formato mais arredondado. As principais variáveis do processo de moagem por jatos são o número e o diâmetro dos bicos de injeção de gás, a pressão/velocidade do gás de arraste, a velocidade de alimentação do material a ser moído, as propriedades das partículas (resistência, tamanho etc.) a serem moídas e o tempo de permanência no moinho. Um fator que influencia o tempo de moagem é a velocidade de saída do material moído. A saída do material é controlada por um disco classificador controlado pela velocidade de rotação. Quanto maior a rotação, mais fino sai o material do moinho. Ainda, de acordo com Zhang et al.⁵², a chave para se controlar o formato final das partículas após a moagem é um controle das possibilidades de ocorrer as colisões, a intensidade destas colisões, o tempo que as partículas permanecem dentro do moinho e como ocorrem estes choques entre partículas. Podemos incluir nestes itens as características das partículas, principalmente sua resistência a quebra e o seu tamanho inicial para a alimentação do moinho.

3.2.3. Dehidratação

O processo de dehidratação é a remoção do hidrogênio da estrutura cristalina do hidreto. De acordo com Park et al.⁵³ o hidrogênio encontra-se dissolvido na forma de hidrogênio atômico e é liberado quando ocorre a transformação de fase na reação de TiH_2 para Ti no processo de dehidratação. Nesta reação, o hidrogênio atômico difunde até a superfície e lá forma a molécula H_2 na forma de gás. Um dos contaminantes que deve ser controlado é o oxigênio devido à sua influência nas propriedades mecânicas da liga. Em um estudo termodinâmico da reação de dehidratação e da redução do teor de oxigênio do hidreto, Wu et al.⁵⁴ identificaram duas possíveis reações de redução. A redução com a utilização do elemento hidrogênio e a reação com a molécula H_2 . Termodinamicamente, a reação com a molécula não é possível, mas a reação com o hidrogênio atômico sim. Portanto, de acordo com Park et al.⁵³ e Wu et al.⁵⁴, existe a possibilidade de se ocorrer uma diminuição do teor de oxigênio durante a dehidratação. A reação da dehidratação, segundo Bhosle et al.⁵⁵, também ocorre em etapas assim como a hidratação, seguindo a sequência:



O valor de x, assim como a cinética da reação de dehidratação depende tanto do tamanho da partícula quanto da temperatura durante o processo.

3.3. Processo de Fusão Seletiva a Laser - FSL

Este processo consiste inicialmente na geração de um desenho 3D da peça a ser impressa. O desenho pode ser desenvolvido através de softwares de projeto como AutoCAD, Solidworks, Catia e outros. Outra possibilidade, de acordo com Amotim et al.⁵⁶ é de se promover um exame laboratorial como ressonância magnética ou tomografia computadorizada para a geração do desenho 3D. Este desenho é então tratado com softwares específicos para transformar o arquivo para formato como o mais utilizado STL (*Standard Triangle Language*) que é uma malha de triângulos formando o volume do objeto. O arquivo STL é então tratado por outro software para o fatiamento em camadas que serão impressas uma a uma para a produção das peças. Em seguida, a peça é produzida camada por camada, utilizando-se o pó da liga metálica que é fundida através de uma fonte de laser de acordo com o desenho de cada camada da peça, ocorrendo junção da camada que está sendo produzida com as camadas inferiores devido ao fato de a fusão ocorrer não somente na camada de pó como também nas camadas inferiores, conforme mostrado na Figura 11. A fusão seletiva a laser é, portanto, dividida pelas seguintes etapas:

1. O pó é espalhado sobre uma placa através de uma lâmina ou rolete;
2. A fonte de laser realiza um scanner utilizando o desenho gerado pelo fatiamento de uma única camada, fundindo as partículas de pó juntando as mesmas e uma ou mais camadas abaixo, permitindo assim a junção entre camadas;
3. O sistema de espalhamento de pó aplica outra camada de pó;
4. Retorna a fonte de laser para fusão da camada subsequente e assim repetitivamente.

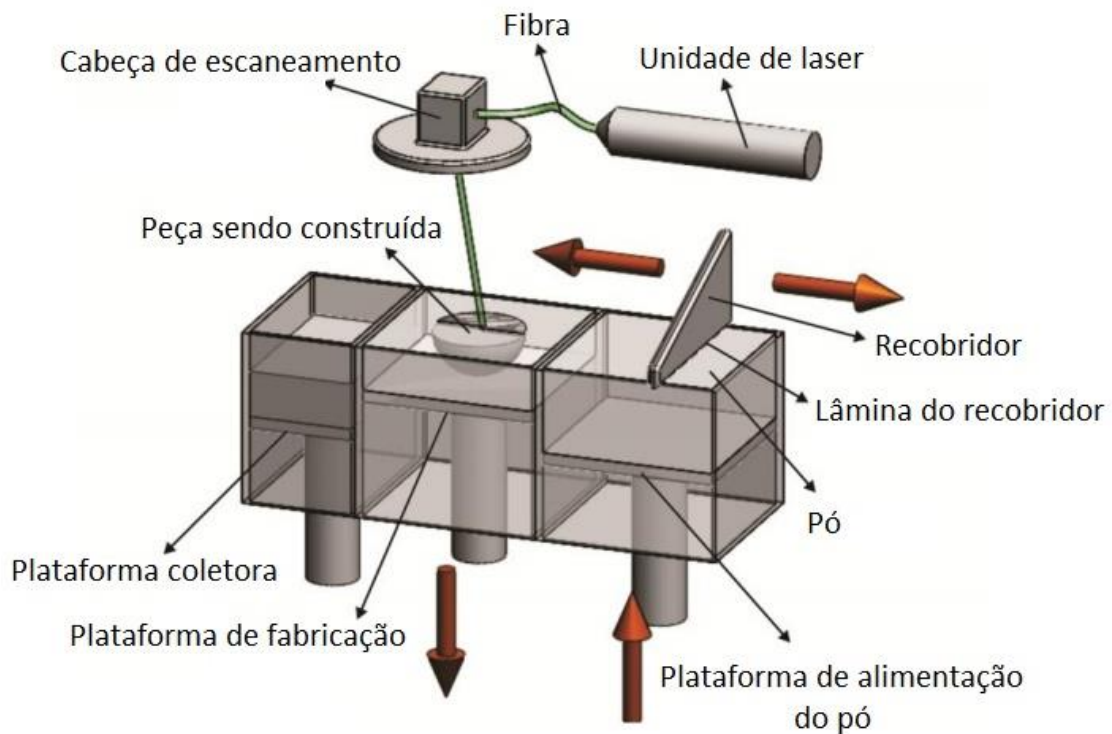


Figura 11 - Fusão Seletiva a Laser⁵⁷.

Para esta técnica, existe uma especificação do pó a ser utilizado que necessita de formato esférico com boa escoabilidade quando este é disposto na câmara de fusão e uma distribuição de tamanho de partícula, tipicamente entre 15 e 45 μ m. Além disto, como a fusão é localizada em pequenos volumes durante o processo, além do fato de que o tempo que o material permanece fundido ser muito pequeno, não é usual a utilização da mistura dos pós de cada metal, sendo mais interessante a utilização do pó da liga já formada. A utilização da mistura de pós elementares poderia resultar em heterogeneidade na distribuição destes elementos nas camadas.

No processo de FSL, são diversos os parâmetros que são controlados pelo equipamento e estes parâmetros têm que ser desenvolvidos para cada tipo de material. Os principais parâmetros são:

- Potência do Laser: está relacionada à quantidade de energia que será aplicada no pó e, com isto, conseguir a fusão do material. É um dos parâmetros que determina a densidade de energia que será aplicada. Tem influência direta na fusão do material.
- Velocidade de varredura do laser: também relacionada à densidade de energia que será aplicada ao pó, pois quanto menor a velocidade, mais tempo o laser ficará sobre

aquela área e, com isto, aumentará a densidade de energia. Também com influência direta na fusão do material.

- Sobreposição do feixe: é o quanto uma passagem do feixe do laser irá se sobrepor à passagem do feixe logo ao lado. A Figura 12 representa a sobreposição assim como direção e espessura das camadas.
- Espessura da camada: definida pela movimentação da cama de pó para baixo e com a influência na interação com a camada subsequente e na quantidade de pó que deverá ser fundido. Como neste caso existe uma diferença de densidade aparente entre os pós AP e HDH, a contração durante a fusão também será diferente e foi estudada sua influência.
- Estratégia da varredura: é o caminho que o laser irá seguir em cada camada para preenchimento do desenho bidimensional naquela camada.

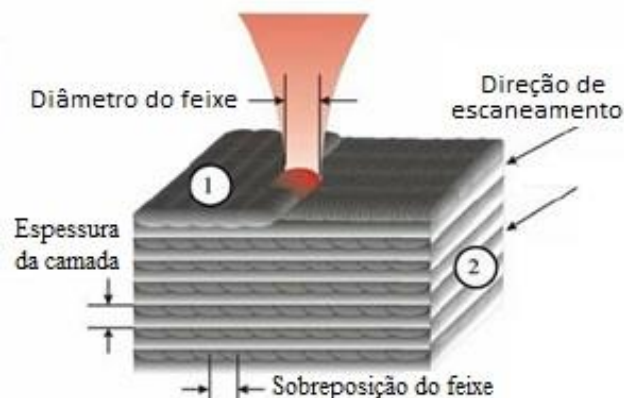


Figura 12 - Esquema de aplicação do laser em FSL⁵⁸.

Para definição dos parâmetros descritos acima, é realizado um Planejamento de Experimentos PE com variação nos valores de potência e velocidade de escaneamento e a análise dos resultados obtidos, principalmente nos resultados de porosidade e densidade a fim de determinar os melhores parâmetros. No PE se utiliza a combinação dos principais parâmetros (potência e velocidade de varredura do laser) e são impressos diversos corpos de prova. Após isto os corpos de prova são analisados e os resultados indicam os melhores parâmetros.

4 MATERIAIS

Para a fabricação da liga foram utilizados os seguintes materiais:

- Titânio grau 1 fornecido pela Acnis do Brasil que importou da Acnis France com a especificação de acordo com a norma ASTM F-67⁵⁹ com teores máximos de N de 300 ppm, C de 800 ppm, H de 150 ppm, Fe de 2.000 ppm e O de 1.800 ppm. Grau de pureza 99,475% mínimo. Ver Figura 13a.
- Nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM de grau comercial refinado com especificação de teores máximos de Ta de 2.000 ppm, Fe de 50 ppm, C de 50 ppm, O de 250 ppm, N de 100 ppm e S de 10ppm. Grau de pureza 99,8% mínimo. Ver Figura 13b.
- Zircônio importado da Zircomet no Reino Unido com especificação de pureza maior que 99,9% e teores máximos de Hf de 300 ppm e das demais impurezas de 100 ppm. Ver Figura 13c.

No processo de hidretação foi utilizado gás hidrogênio ultrapuro grau 5 com teores máximos de O₂ de 1 ppm, N₂ de 5 ppm, H₂O de 2 ppm, CO₂ de 1 ppm e CO de 1 ppm e argônio ultra puro de grau 5 com teores máximos de O₂ de 1 ppm, N₂ de 3 ppm, H₂O de 2 ppm, CO₂ de 1 ppm e CO de 1 ppm.

Como material de referência, foi adquirido um lote de pó produzido pelo processo de atomização a plasma da empresa *Advanced Powders and Coatings Inc - AP&C* do grupo GE *Additive* localizada no Canadá. Este pó foi caracterizado de modo semelhante ao pó HDH e os resultados se encontram expostos no item 6.6 deste trabalho.

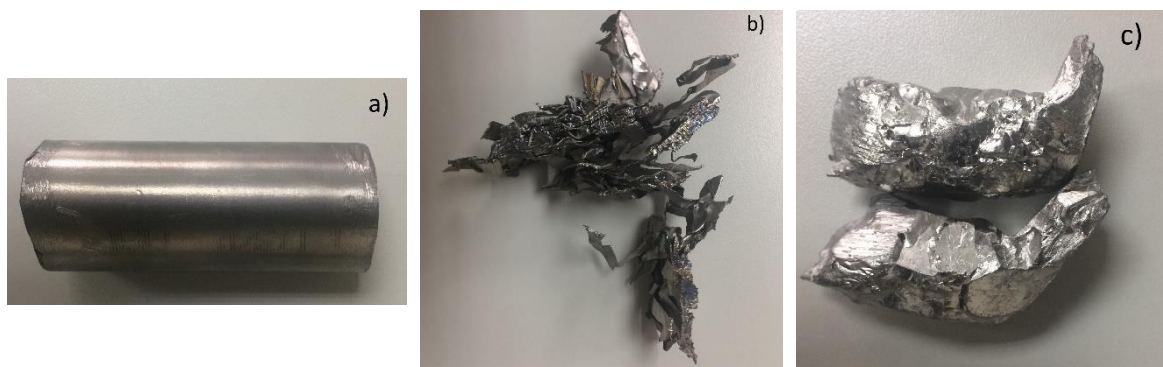


Figura 13 - Material utilizado para a formação da liga. a) Ti, b) Nb e c) Zr.

5 MÉTODOS

O processamento foi dividido no desenvolvimento da formação da liga Ti13Nb13Zr, na transformação da liga em pó pelo processo HDH e no processo de fusão seletiva a laser com as respectivas subatividades descritas no fluxograma da figura 14 abaixo.

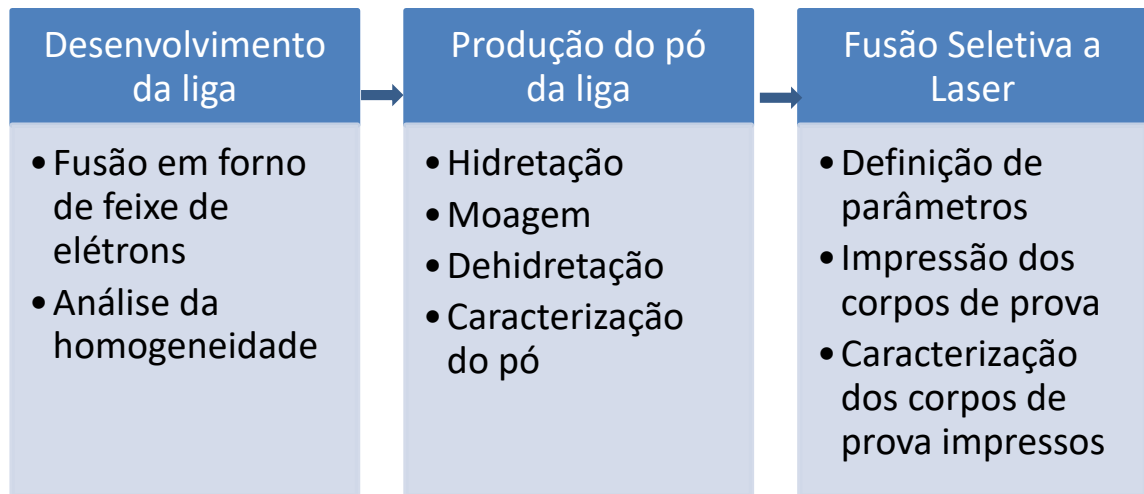


Figura 14 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.

5.1. Desenvolvimento da liga

Os três materiais (Ti, Nb e Zr) foram fundidos em forno de feixe de elétrons de marca/modelo EBMF, Lew® EMO 80 sob atmosfera de alto vácuo (10^{-4} a 10^{-5} mbar). Na montagem da carga o Ti, por ser em maior volume, ficou na parte em contato com o cadinho de cobre, tendo por cima os pedaços de Zr e cavacos de Nb, conforme mostrado na Figura 15. A Figura 16 mostra o cadinho refrigerado a água do forno de feixe de elétrons onde a carga foi posicionada. O processo de fusão consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre a carga, processo este sem a presença de controle de temperatura. Apenas visualmente se observa o feixe incidindo na carga e o sistema de controle do forno abre ou fecha o campo de atuação deste feixe. Quanto mais fechado é o feixe, maior a incidência de calor. Com a fusão de todos os elementos da carga, o feixe foi mantido sobre a carga líquida por mais 2 minutos e então foi desligado para início da solidificação da peça. Efetuando apenas uma fusão se gera um material com distribuição heterogênea dos elementos. Para que esta fique homogênea, foram testadas quantas vezes seria necessário refundir o botão formado. Conforme mostrado na Tabela 3, as diferenças de ponto de fusão e de pressão de vapor dos

elementos formadores da liga indicam que, quando o material atingir a temperatura de fusão do nióbio, aliado ao fato do forno operar sob condições de alto vácuo, haverá uma evaporação principalmente do titânio. Este fato foi considerado e foi testada a quantidade de metal excedente para compensação desta evaporação. A análise de homogeneidade da liga foi realizada em microscópio eletrônico de varredura com EDS de modelo JEOL, JSM-6300.

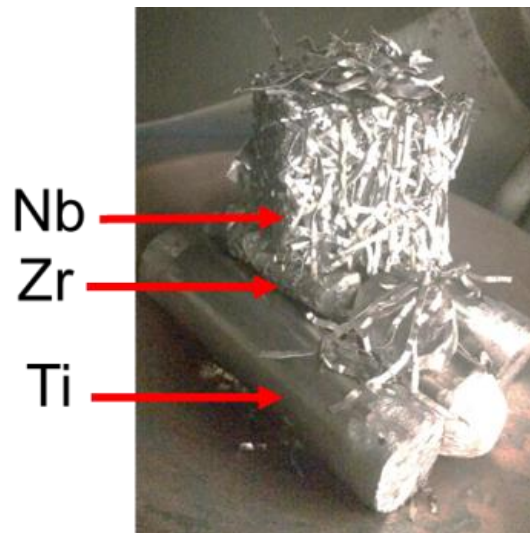


Figura 15- Montagem da carga no forno de feixe de elétrons.

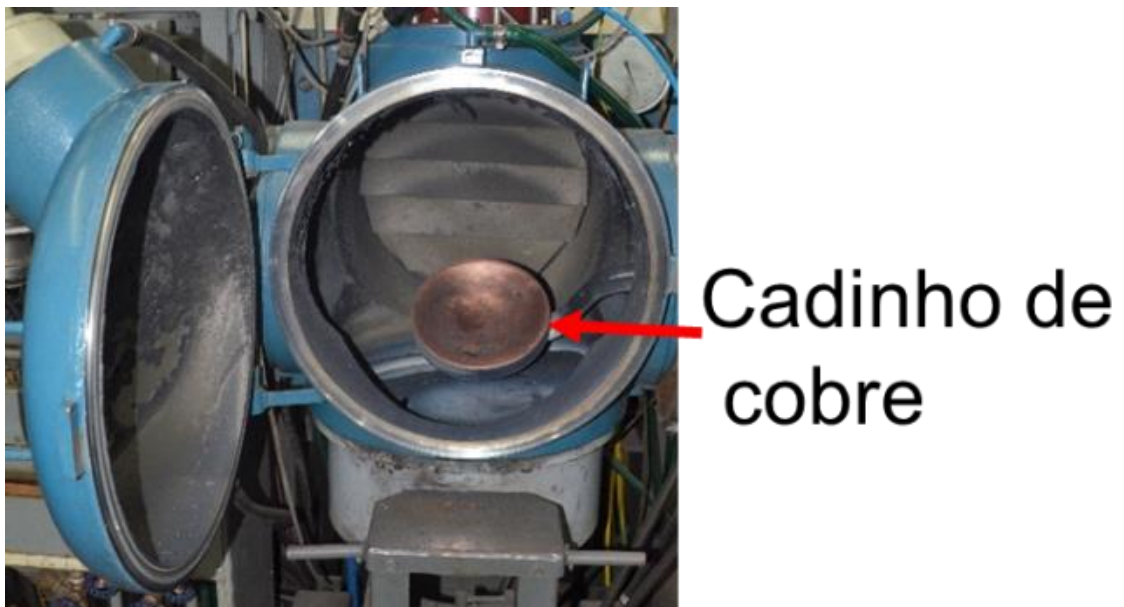


Figura 16 - Cadinho de cobre refrigerado a água onde a carga é posicionada.

Tabela 3 - Ponto de fusão e pressão de vapor dos elementos da liga

Metal	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor
Ti	1.668	0,49 Pa a 1.933 K ⁶⁰
Zr	1.855	1 Pa a 2.639 K ⁶¹
Nb	2.477	1 Pa a 2.942 K ⁶²

Os corpos de prova para análise em MEV foram retirados do botão, que é formado quando solidificado no cadinho refrigerado a água, mostrado na Figura 17. As amostras para análise foram removidas da borda deste botão, da metade do raio e do centro, de acordo com o ilustrado na Figura 18. As análises foram realizadas na parte superior e inferior das amostras.



Figura 17 - Botão formado no forno de feixe de elétrons solidificado no cadinho de cobre refrigerado a água. Vistas superior e inferior.

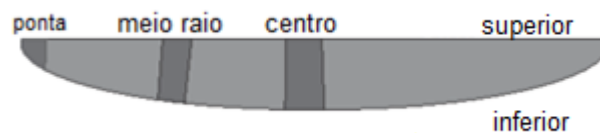


Figura 18 - Ilustração do botão produzido no forno de feixe de elétrons com a localização dos corpos de prova retirados para análise em MEV.

5.2. Produção do pó da liga - Hidretação

Bozic et al.⁴² indicaram que o intervalo de temperaturas de hidretação de ligas de titânio pode variar de 500 a 1.000 °C. O botão fundido foi introduzido em um bote num forno tubular da marca Fortelab com um sistema de controle de vazão de argônio e de controle de vazão e pressão de hidrogênio mostrados nas Figuras 19 e 20. Para a prevenção da oxidação do material, foi adotado um procedimento de purga do forno com acionamento do sistema de vácuo até um nível de 10^{-3} mbar na retorta e posterior preenchimento com argônio até atingir a pressão de $1,2 \times 10^3$ mbar, repetindo-se este procedimento por três vezes. O nível de oxigênio dentro do forno foi medido através de um analisador de traços de oxigênio marca Alpha Omega modelo série 300, antes de iniciar a hidretação, também indicado na Figura 19. A hidretação só foi iniciada após nível de oxigênio atingir valores inferiores a 10 ppm. Foi montado também um sistema de coleta de dados com a finalidade de simular uma *Differential Thermal Analysis* DTA (Análise Térmica Diferencial) no forno de hidretação para determinação da temperatura necessária para o processo. Para tanto, no bote do forno foi instalado um suporte para um pequeno pedaço da liga e logo em cima um termopar. Para este teste foi utilizado um pedaço com apenas 25g da liga. O bote foi posicionado na zona quente do forno e este foi aquecido até 700 °C sob vácuo de bomba mecânica no nível de 10^{-3} mbar. Após estabilização, o forno foi preenchido com hidrogênio até a pressão de $1,6 \times 10^3$ mbar e mantido assim até o fim do processo através de um sistema de controle de pressão que injetava hidrogênio para manutenção desta pressão, repondo o hidrogênio consumido na hidretação. Este protocolo foi desenvolvido durante o trabalho do doutorado. O sistema, além de manter a pressão de hidrogênio, mede seu consumo quando entra no forno e indica o total de hidrogênio injetado em gramas. Quando a pressão foi atingida, o aquecimento foi desligado e o sistema coletou a tensão em milivoltagem no termopar e a entrada de hidrogênio. Com o resultado deste teste foi possível determinar temperatura de maior cinética de absorção de hidrogênio.

Para a produção da quantidade necessária para o teste de impressão 3D foi necessário definir a quantidade de material no forno que não resultasse em vazão de hidrogênio superior a 20 L/min que é o limite do medidor de vazão do sistema. Com isto foram realizadas 12 bateladas de hidretação para a produção de 22 kg de pó da liga Ti13Nb13Zr.

O limite teórico máximo esperado para o teor de hidrogênio nesta liga é de 3,56% em massa para a formação de TiH_2 . O teor de hidrogênio na liga foi determinado por gravimetria

(diferença de massa após o processo), sendo a diferença de massa atribuída integralmente à absorção de hidrogênio. A equação utilizada foi a seguinte:

$$\text{Teor H} = \left(\frac{\text{massa}_{\text{final}} - \text{massa}_{\text{inicial}}}{\text{massa}_{\text{final}}} \right) 100\% \quad (1)$$

Os teores de oxigênio e nitrogênio do hidreto formado foram analisados por fusão em atmosfera de gás inerte (analisador LECO® modelo ONH-836). A análise de teor de hidrogênio não foi possível por este método devido ao teor elevado dele. O material produzido também foi caracterizado por difração de raios X (DRX, Panalytical® modelo Empyrean), com radiação Cu-K α e detector PIXcel-3D. O material hidretado foi quebrado manualmente com facilidade utilizando-se um recipiente de nióbio e uma barra de titânio e peneirado em tela de abertura de 2 mm para alimentação do sistema de moagem. A quebra do material foi realizada dentro de uma câmara anaeróbica da marca Labconco para prevenção de oxidação do material.



Figura 19 - Forno tubular Fortelab HDH.



Figura 20 - Sistema de controle de pressão e vazão de gases Bronkhorst.

5.3. Produção do pó da liga - Moagem

Para a moagem foi utilizado um moinho de jatos (Hosokawa Alpine® modelo AFG100/ATP50), mostrado na Figura 21, utilizando a montagem AFG que realiza a moagem. O moinho é alimentado com gás nitrogênio proveniente de sistema de nitrogênio líquido. O sistema de moagem conta com controle de pressão de nitrogênio na moagem e velocidade de alimentação da moagem assim como um disco seletor com velocidade controlada que permite o ajuste do tamanho de partícula na saída do corpo de moagem.

A Figura 22⁶³ ilustra o funcionamento do processo de moagem por jatos. Observa-se a entrada do pó indicada por uma seta e o pó sendo atingido por 3 jatos de nitrogênio a uma velocidade supersônica que faz com que as partículas se choquem entre si e quebrem. Esta é a principal característica deste tipo de equipamento de moagem. Este processo é identificado como uma moagem autógena onde não ocorre a contaminação do material sendo moído. Em outros sistemas de moagem, como moinho de bolas, o material acaba sendo contaminado pelo desgaste do ferramental de moagem. Como o material a ser moído será utilizado como biomaterial, o sistema de moagem por jatos se mostra mais apropriado. O princípio do moinho de jatos é baseado nas forças centrífuga e de arraste do pó. Quanto menor a partícula, mais fácil ela é arrastada para cima até atingir o disco classificador. Portanto, durante os choques entre partículas, com a consequente quebra devido a este

choque, as partículas vão diminuindo de tamanho até que o gás consiga arrastá-las até este disco classificador. O classificador tem sua rotação controlada e é ajustado para somente permitir a saída de pó que já atingiu um tamanho menor que $45\mu\text{m}$. A Figura 23 ilustra o princípio de funcionamento do disco classificador proposto por Gary Liu⁶⁴ que explica que quando o material entra no disco, o pó fino sai pelo centro do disco e as partículas maiores são lançadas de volta ao moinho pela força centrífuga. O processo de classificação consiste, portanto, no controle da velocidade de rotação deste disco que, quanto maior, maior é a dificuldade do pó que o atinge de passar por ele. Assim sendo, quanto maior a rotação, mais fino sairá o pó e vice-versa.



Figura 21 - Moinho de jatos Hosokawa modelo AFG100/ATP50.

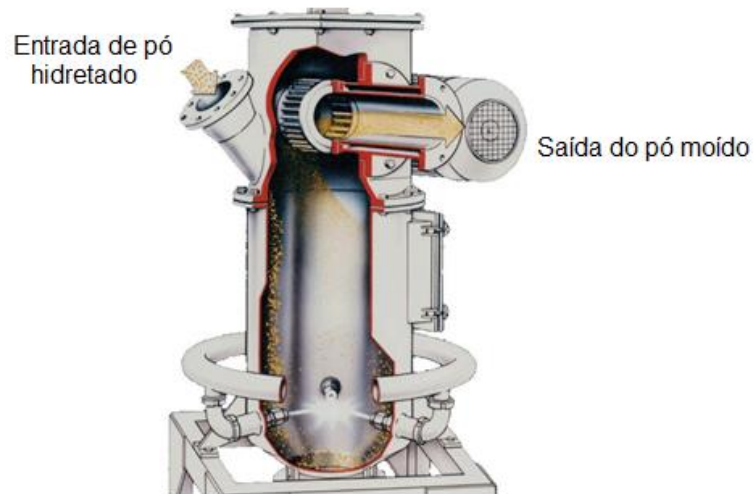


Figura 22 - Esquema do sistema de moagem por jatos AFG100⁶³.

Foram então realizados testes para a determinação dos parâmetros de moagem para a produção de pó com tamanho de partículas inferior a $45\mu\text{m}$. Este pó foi analisado quanto à distribuição de tamanho de partículas no aparelho Particle Insight com procedimento a ser descrito no item 5.6.2 para verificação do atendimento da especificação deste tamanho de partícula.

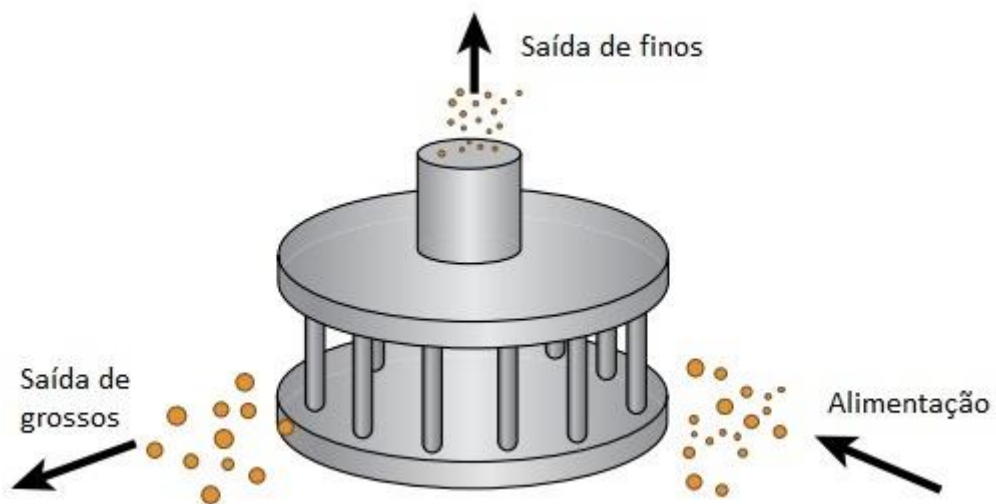


Figura 23 – Esquema do funcionamento do disco classificador⁶⁴

É importante ressaltar que o pó que se acumula no tambor de material moído é pirofórico no estado após moagem. Para não ocorrer a queima do material e diminuição do risco de

explosão, foi introduzido ar sintético com diluição com nitrogênio em todo o sistema antes da remoção do tambor, iniciando com teor baixo de ar e sendo elevado aos poucos, controlando esta mistura no analisador de oxigênio instalado na saída do equipamento. A moagem ocorreu com teor de oxigênio durante a moagem abaixo de 0,5% e este teor, para a retirada do tambor foi elevada até 15% antes da abertura atingindo-se assim uma passivação do material.

5.4. Produção do pó da liga – Dehidretação

Após moagem, o material retornou ao forno Fortelab que também conta com um sistema de alto vácuo Edwards modelo RV8/DIFFSTAK100/300 composto de uma bomba de vácuo de duplo estágio e uma bomba difusora. O sistema é capaz de obter um vácuo final de 10^{-5} mbar. Foram realizados testes de *Differential Thermal Analysis* DTA (Análise Térmica Diferencial) para determinação de temperatura de maior cinética de dehidretação em um equipamento da marca Netzsch com intuito final de se obter teores de hidrogênio no pó inferiores a 150 ppm. Após a definição da temperatura de dehidretação. Foi introduzida no forno uma quantidade de 2 kg do pó moído para a dehidretação. Foi desenvolvido o ciclo térmico de dehidretação e o pó permaneceu no forno na temperatura de dehidretação até que o vácuo dentro do forno atingisse nível inferior a 10^{-4} mbar, prosseguindo com o resfriamento.

Após a dehidretação foram analisados os teores de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio pelo processo de fusão em aparelho LECO. Para que a dehidretação seja considerada aprovada, o teor final de hidrogênio deve ser inferior a 120 ppm.

5.5. Produção do pó da liga – Remoção dos finos

Após a dehidretação, o pó apresenta ainda uma quantidade de partículas menores que $10\ \mu\text{m}$ que deve ser removida para atender as especificações do processo SLM. A remoção dos finos foi realizada no mesmo equipamento utilizado para moagem, porém com a troca do corpo moedor AFG pelo módulo classificador ATP. É um sistema de seleção por ciclone onde o pó fino é arrastado pelo gás nitrogênio e o pó maior que $10\ \mu\text{m}$ é separado no recipiente de coleta logo abaixo do sistema. O módulo ATP é apresentado na Figura 24, indicando entrada do pó a ser classificado, a saída dos finos e do pó de interesse. O pó mais grosso não é arrastado pelo nitrogênio e desce até um recipiente coletor localizado abaixo

do módulo ATP. Do mesmo modo que após a moagem, procedeu-se à passivação do pó antes da remoção do tambor com o pó sem finos.

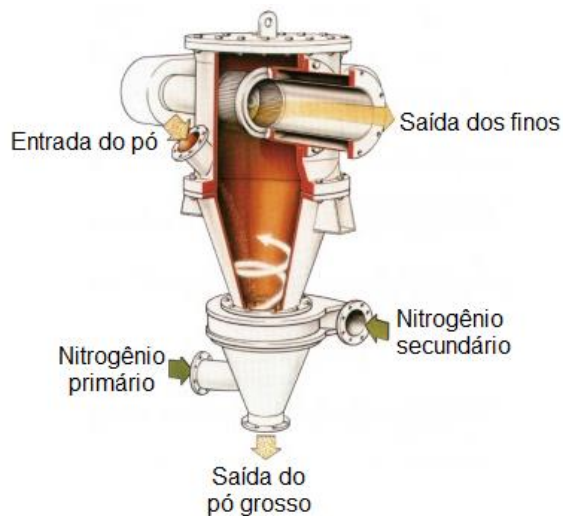


Figura 24 – Esquema da montagem do sistema de ciclone ATP5⁶⁵.

Após a remoção dos finos, o pó foi caracterizado novamente no analisador de forma e tamanho de partículas Particle Insight, em MEV e no analisador de teores de H, N e O.

5.6. Caracterização dos pós a serem utilizados na FSL

Foram produzidos aproximadamente 22 kg de pó HDH para envio ao Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e Processamento a Laser. Este pó, após homogeneização em misturador tipo V, juntamente com o pó AP para comparação, passou pelas seguintes análises:

5.6.1. Teores de HNO

Os teores de H, N e de O foram obtidos por fusão em atmosfera de gás inerte (LECO® modelo ONH-836). O processo de análise ocorre com a fusão da amostra em cadinho de grafite utilizando gás de arraste, geralmente hélio. Durante o processo de análise, são formados H₂O, CO, CO₂ e estes são detectados, juntamente com nitrogênio, e resultam nas análises dos elementos H, N e O.

5.6.2. Distribuição de tamanho e formato de partículas

O pó produzido foi analisado em um analisador de tamanho e formato de partículas de marca Micromeritics modelo Particle Insight mostrado na Figura 25, com análise dinâmica de imagens para caracterização da distribuição de tamanho de partículas. Esta análise foi realizada de acordo com a norma BS ISO 13322-2:2006⁶⁶. Este sistema é formado por uma bomba circulatória que circula o pó em meio líquido, passando por uma janela de quartzo que tem as imagens adquiridas por uma câmera de vídeo de alta resolução. O aparelho possuiu um software que mede os tamanhos das partículas e as quantifica, transformando estes valores no gráfico de distribuição de tamanhos de partículas. O software permite que se determine a quantidade de partículas que serão contadas e foi utilizado um total de 50.000 partículas na análise. O software do equipamento permite o cálculo das seguintes médias de tamanho de partículas:

$$D_{10} = (\sum n_i d_i) / N \quad (\text{média aritmética}) \quad (2)$$

$$D_{20} = [(\sum n_i d_i^2) / N]^{1/2} \quad (\text{área de superfície média}) \quad (3)$$

$$D_{30} = [(\sum n_i d_i^3) / N]^{1/3} \quad (\text{média de volume}) \quad (4)$$

$$D_{32} = (\sum n_i d_i^3) / (\sum n_i d_i^2) = (D_{30})^3 / (D_{20})^2 \quad (\text{média de Sauter}) \quad (5)$$

$$D_{43} = (\sum n_i d_i^4) / (\sum n_i d_i^3) \quad (\text{média de volume de momento}) \quad (6)$$

Onde $N = \sum n_i$, e sendo n o número de partículas com um determinado diâmetro d medido.

D_{32} , a média de Sauter, é uma média da área de superfície e, portanto, é mais importante em casos em que o controle desta superfície é relevante como em reações químicas e dissolução.

Já D_{43} , que indica a média de volume, mostra o tamanho das partículas que formam a maior parte do volume das amostras.

Outro índice que é muito utilizado em toda a metalurgia do pó e, em especial em manufatura aditiva, é o da porcentagem de material encontrada abaixo de determinadas porcentagens. Foram utilizados neste trabalho os índices D_{10} , D_{50} e D_{90} que são entendidos como a

porcentagem da amostra que se encontra com tamanho até o indicado. Por exemplo, $D_{50} = 40\mu\text{m}$ significa que 50% da amostra é de tamanho de até $40\mu\text{m}$.

Um método de se estudar a escoabilidade de um pó, é através do índice de SPAN, segundo Zegzulka et al.⁶⁷, em seu estudo sobre escoabilidade de pós metálicos. Segundo os autores, o índice de SPAN é relacionado com a largura da curva de distribuição de partículas e valores abaixo de 1,5 indicam boa escoabilidade e acima deste valor o pó apresenta resistência ao fluxo. O método para o cálculo do índice de SPAN é o seguinte:

$$SPAN = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (7)$$



Figura 25 - Analisador de tamanho e formato de partículas de marca Micromeritics modelo Particle Insight⁶⁸.

Além da análise de distribuição de tamanho de partículas, o mesmo equipamento também realiza análise de forma. Foram analisados neste trabalho a circularidade e a razão de Feret. Circularidade é um valor absoluto que quanto mais próximo de 1, mais esférica é a partícula. É calculada de acordo com a fórmula:

$$C = 4 A / \pi D_{CR}^2 \quad (8)$$

Onde C = circularidade

A = área da partícula

D_{CR} = diâmetro da circunferência que rodeia a partícula

A razão de Feret também é um número absoluto que é a divisão entre comprimento e largura da partícula, medidas na horizontal h e na vertical v das partículas, de acordo com o ilustrado na Figura 26.

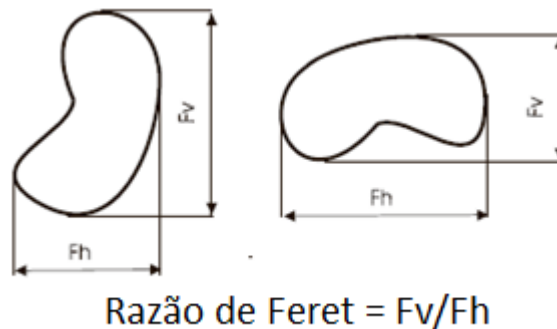


Figura 26 - Ilustração da razão de Feret⁶⁹.

5.6.3. Propriedades reológicas

Somente o conhecimento de distribuição e formato de partículas não é suficiente para se caracterizar um pó metálico para utilização em MA. O comportamento do pó durante a movimentação é um fator de importância nos processos que utilizam este tipo de material. A metalurgia do pó tradicional tem como padrão realizar análises de escoabilidade e de densidade aparente do pó. A análise de escoabilidade foi realizada através de funil Hall de acordo com a norma ASTM B213.20⁷⁰.

As propriedades reológicas dos pós HDH e AP foram avaliadas em um reômetro para pós metálicos mostrado na Figura 27, modelo FT4 da Freeman Technology®, onde se utilizaram os seguintes grupos metodológicos de ensaios: fluxo dinâmico (ensaios de taxa variável de fluxo, estabilidade e consolidação), conjunto de partículas (ensaios de compressibilidade e permeabilidade) e cisalhamento (ensaios de fricção com parede e cisalhamento). O fabricante do equipamento indica que estes grupos metodológicos estão de acordo com a norma ASTM D7891-15⁷¹. Os ensaios foram realizados em porta amostra de 25 mm e com haste de 23,5 mm ilustrada na Figura 27b. Todos os ensaios foram repetidos três vezes e os resultados apresentados correspondem à média dos valores obtidos. Nos ensaios de aeração e permeabilidade foi utilizado nitrogênio como gás passante, com velocidade constante de

2mm/s e um êmbolo aerado ilustrado na Figura 27c. Nos ensaios de cisalhamento e atrito em parede (com disco de $R_a = 0,28 \mu\text{m}$ ilustrado na Figura 27d) foram utilizados 9 kPa de carga inicial.

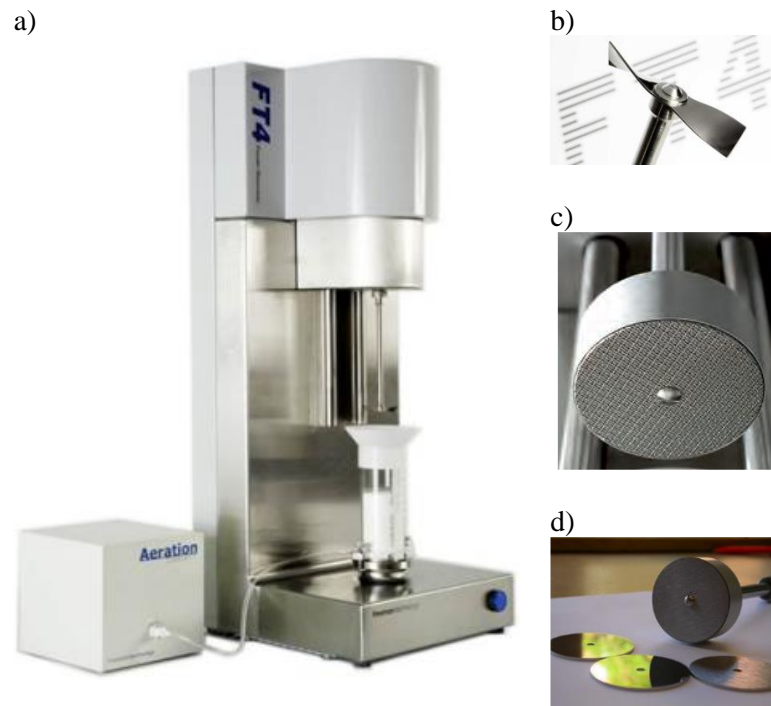


Figura 27 - (a) Reômetro FT4 com montagem para análise de propriedades dinâmicas mostrando o sistema de aeração; (b) hélice para análise de Energia Básica de Superfície, Energia de Aeração e Razão de Aeração; (c) êmbolo perfurado para ensaio de compressibilidade e permeabilidade; (d) êmbolo com rugosidade conhecida para ensaio de Ângulo de Atrito com a Parede⁷².

Com este equipamento, diversas são as características possíveis de serem analisadas, e as escolhidas foram as seguintes:

- Densidade aparente D_{Ap} – resultado indica a massa de um cm^3 de pó. Neste ensaio, sobre um recipiente cilíndrico com volume conhecido, encontra-se um funil. É então despejada uma quantidade de pó que fique acima do nível do cilindro inferior. Então a hélice mostrada na Figura 27b faz uma movimentação com rotação e movimentação vertical para acomodação do pó. Após a saída da hélice, é movimentada a parte superior do copo, restando apenas o cilindro de volume conhecido, conforme mostrado na Figura 28. Então o próprio equipamento mede a massa de material neste cilindro que, dividida pelo volume conhecido, indica a densidade aparente.

- Densidade batida DBat50 – resultado indica a massa de um cm^3 de pó após 50 batidas no recipiente de medição. Neste ensaio, repete-se toda a parte inicial até antes da remoção do funil, o cilindro com o funil é removido do aparelho e batido por 50 vezes na vertical na mesa e retorna ao equipamento para então ser removido o funil e medida a massa no recipiente que, dividido pelo volume indica a densidade batida.



Figura 28 - Recipiente do reômetro com sistema de remoção de pó⁷³.

Com estes dois resultados, são calculados os seguintes índices:

- Razão de Haussner RH calculado de acordo com a fórmula $RH = \frac{DBat50}{DAp}$ (9)
- Índice de Carr IC calculado de acordo com a fórmula $IC = \left(\frac{DBat50 - DAp}{DBat50} \right) 100\%$ (10)

Estes são índices que se relacionam com a escoabilidade do pó e sua interpretação, de acordo com Attia et al.⁷⁴ é a descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Razão de Haussner e Índice de Carr e a interpretação do resultado⁷⁴

Escoabilidade	RH	IC (%)
Excelente/escoamento muito livre	1.00-1.11	≤10
Bom/escoamento livre	1.12-1.18	11-15
Razoável	1.19-1.25	16-20
Passável	1.26-1.34	21-25
Pobre/coeso	1.35-1.45	26-31
Muito pobre/muito coeso	1.46-1.59	32-37
Extremamente pobre/não esco	>1.60	>38

Além destas propriedades, foram também analisadas:

- BFE – *Basic Flowability Energy* (Energia de Fluxo Básica) – propriedade dinâmica que indica a energia necessária para girar uma haste padronizada durante o seu

movimento vertical descendente em um recipiente de volume conhecido e cheio do pó a ser testado.

- AE – *Aerated Energy* (Energia de Aeração) e AR- *Aeration Ratio* (Razão de Aeração) – Testes de propriedades mecânicas de aeração que indicam mudança de comportamento do escoamento com a introdução de um fluxo de ar na amostra de pó. Identifica como um pó irá se comportar durante mistura, transporte pneumático e fluidização, ou seja, uma indicação da coesão entre as partículas.
- Compressibilidade – propriedade de sólido que indica o quanto varia a densidade do compactado em função da força aplicada.
- Permeabilidade – É uma propriedade de massa que é a medida de quão fácil um gás consegue fluir por um corpo de prova que sofreu compressão. É uma propriedade que também é afetada pelo tamanho e formato das partículas e a coesividade entre elas.
- WAF – *Wall Angle Friction* (Ângulo de Atrito com a Parede) – é uma propriedade de cisalhamento da parede importante para entender com que facilidade um pó consolidado, anteriormente em repouso, começará a fluir em relação ao material da parede de seu recipiente.

Para estas análises, o processo consiste em envazar o pó em um recipiente de volume controlado e condicioná-lo utilizando-se a hélice mostrada na Figura 27b fazendo-a entrar e sair no recipiente com pó por um número determinado de vezes girando nos sentidos horário e anti-horário. Para os testes de aeração e compressibilidade se utiliza o êmbolo perfurado mostrado na Figura 27c por onde o ar passa. As medidas de compressibilidade são realizadas sem a passagem de ar e as medidas de BFE, AE e AR são realizadas com o sistema de aeração mostrado na Figura 27a. Já o teste de WFA utiliza o êmbolo mostrado na Figura 27d que possui uma rugosidade conhecida e que irá girar sobre o pó e será medido o torque para girá-lo.

5.6.4. Refletividade ao laser

A análise de refletividade foi realizada em um espectrofotômetro Cary 5.000 do Centro de Laser e Aplicações do IPEN que possui um sistema de duplo feixe com atuação entre 190 e 3.300 nm com sensibilidade de absorbância de até 8 unidades, mostrado na Figura 29. As

amostras de pós foram inseridas em um saco plástico transparente que foi presa no suporte de amostras. Foi utilizada uma esfera integradora para medição de transmitância e refletância difusa. Com o uso desta esfera, a influência do formato da partícula na refletividade fica reduzida por poder captar o raio refletido em várias direções. Para fins de calibração, foi utilizado o mesmo saco plástico transparente cobrindo os padrões a fim de eliminar sua influência. A faixa de medição da refletividade foi de 352 a 1.200 nm e foi utilizado um passo entre comprimentos de onda de 2 nm.



Figura 29 - Espectrofotômetro Cary 5.000.

5.7. Fusão Seletiva a Laser

Conforme mencionado anteriormente, foi utilizado como referência um pó desta mesma liga $Ti_{13}Nb_{13}Zr$, produzido sob encomenda para o projeto, pelo processo de atomização a plasma adquirido da AP&C. Os testes foram realizados em uma máquina Concept Laser modelo M2 Cusing mostrada na Figura 30 do Instituto SENAI de Inovação em Sistemas de Manufatura e Processamento a Laser de Joinville, que teve seus serviços contratados para a execução desta parte do projeto. Como este é um material novo e, portanto, não desenvolvido pelo fabricante da máquina, teve que ter todos os parâmetros de operação desenvolvidos.

Foram utilizados os parâmetros desenvolvidos para a liga Ti6Al4V como base inicial fornecidos pelo fabricante da máquina. Estes foram o de rebaixamento da cama de pó, diâmetro do feixe de laser (fixo na máquina) e distância entre feixes. Foram então variadas potência do laser, velocidade de escaneamento do laser e estratégia de varredura (caminho que realiza o laser durante o processo de fusão). Esta máquina tem um envelope de construção de 250x250x350mm.



Figura 30 - Máquina SLM marca Concept Laser modelo M2 Cusing do ISI Laser⁷⁵.

Os corpos de prova, cubos de 10mm de aresta, foram construídos camada a camada seguindo um determinado desenho CAD, sob atmosfera de argônio com teor de oxigênio inferior a 1.000 ppm dentro da câmara em todos os testes realizados. O laser desse equipamento é do tipo fibra dopada com Itérbio, com fator de qualidade de ~ 1 , potência máxima de 400 W, comprimento de onda de 1070 nm e diâmetro do feixe na posição focal de 150 μm . O equipamento permite controlar potência (P), velocidade de escaneamento (V_e) do feixe de laser, distância entre linhas de varredura (D_v), estratégia de varredura, deslocamento vertical da plataforma (h) e distância ao foco (DF). Os parâmetros D_v e DF foram mantidos constantes em todos os testes, com valores de 0,105 e 0 mm, respectivamente.

Para avaliar os parâmetros ideais de processamento da liga Ti13Nb13Zr dos pós HDH e AP foram montados diferentes Planejamento de Experimentos (PE) divididos em três rodadas de ensaios, que foram classificados de acordo com o mostrado na figura 31:

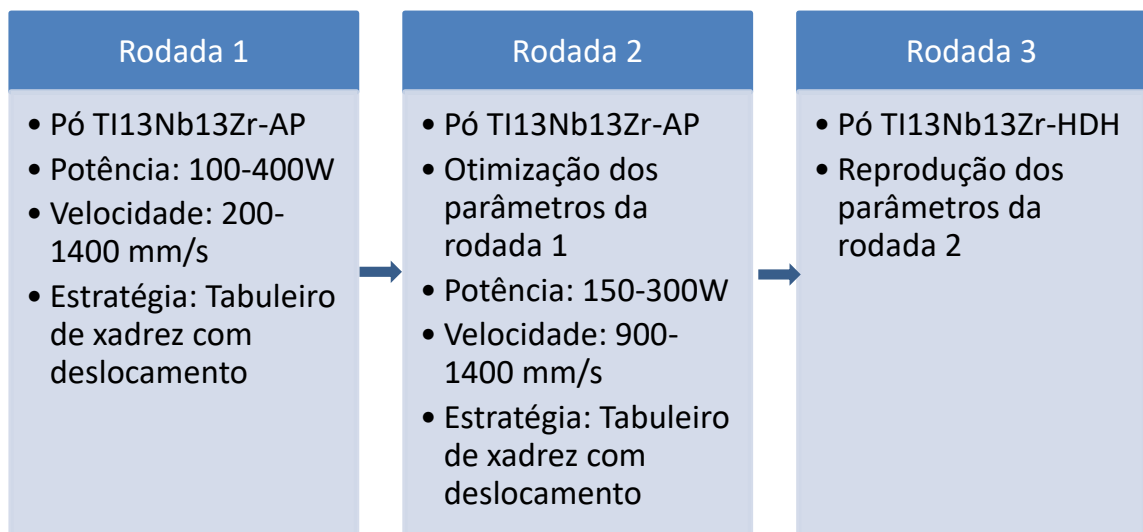


Figura 31 - Distribuição dos parâmetros utilizados em cada rodada.

Na primeira rodada de experimentos utilizando o pó AP, os parâmetros de rebaixamento da plataforma foram de 30 μm , a distância entre feixes de 105 μm e como o diâmetro do feixe do equipamento é de 150 μm houve, portanto, uma sobreposição entre passadas de aproximadamente 30%. Foram produzidos cubos de 10 mm de aresta. Todos estes parâmetros foram repetidos nas rodadas seguintes. Os corpos de prova produzidos (cubos se 1cm³) foram caracterizados por densidade através do método por microscopia ótica através de um microscópio Zeiss Observer.Z1m com o software de aquisição de imagem Axio Vision SE64 Rel.4.9.1 e/ou através do método de Arquimedes descrito na norma ASTM B962-17⁷⁶ *Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle*.

Nesta rodada foi montado um Planejamento de Experimentos - PE com variação de potência do feixe de laser e da velocidade de escaneamento do feixe cujos valores encontram-se descritos na Tabela 5.

Um fator que deve ser levado em conta é a densidade de energia utilizada durante o processo de SLM. A fórmula de densidade de energia foi definida por Prashanth et al.⁷⁷ como:

$$DE = \frac{P}{V_e \cdot D_v \cdot h} \quad (11)$$

DE = Densidade de energia (J/mm³)

V_e = Velocidade de escaneamento (mm/s)

P = Potência (W)

D_v = Distância entre linhas de varredura (mm)

h = Deslocamento vertical da plataforma (mm)

Tabela 5 - Relação de potência versus velocidade de escaneamento do laser no DE da primeira rodada com pó AP.

P (W)	V (mm/s)	DE J/mm³
100	200	167
	400	83
	600	56
	800	42
	1000	33
200	200	333
	400	167
	600	111
	800	83
	1000	67
300	400	250
	600	167
	800	125
	1000	100
	1200	83
	1400	71
400	400	333
	600	222
	800	167
	1000	133
	1200	111
	1400	95

A estratégia de varredura utilizada no ensaio foi a ilustrada na Figura 32 conhecida como estratégia de tabuleiro de xadrez com rotação de 0° e 90° com um deslocamento de 1x1 mm a cada camada subsequente, com ilhas de dimensões 5x5 mm de aresta.

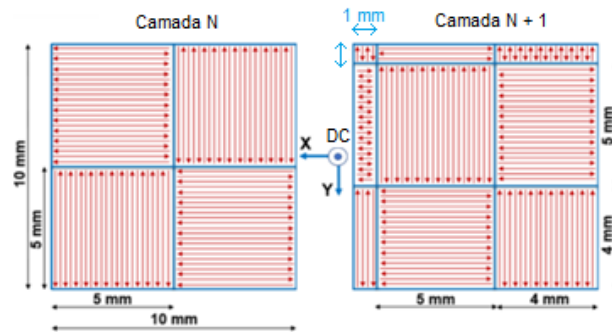


Figura 32 - Estratégia de varredura empregada no processamento a laser do pó da liga Ti13Nb13Zr. A cada camada, empregou-se um deslocamento de 1mm em x e y. A direção de construção (DC) é perpendicular ao plano XY.

Os corpos de prova da primeira rodada foram todos analisados quanto à densificação para, com estes resultados, serem definidos os parâmetros da segunda rodada. Todos os parâmetros desenvolvidos foram utilizados em duplicata na impressão dos corpos de prova. As amostras foram metalograficamente preparadas em planos contendo a direção de crescimento. Foram lixadas até a gramatura 1.200 com lixa de papel e polidas com suspensão de diamante (tamanho de partículas 6, 3 e 1 μm) e finalmente com sílica coloidal com 10% de H_2O_2 até aparência espelhada. Após a preparação das amostras, a superfície de todos os corpos de prova foi analisada pelo método de microscopia ótica utilizando-se um microscópio ótico Zeiss Observer.Z1m com o software de aquisição de imagem Axio Vision SE64 Rel.4.9.1 e uma ampliação de 50 vezes. Foram feitas entre 8 e 12 imagens por amostra para a quantificação da porosidade.

Para fins de cálculo de porcentagem de densificação, a densidade da liga foi analisada com o pó AP por ensaio de picnometria com gás hélio em aparelho Micromeritics Accu-Pyc 1340.

Os resultados da primeira rodada identificaram uma região com melhor densificação o que levou à segunda rodada, ainda com o pó importado, sendo escolhida uma região mais fechada dos parâmetros de potência e velocidade mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 - Relação de potência versus velocidade de escaneamento do laser no DE da segunda rodada com pó AP.

P (W)	V (mm/s)	DE J/mm ³
150	900	56
	1000	50
	1100	45
	1200	42
	1300	38
	1400	36
200	900	74
	1000	67
	1100	61
	1200	56
	1300	51
	1400	48
250	900	93
	1000	83
	1100	76
	1200	69
	1300	64
	1400	60
300	900	111
	1000	100
	1100	91
	1200	83
	1300	77
	1400	71

A estratégia de varredura utilizada neste segundo ensaio foi a mesma utilizada na primeira rodada.

Finalmente foi realizada a terceira rodada, agora com o pó HDH produzido durante o projeto. Todos os parâmetros utilizados na terceira rodada de SLM foram repetidos da segunda rodada que utilizou o pó AP para efeito comparativo. A densificação foi medida utilizando-se o princípio de Arquimedes (hidrostático) sendo que os corpos de prova foram lixados em todas as suas faces até a utilização de lixa 1.200 e selados com parafina, quando necessário, de acordo com a norma ASTM B962-17⁷⁶.

Destas foram escolhidas algumas para medição de dureza vickers com carga de 1N por 15 segundos em equipamento Shimadzu HMV mostrado na Figura 33. Foram realizadas 8 medidas por corpo de prova distribuídas por todo o corpo de prova.



Figura 33 - Microdurômetro Shimadzu HMV utilizado nas medições de microdureza Vickers⁷⁸.

6 RESULTADOS

6.1. Produção/Fusão da liga

Testes iniciais foram realizados com fusão e apenas uma refusão (virando o botão formado a cada fusão) e mostraram, no mapeamento por EDS na análise por MEV, uma heterogeneidade na composição da liga, conforme mostrado na Figura 34.

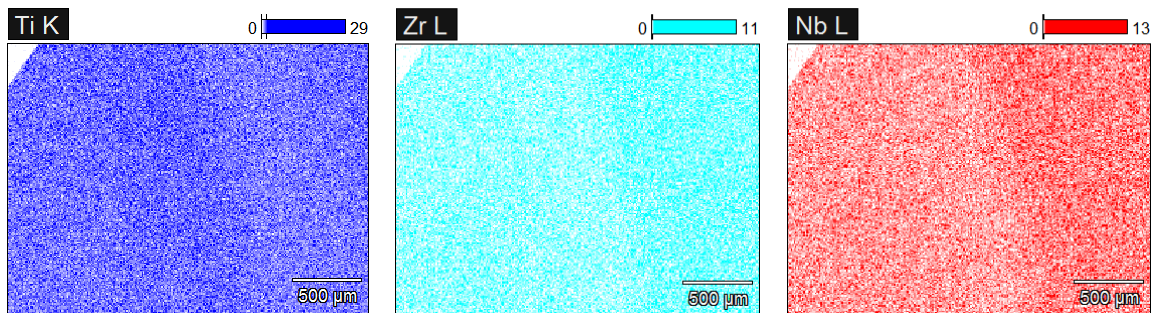


Figura 34 - Mapeamento com MEV - EDS de Ti, Zr e Nb na liga sendo de amostra retirada da parte central do botão mostrando heterogeneidade de composição por observação visual.

Foram estão realizadas 1 fusão e 3 refusões da liga e realizadas análises por MEV-EDS em corpos de prova retirados de três partes diferentes do botão: do centro do botão, na meia distância entre centro e ponta e na ponta do botão. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 7 e indicam ainda uma pequena heterogeneidade na distribuição dos elementos de liga que será minimizada quando o material se transformar em pó e for homogeneizado.

Tabela 7 - Análise por MEV - EDS dos teores de Nb e Zr em diferentes partes do botão.

Elemento	% massa		
	Centro	Meia distância	Ponta
Ti	Balanço	balanço	balanço
Nb	13,0	13,0	13,3
Zr	12,1	11,7	11,2

Com relação à perda de Ti por evaporação devida às quatro fusões da liga, após testes realizados, foi determinada que a carga do forno deveria ser de 1.200 g de Ti, 196 g de Zr e 196 g de Nb. Após as 4 fusões, houve uma perda de massa total média de 68 g. Pelo menor ponto de fusão, assim como maior pressão de vapor, estimou-se que esta perda tenha sido majoritariamente de Ti, resultando, portanto, em um teor calculado de Zr e de Nb de 12,8%.

A norma ASTM F1713-03⁷⁹ indica teores de Nb e Zr na faixa de 12,5 a 14,0% estando, portanto, dentro do intervalo pretendido de composição. A Figura 35 mostra o botão formado após as quatro fusões.



Figura 35 - Botão da liga Ti13Nb13Zr após quatro fusões.

A liga também foi analisada quanto aos principais elementos intersticiais C, N, H e O. Os resultados encontram-se expostos na Tabela 8, juntamente com as especificações da norma ASTM F1713-03⁷⁹. Os valores encontrados indicam conformidade com a norma.

Tabela 8 - Teores de elementos intersticiais na liga Ti13Nb13Zr.

	Teor %	ASTM F1713-03
C	0,011	0,08 max.
N	0,021	0,05 max.
H	0,0011	0,012 max.
O	0,078	0,15 max.

O resultado da análise por difração de raio X indicou somente a presença das fases α e β , de acordo com o mostrado na Figura 36.

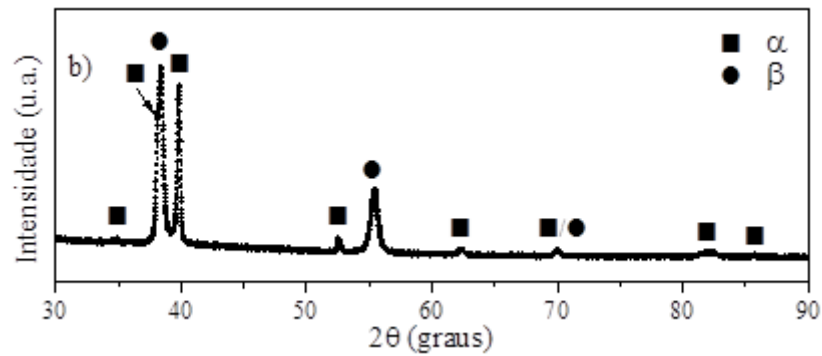


Figura 36 - Difração de raio X do botão da liga formada no forno de feixe de elétrons.

6.2. Hidretação

O resultado do teste adaptado de DTA encontra-se exposto na Figura 37. O teste consistiu no aquecimento até a temperatura de 700 °C e posterior resfriamento controlado de 5 °C/min. Por isso mesmo, deve-se observar o gráfico da direita para a esquerda. Este teste indicou a temperatura de 600 °C como o início da reação de hidretação e a temperatura do primeiro pico de formação de hidreto em 550 °C. Optou-se então por utilizar a temperatura de 550 °C por ser uma temperatura menor e, portanto, com menor exposição à oxidação.

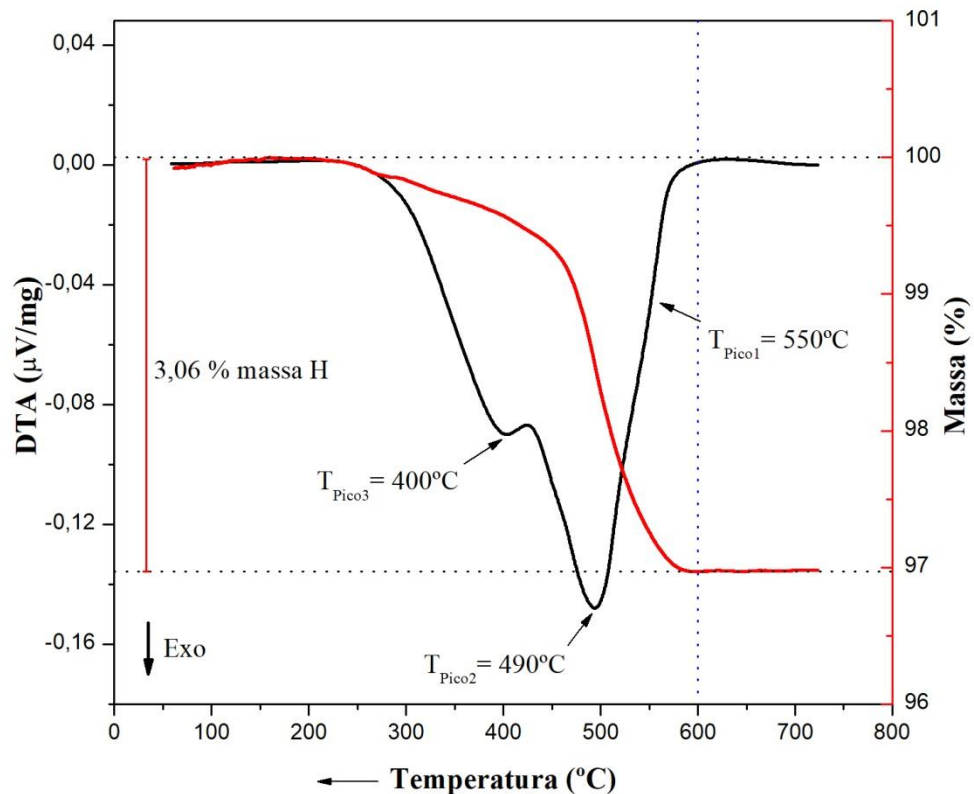


Figura 37 - Termogramas das varreduras térmicas sob pressão de hidrogênio.

Para a definição da quantidade de material a ser hidretado no sistema, os testes mostraram que uma massa de 1.500 g de material apresentou um pico de vazão de entrada no forno de hidrogênio de 18,5 L/min e, portanto, esta foi a massa utilizada em toda a produção do material. Quantidades maiores a esta resultariam em vazão de hidrogênio superior a 20 L/min que é o limite do sistema de medição e, portanto, do equipamento utilizado. O gráfico de temperatura em função do tempo mostrado na Figura 38a, obtido durante o processamento de hidretação, comprovou ser esta uma reação exotérmica, na qual o termopar posicionado logo acima da amostra atingiu um pico de 723,7 °C com o forno a 550 °C. Além disto, se pode observar no gráfico a massa incorporada de hidrogênio em proporção da massa da liga no bote. O teor de hidrogênio indicado no gráfico mostra um valor de 3,56%, indicando a formação do hidreto TiH₂ por completo. Os picos seguintes indicados neste gráfico mostram as temperaturas de formação de hidretos intermediários. O gráfico da Figura 38b mostra a vazão de hidrogênio inserida no forno para a manutenção da pressão interna em 1.600 mbar que foi ajustada no sistema de controle de pressão. Os indicativos de picos de vazão de hidrogênio durante o resfriamento ocorrem porque o processo de hidretação gera tensões internas no material até o momento que ocorre uma quebra do material e consequente aumento da área exposta ao hidrogênio.

O ciclo desenvolvido a partir destes resultados, mostrado na Figura 39, seguiu o seguinte esquema definido no desenvolvimento do projeto:

- 3 purgas com vácuo até $1,0 \times 10^{-3}$ mbar seguido por injeção de argônio até a pressão interna atingir 1,2 bar para eliminação de ar de dentro do forno. Estas purgas permitiram teores de oxigênio na câmara do forno inferiores a 10 ppm;
- Adição de hidrogênio até a pressão de 1,4 bar;
- Aquecimento do forno até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- Elevação da pressão de hidrogênio para 1,6 bar;
- Patamar nesta temperatura até o início da reação de hidretação. O indicativo do início de reação é o consumo de hidrogênio;
- Diminuição da temperatura do forno para 550 °C;
- Patamar de 5 minutos na temperatura;
- Resfriamento do forno até temperatura abaixo de 200 °C a uma taxa de 5 °C/min. Segundo Baril et al.⁸⁰, a oxidação de titânio a temperatura abaixo de 200 °C é mínima e não se necessita de cuidados especiais para prevenção de aumento do teor de oxigênio;

- Remoção do hidrogênio pelo sistema de vácuo e injeção de argônio até pressão ambiente para abertura do forno.

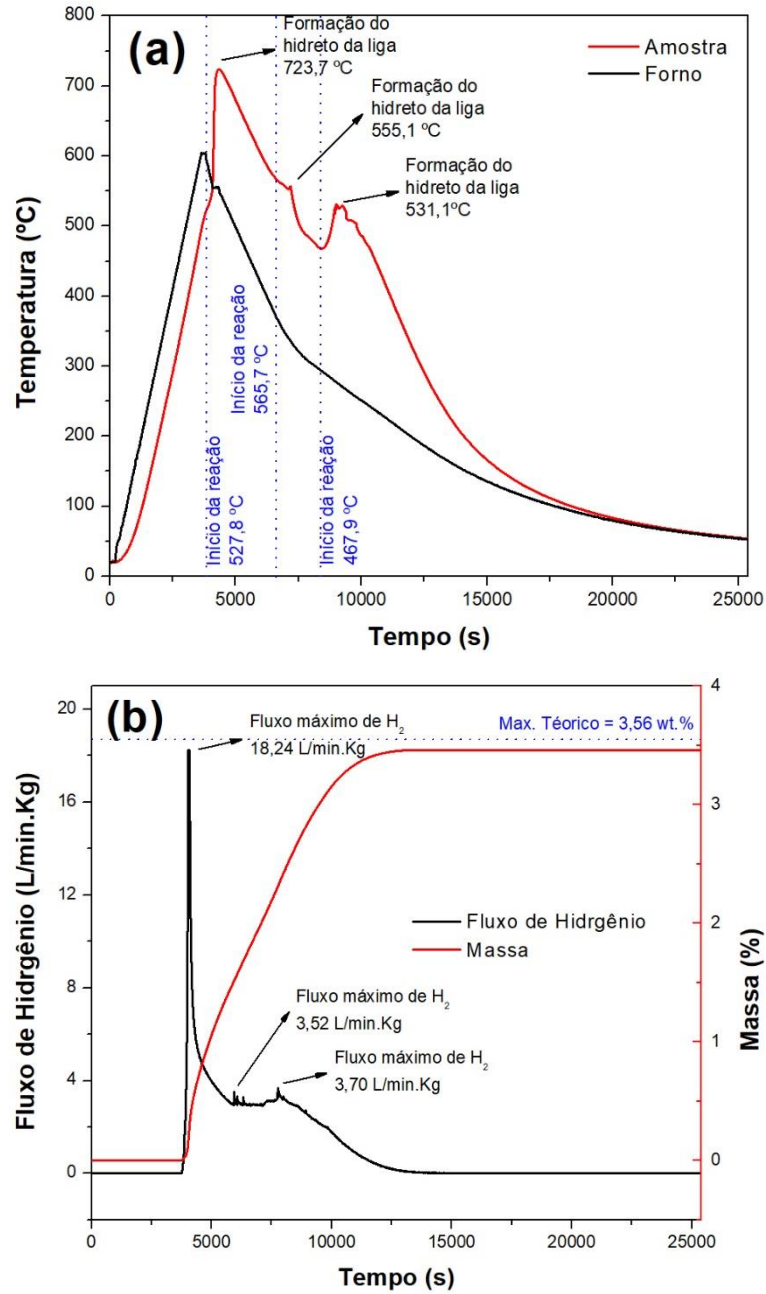


Figura 38 - Ciclo térmico de hidretação da liga Ti13Nb13Zr em função do tempo (a); Fluxo e teor de hidrogênio absorvido pela liga Ti13Nb13Zr em função do tempo (b).

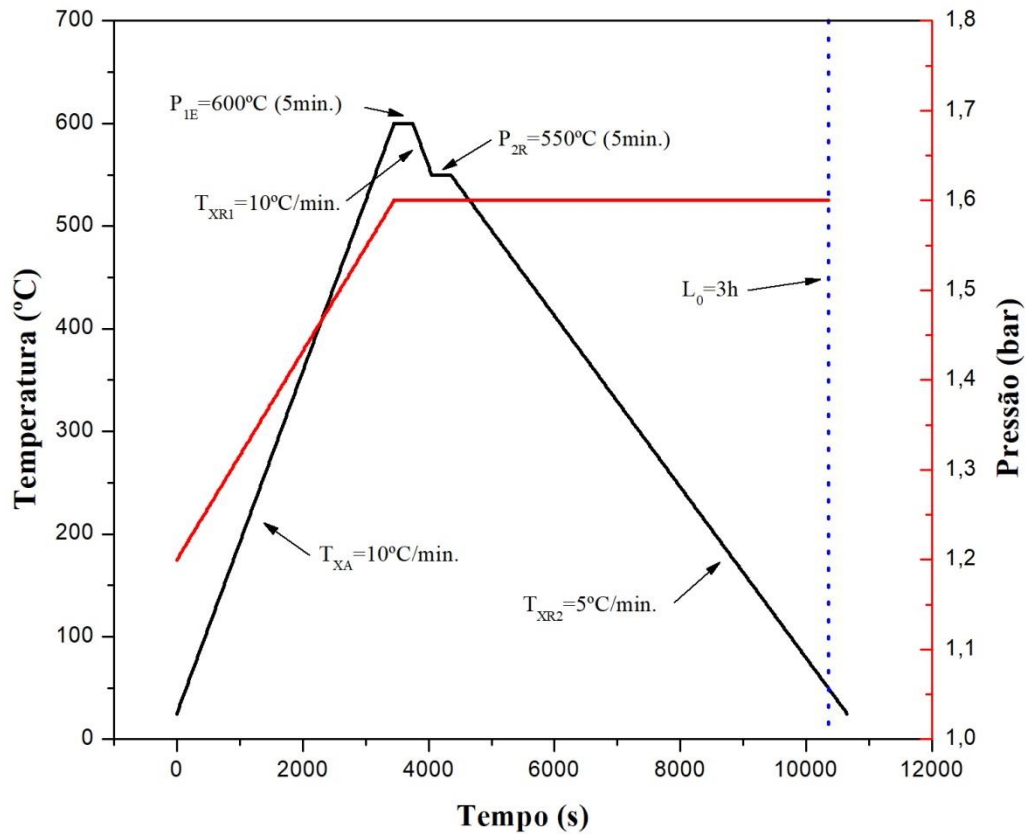


Figura 39 - Ciclo térmico e de pressão utilizado no processo de hidretação.

A Figura 40 mostra um botão após a hidretação, com o botão quebrado pela ação da hidretação. Deve-se notar que esta quebra do botão ocorreu somente pela ação da hidretação, sem a utilização de quebra mecânica dos pedaços. O material hidretado foi submetido a análise no MEV para observação da superfície e a Figura 41 mostra uma superfície da fratura com a presença de trincas, comprovando o efeito.

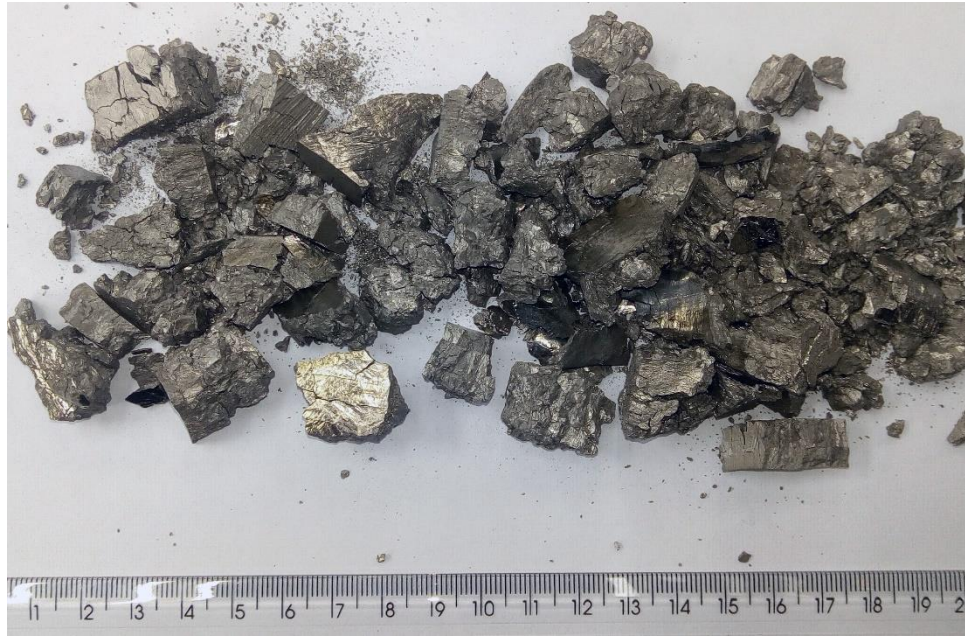


Figura 40 – Efeito da hidretação no botão da liga Ti13Nb13Zr.

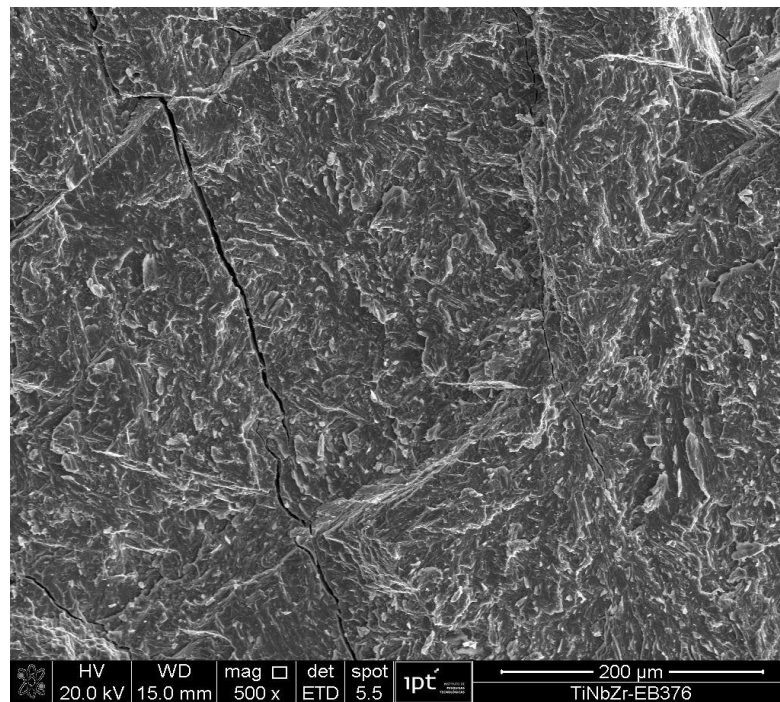


Figura 41 - Superfície do material hidretado indicando a presença de trincas.

Em diversos testes realizados nestas condições, os teores de H calculados por gravimetria indicaram valores entre 3,48 e 3,51% em massa, conforme demonstrado na Tabela 9, que são valores próximos ao teórico. A relação metal/hidrogênio confirmou a formação do

hidreto duplo do metal. O material hidretado apresentou-se frágil e fácil de quebrar o que é a intenção do processo. A análise de DRX mostrada na Figura 42 confirmou a presença somente de TiH_2 .

Tabela 9 - Teor de hidrogênio calculado por gravimetria em lotes de hidretação.

Lote de produção	H teórico (% massa)	Medido por gravimetria	
		Teor de H (% massa)	H/M
1	3,56	3,51	1,97
2	3,56	3,51	1,98
3	3,56	3,48	1,96
4	3,56	3,51	1,97

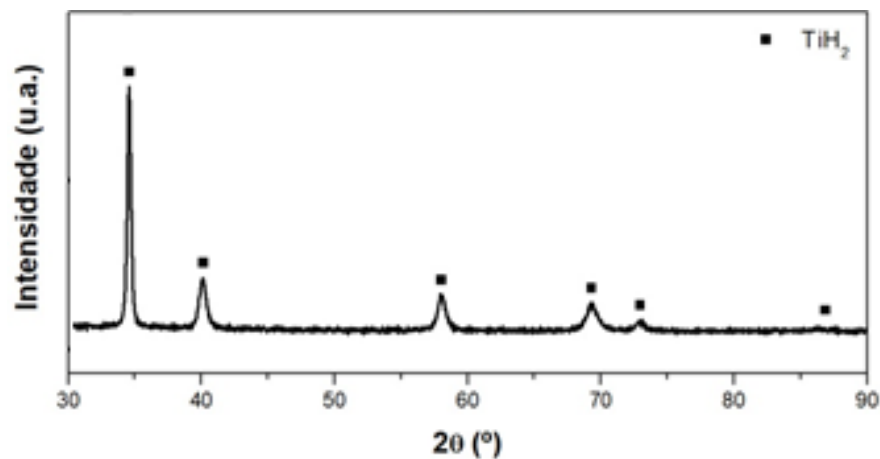


Figura 42 – Difração de raio X da liga Ti13Nb13Zr hidretada.

A fim de se acompanhar a contaminação do pó produzido, também foi realizada a análise de oxigênio e nitrogênio no pó produzido com os resultados expostos na Tabela 10. Em comparação aos teores do botão fundido de 0,021 e 0,078% de nitrogênio e oxigênio respectivamente, já se verifica a elevação destes teores durante a hidretação, mesmo com todos os cuidados tomados durante o processo.

Tabela 10 - Análise de nitrogênio e oxigênio no pó hidretado.

Elemento	Ti13Nb13Zr (% massa)
N	0,470
O	0,372

6.3. Moagem

O material de referência utilizado foi o pó adquirido da AP&C. Este pó apresentou valores de distribuição de tamanho de partículas de D10 de 21 μm , D 50 de 33 μm e D90 de 45 μm . Dentre os parâmetros de moagem testados, os valores encontrados que se apresentaram mais próximos a este foram os mostrados na Tabela 11. Testes iniciais com pressão abaixo de 9,6 bar de nitrogênio no moinho resultaram em pó com distribuição de tamanho de partículas muito fina e pirofórico, não sendo possível analisar o tamanho de partículas. A velocidade de rotação do disco classificador menor possível no equipamento é de 2.200 rpm e, portanto, foi a utilizada na produção. Qualquer valor maior que este iria resultar em pó ainda mais fino.

Tabela 11 - Avaliação dos parâmetros utilizados para a otimização da etapa de moagem das amostras da série de produção.

Parâmetros de moagem	Atmosfera de moagem	Produção de material [Kg/h]	Rendimento [%]*	Distribuição do tamanho de partículas (μm)		
				D10	D50	D90
2200 rpm 9,6 bar	Nitrogênio de evaporação de líquido	17	>90	14,1	27,1	40,9

*O rendimento foi definido como a relação percentual entre a massa de material retirada após a moagem e a massa de material introduzida inicialmente no equipamento.

Seguindo com a análise de contaminação da liga com elementos intersticiais, foi realizada análise dos teores de oxigênio e nitrogênio após a moagem que se encontram expostos na Tabela 12. Percebe-se que a moagem não introduziu contaminação com estes elementos.

Tabela 12 - Análise de nitrogênio e oxigênio no pó moído.

Elemento	Ti13Nb13Zr (% massa)
N	0,45
O	0,37

6.4. Dehidretação

Para a determinação do ciclo térmico de dehidretação, foi realizada análise de DTA-TG de uma amostra hidretada, cujo resultado é apresentado no termograma da Figura 43. Neste termograma, pode-se perceber que o ponto de maior cinética de dehidretação é na temperatura de 590 °C. Os testes realizados indicaram que a melhor temperatura foi de 640 °C, sendo com um patamar em 150 °C para eliminação de umidade.

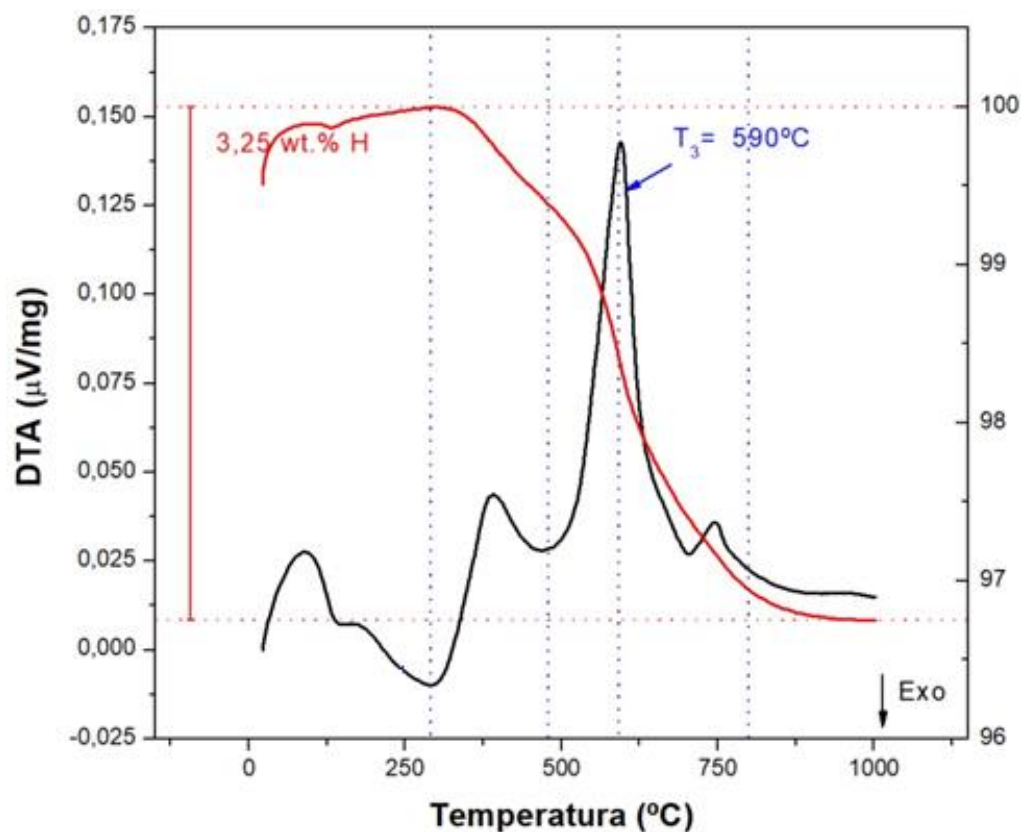


Figura 43 - Termogramas da amostra hidretada de Ti13Nb13Zr.

O ciclo térmico e de pressão adotado desenvolvido durante o projeto foi o indicado em seguida, ilustrado na Figura 44.

- Três purgas com vácuo até $1,0 \times 10^{-3}$ mbar seguido da injeção de argônio até a pressão interna atingir 1,2 bar para eliminação de ar de dentro do forno;
- Após a última purga, o sistema permaneceu sob vácuo de bomba mecânica na faixa de 1×10^{-3} mbar;
- Aquecimento do forno até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Patamar de 15 minutos para eliminação de humidade;
- Aquecimento do forno até $640 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Patamar nesta temperatura. Durante o processo de desidratação, a pressão sobe pelo efeito de liberação do hidrogênio. Quando a pressão atingir valor inferior a 1×10^{-2} mbar, acionamento do sistema de bomba difusora. Quando o sistema atingir pressão inferior a 1×10^{-4} mbar, realizar resfriamento do forno a uma taxa de $7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Quando o forno atingir temperatura inferior a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, quebrar o vácuo com argônio e finalizar o processo.

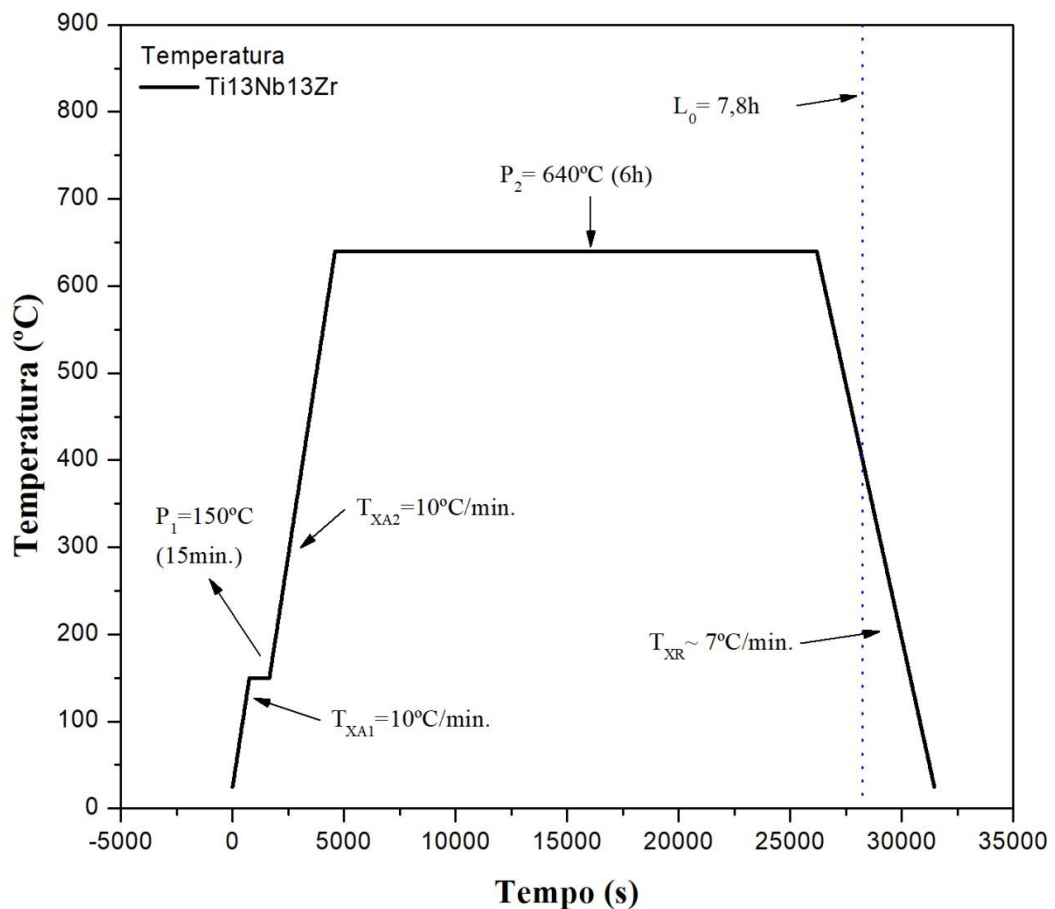


Figura 44 - Ciclo térmico utilizado no processo de desidratação.

Com relação à remoção do hidrogênio, o sistema de vácuo não foi suficiente para remoção do hidrogênio na velocidade de liberação da hidretação. A pressão do forno chega a atingir valores próximos à pressão atmosférica. Para resolver esta dificuldade, seria necessária a utilização de um sistema de vácuo de maior velocidade de bombeamento, capaz de remover volumes superiores a 250 m³/h. O sistema utilizado era composto de uma bomba mecânica com capacidade de apenas 28 m³/h. Esta permanência do material em temperatura elevada por um tempo longo e a pressão também elevada pode resultar em maior contaminação com oxigênio.

6.5. Remoção dos finos do pó dehidretado.

Este processo foi executado para remoção das partículas com tamanho inferiores a 10 µm. Foram realizados testes com diferentes velocidades do disco classificador e pressão de nitrogênio. Os parâmetros que apresentaram os melhores resultados foram os de pressão de nitrogênio de 9,6 bar e velocidade do disco classificatório de 7.300 rpm. Foram analisados para efeito comparativo o pó hidretado, o pó dehidretado e os finos removidos do mesmo com relação à distribuição de tamanho de partículas. Os resultados da distribuição encontram-se expostos na Tabela 13.

Tabela 13 - Distribuição de tamanho de partículas do pó Ti13Nb13Zr hidretado, dehidretado e poeira.

Parâmetros de remoção dos finos	Condição	Rendimento [%]**	Distribuição de tamanho de partículas [µm]			
			D[4.3]*	D10	D50	D90
	Dehidretado	-	26,5	13,7	25,8	40,0
7.300 rpm 9,8 bar	Com finos removidos	93	26,3	14,8	25,9	38,4
	Finos	7	9,9	5,7	8,9	14,0

Como podemos ver, o rendimento de pó no processo de remoção dos finos foi de 93%. A análise da poeira indicou um tamanho médio de partícula de 9,9 µm, valor este bem próximo do ponto de corte definido no processo.

6.6. Análise dos pós AP e HDH

Foram produzidos aproximadamente 22 kg de pó HDH e foram importados 30 kg do pó AP. Todo o pó HDH foi homogeneizado em misturador tipo V e uma amostra foi colhida para análise, comparando seus resultados com uma amostra retirada do pó AP.

6.6.1. Análise de teores de elementos intersticiais

As amostras produzidas na desidratação, depois da remoção dos finos, tiveram os teores de hidrogênio, nitrogênio e oxigênio analisados e apresentaram teores descritos na Tabela 14 juntamente com os resultados da análise do pó importado da AP&C AP e os teores indicados nas normas ASTM F1713-03⁷⁸ e B348/B348M-19⁸¹ para o titânio grau 4 para comparação. Nota-se nos resultados apresentados que o pó HDH tem teores de O acima do especificado em norma para a liga. Em comparativo com a norma para Ti grau 4, ainda assim encontra-se ligeiramente acima do especificado para O.

Tabela 14 - Análise de teores HNO do pó HDH, AP e normas ASTM.

Tipo de pó / Norma	H ppm	N ppm	O ppm
HDH	67	270	4.470
AP	50	90	1.210
ASTM F1713-03 ⁷⁷ teores máximos	120	500	1.500
ASTM B348/B348M-19 ⁷⁹ grau 4	150	500	4.000

Nota-se que o teor de hidrogênio se apresenta dentro das especificações das normas ASTM, e o mesmo com relação ao teor de nitrogênio, apesar deste apresentar teor superior no pó HDH em relação ao AP. O teor elevado de oxigênio já era esperado, de acordo com o indicado por diversos autores^{40,44,48,49}, e poderá resultar em modificações em propriedades mecânicas como aumento de dureza, maior resistência à tração e menor alongamento. A sugestão para diminuição desta contaminação seria a utilização de um sistema de vácuo mais eficiente. Outra possibilidade seria a utilização do processo HDH para produção de pós de maior tamanho de partículas para processos que assim o necessitem como deposição por energia direcionada ou fusão com feixe de elétrons.

Para melhor entendimento desta contaminação, foram reunidas as análises de nitrogênio e oxigênio durante as diversas etapas do processo que se encontram expostas na Tabela 15. Nestes resultados pode-se observar que durante o processo de desidratação, ocorrem efeitos

diferentes com relação aos teores de oxigênio e nitrogênio. O oxigênio já contamina no processo de hidratação, não se modifica durante a moagem e tem seu teor elevado um pouco mais na hidratação. Já o nitrogênio aumenta também na hidratação, permanece no mesmo teor após a moagem, porém retorna a um teor próximo ao do botão fundido após a dehidratação.

Tabela 15 - Teores de oxigênio e nitrogênio durante o processo de produção do pó

Tipo de pó / Norma	N ppm	O ppm
Botão fundido	210	780
Após hidratação	4.700	3.720
Após moagem	4.500	3.700
Após dehidratação e remoção de finos	270	4.470

6.6.2. Formato e distribuição de tamanho de partículas

A análise de distribuição de tamanho de partículas está representada na Tabela 16 e mostra que o pó HDH é ligeiramente mais fino que o AP. Quando se compara os resultados do pó HDH antes e após a dehidratação, os valores de tamanho médio de partículas não sofreram modificações com a remoção do hidrogênio, fato este que foi observado por Park et al.⁵². As Figuras 45 e 46 mostram os gráficos de distribuição por tamanho de partículas dos pós HDH e AP respectivamente utilizando o volume destas partículas como medida. Nos gráficos se nota que a dispersão no pó HDH é ligeiramente superior à do pó AP. Como na moagem do pó HDH se utiliza de um disco seletor que dificulta a passagem das partículas acima de 45 μm , pode-se notar no gráfico deste pó o corte com uma descida quase horizontal no gráfico. Os índices de SPAN, tanto para o pó AP como para o pó HDH mostram que a curva de distribuição de tamanho de partículas é estreita. De acordo com Zegzulka et al.⁶⁷, valores de índice de SPAN inferiores a 1,5 indicam boa escoabilidade. Portanto ambos os pós apresentariam boa escoabilidade sendo o pó AP ainda melhor que o HDH.

Tabela 16 - Distribuição do tamanho de partículas e tamanho médio de partículas para os pós AP e HDH da liga Ti13Nb13Zr.

Tipo de pó	D _{4,3} (μm)*	D _{3,2} (μm)**	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	SPAN
HDH	26,1	22,3	14,3	25,4	38,8	1
AP	34,1	30,9	21,2	33,6	46,7	0,76

*D_{4,3} = Diâmetro médio volumétrico; **D_{3,2} = Diâmetro médio de Sauter.

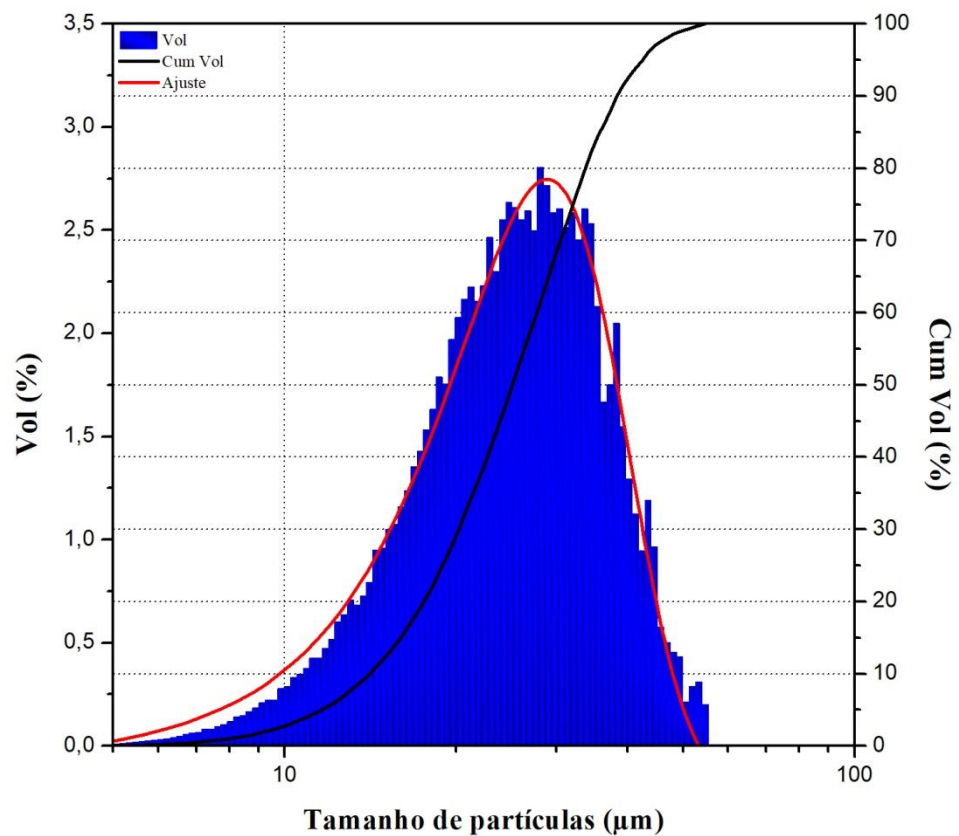


Figura 45 - Distribuição de tamanho de partículas do pó HDH por volume utilizando método de análise esfera equivalente.

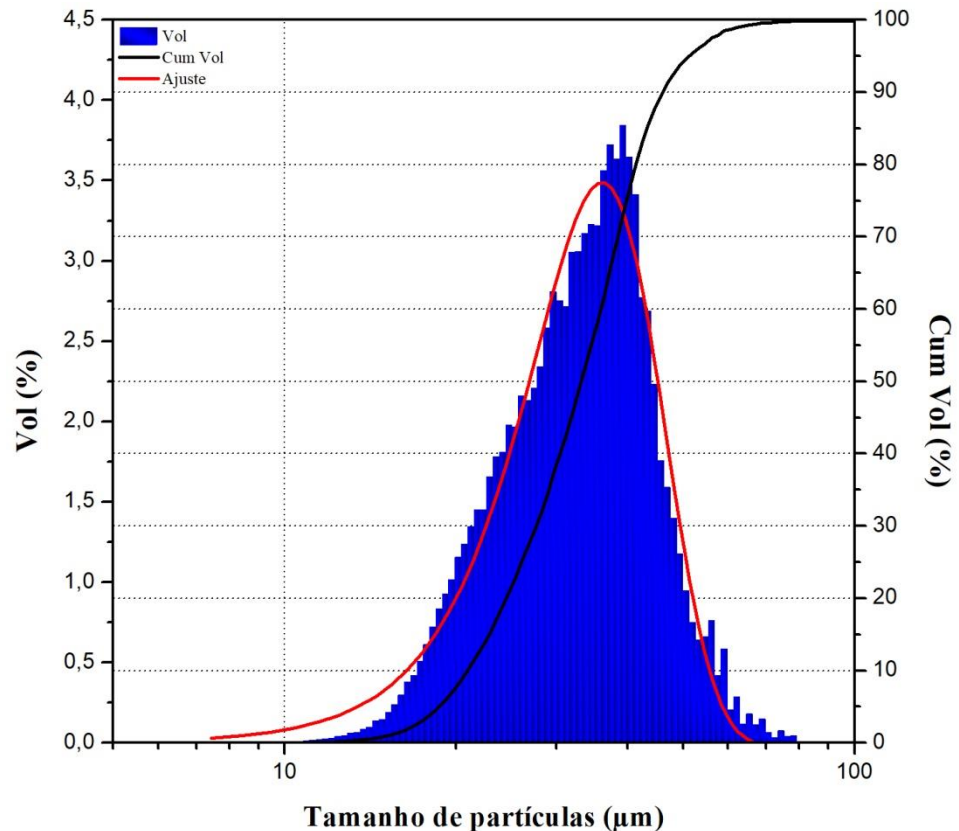


Figura 46 - Distribuição de tamanho de partículas do pó AP por volume utilizando método de análise esfera equivalente.

Na Tabela 17, pode-se verificar os valores da circularidade média e sua distribuição nos pós HDH e AP. Quanto mais próximo de 1, mais circular é a partícula. Nas Figuras 47 e 48, geradas pelo software do equipamento de análise, observa-se a distribuição do resultado de circularidade dos pós HDH e AP respectivamente. O pó HDH apresenta uma curva gaussiana simétrica ao centro, diferentemente do pó AP que apresenta uma tendência para concentração nos valores mais próximos de 1. O pó AP, pelo que foi observado no microscópio eletrônico de varredura é esférico. Estes valores devem ser considerados como comparativos por não estar disponível um padrão para aferição deste ensaio.

Tabela 17 - Distribuição e média de circularidade nos pós HDH e AP.

Tipo de pó	Circularidade média	D10	D50	D90
HDH	0,652	0,506	0,657	0,797
AP	0,734	0,598	0,756	0,818

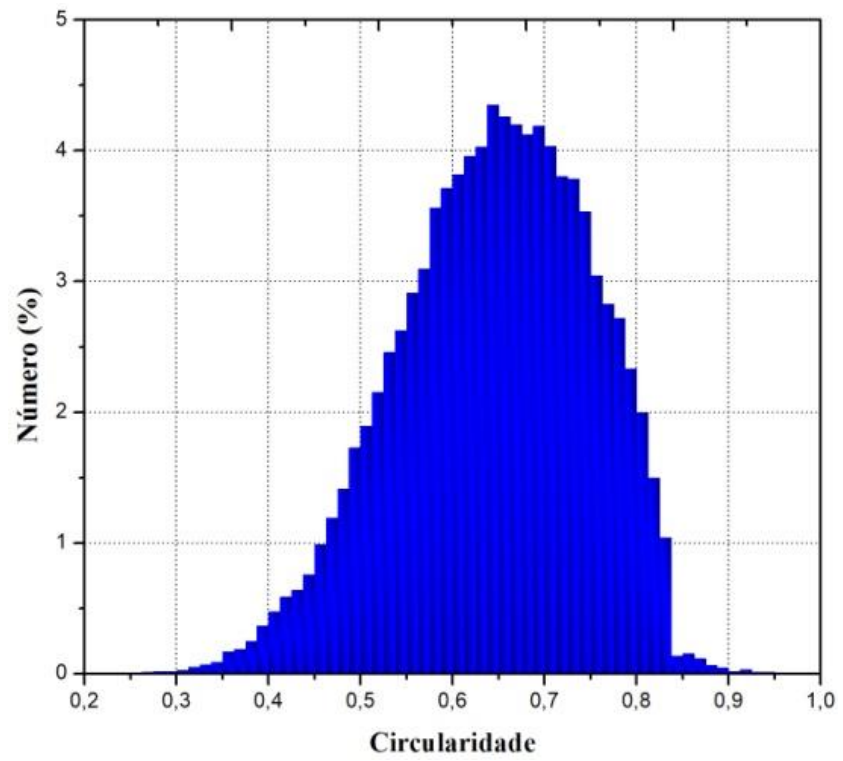


Figura 47 - Análise de circularidade do pó HDH.

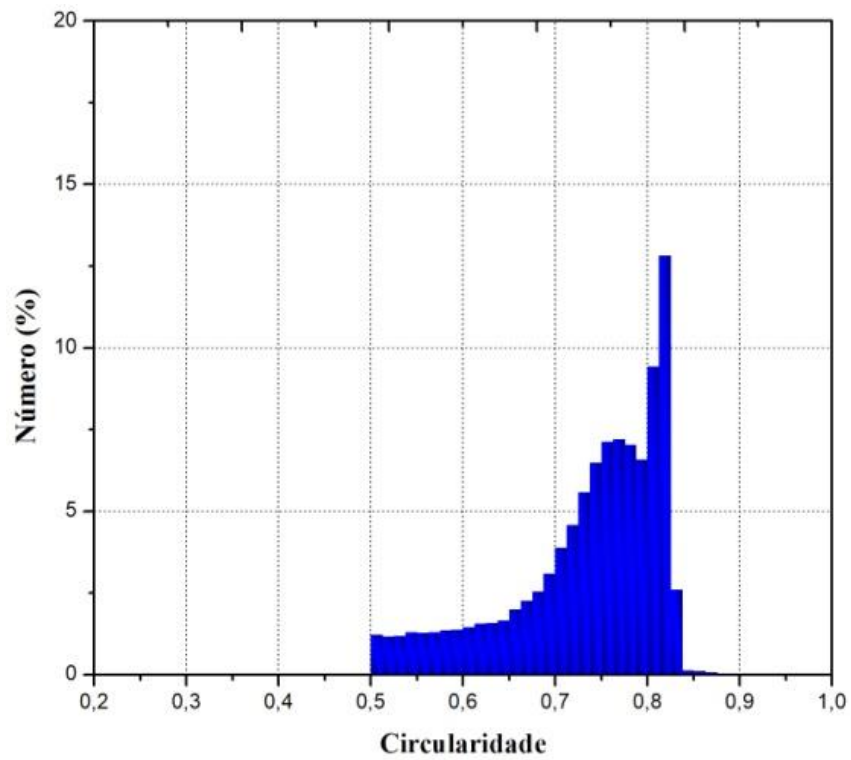


Figura 48 - Análise da circularidade do pó AP.

A Tabela 18 apresenta os valores medidos da razão de Feret que é uma relação direta entre comprimento e largura das partículas. Mais uma vez o pó HDH apresentou valores que o identificam como com formato irregular, com valores até 2,61 em 90% das partículas. Já o pó AP, além de apresentar um valor médio próximo de 1, apresentou que 50% das partículas com valor igual a 1,000 e somente o restante com valores acima de 1,000. Nas Figuras 49 e 50, nota-se a distribuição dos valores de razão de Feret onde o pó HDH apresentou valores de até 2,5 enquanto o pó AP apresentou valor máximo de 1,7 indicando, portanto, seu formato mais próximo ao esférico.

Tabela 18 - Distribuição e média da razão de Feret nos pós HDH e AP.

Tipo de pó	Razão de Feret média	D10	D50	D90
HDH	1,405	1,111	1,380	1,773
AP	1,161	1,000	1,000	1,348

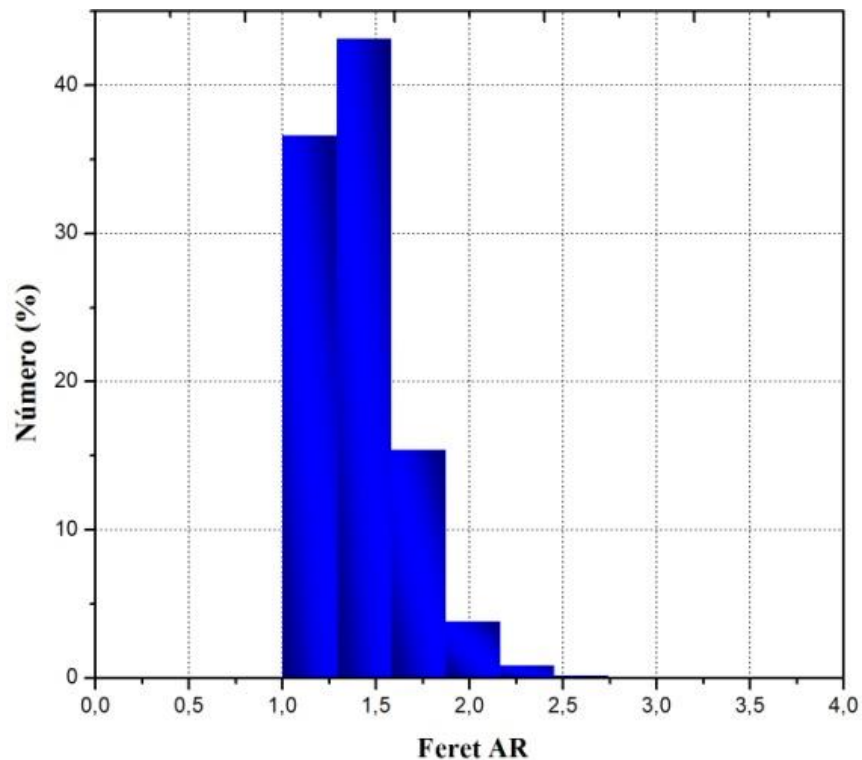


Figura 49 - Análise da razão de Feret do pó HDH.

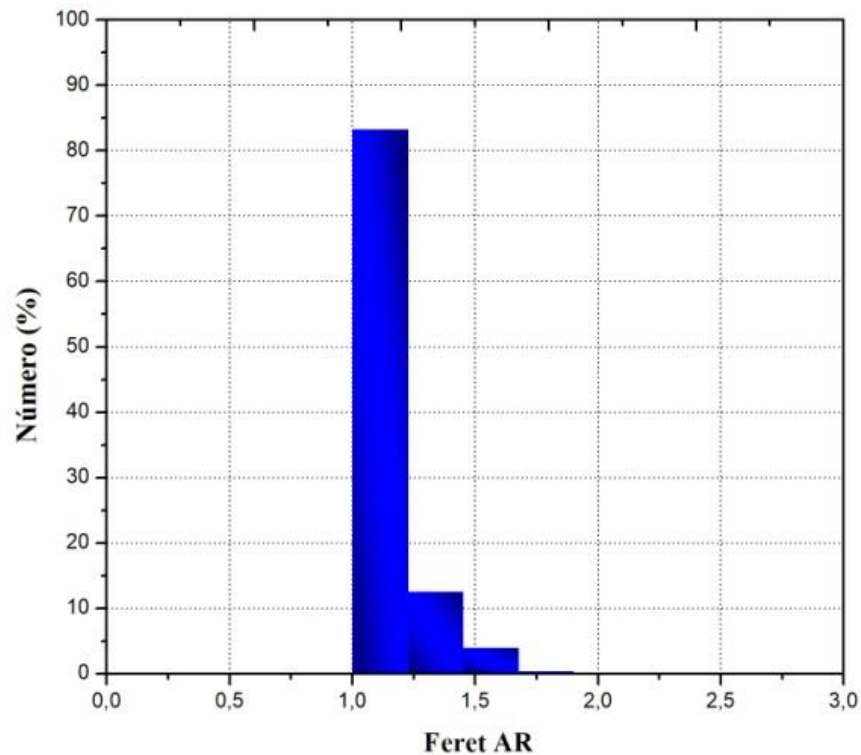


Figura 50 - Análise da razão de Feret do pó AP.

6.6.3. Densidade aparente e escoabilidade por Hall

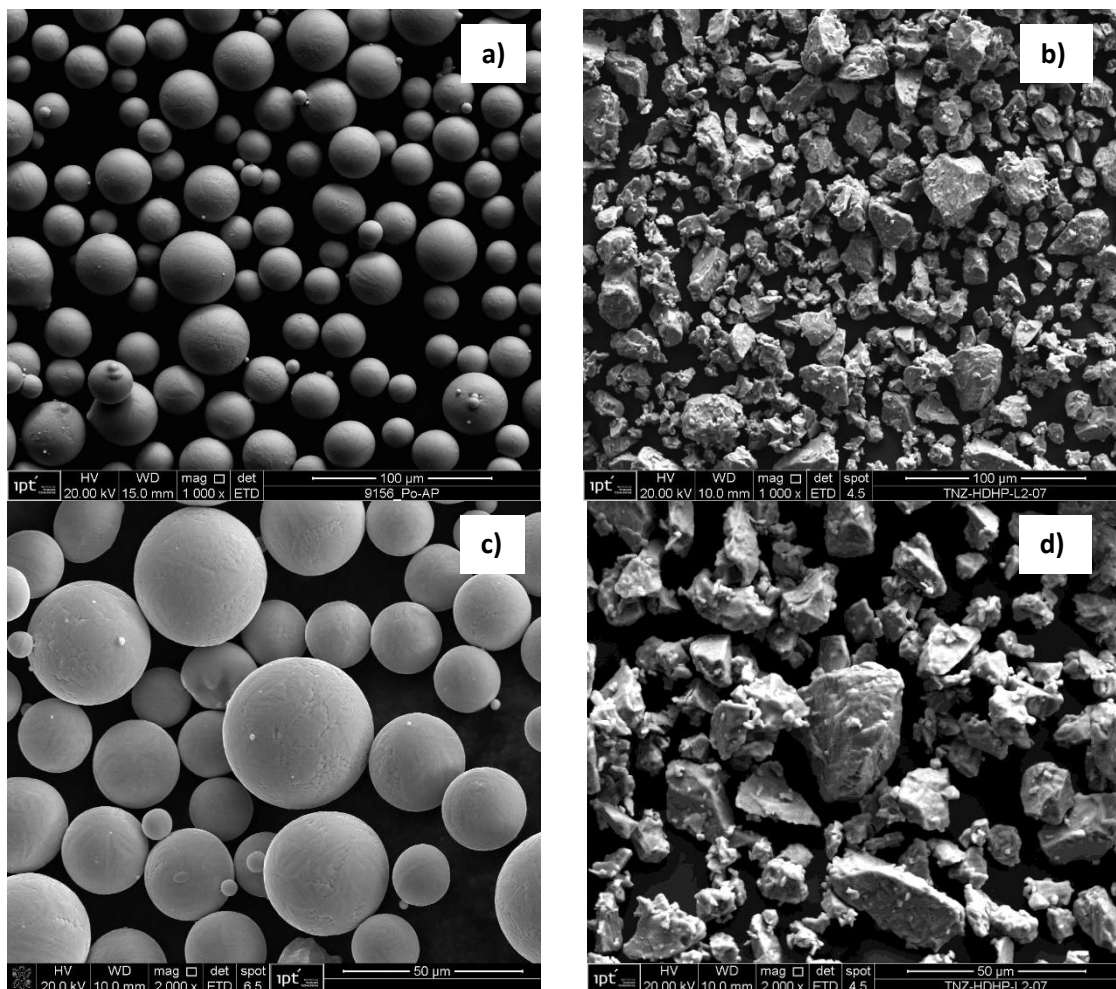
As análises de escoabilidade, densidade aparente DAp e densidade batida DBat50 dos pós mostradas na Tabela 19 indicam principalmente a diferença entre os pós, com resultados bem menores do pó HDH. Os valores da relação de Haussner (RH) e o índice de Carr (IC) mostrados indicaram uma classificação de escoabilidade pobre para o pó HDH e excelente para o pó AP de acordo com Attia et al.⁷⁴, o que já era esperado.

Tabela 19 - Análise de densidade aparente, batida e escoabilidade

Tipo de pó	DAp [g/cm ³]	DBat50 [g/cm ³]	RH	IC [%]	Escoamento funil hall [s/50g]	Classificação RH e IC
HDH	1,51	2,07	1,37	27,05	Não esco	Pobre/coeso
AP	2,8	3,06	1,09	8,50	Não esco	Excelente/escoamento livre

6.6.4. Microscópio Eletrônico de Varredura MEV

As imagens de MEV com amplificação de 1.000x, 2.000x e 5.000x expostas na Figura 51 mostram a formato esférico do pó AP (51a, 51c e 51e) com uma quantidade pequena de satélites, o que explica a boa escoabilidade deste pó. Já o pó HDH (51b, 51d e 51f) se apresenta com um formato irregular, indicando uma maior presença de partículas de menor tamanho. Ambos os fatores explicam a menor escoabilidade do pó HDH.



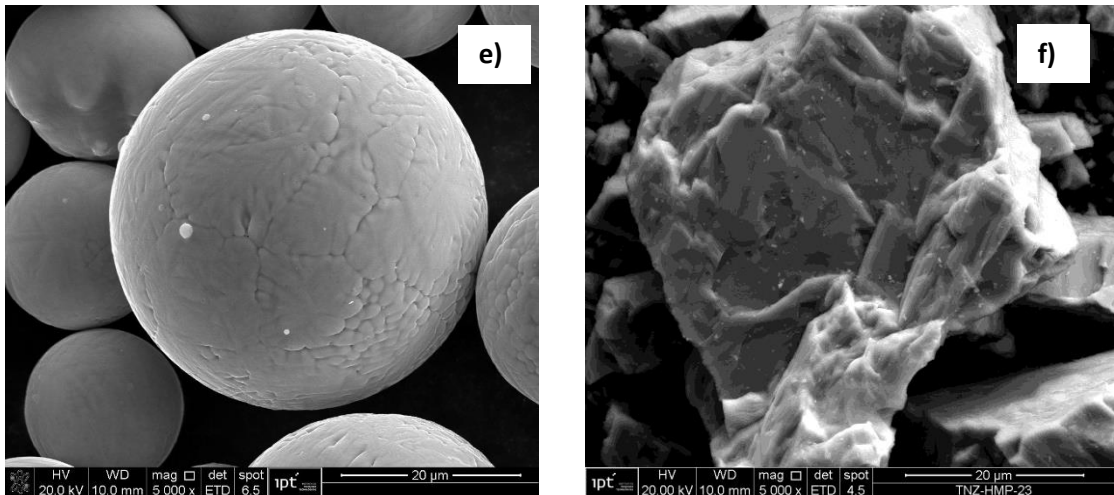


Figura 51 - MEV dos pós AP (a, c, e) e HDH (b, d, f) com ampliações de 1.000x (a,b), 2.000x(c,d) e 5.000x (e,f).

O pó AP embutido teve sua composição analisada por EDS e apresentou os valores indicados na Figura 52. O resultado do pó HDH por EDS, apresentado na Figura 53, apresentou valores próximos aos encontrados no pó AP. Pode-se notar no gráfico de raios X emitidos na análise por EDS que os picos dos elementos Nb e Zr encontram-se muito próximos, devido aos números atômicos respectivamente 40 e 41. Esta proximidade acaba por afetar na qualidade dos dados obtidos por esta técnica.

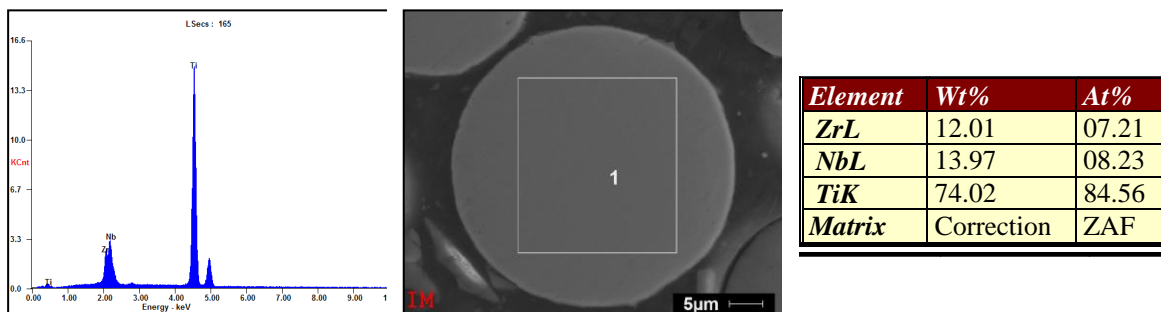


Figura 52 - Análise EDS em MEV do pó AP.

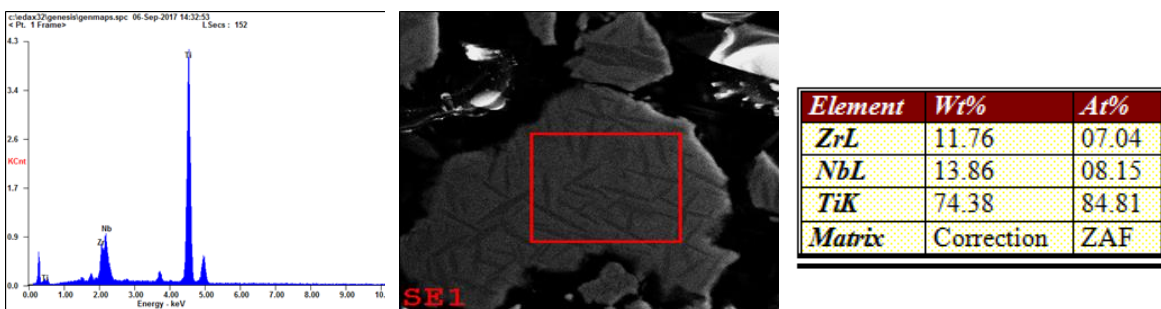


Figura 53 - Análise EDS em MEV do pó HDH.

6.6.5. Estudo de reologia

Como era de se esperar, os resultados da análise de reologia indicaram grandes diferenças no comportamento dos pós com relação à escoabilidade e compressibilidade. Nas Figuras 54 até 57 encontram-se os resultados das propriedades dinâmicas, de massa e de cisalhamento. A Figura 54, apresenta uma das propriedades dinâmicas, o BFE (*Basic Flow Energy*) que mostra que o pó HDH tem quase metade do valor obtido para o pó AP. Esta propriedade indica a energia necessária para movimentar o pó sem aeração e o valor bem menor do pó HDH se deve provavelmente pela sua menor densidade aparente. Com isto, a quantidade de pó é menor, e a energia para movimentá-lo também é menor. Ainda nesta figura, encontram-se também os valores de AE (*Aerated Energy*) e AR (*Aeration Ratio*) que indicam a energia necessária para movimentar o pó quando uma quantidade controlada de ar passa por ele. Identifica como um pó irá se comportar durante mistura, transporte pneumático e fluidização, ou seja, uma indicação da coesão entre as partículas. Valores menores de AE indicam baixa força de coesão. De acordo com o manual do equipamento FT4⁸², um pó fluidiza quando atinge AE inferior a 10 mJ. Isso indica que o pó AP fluidiza enquanto o pó HDH não. Também neste manual, há a indicação de que valores de AR entre 2 e 20 indicam que o pó tem uma coesão moderada e valores acima de 20 indicam baixa coesão. Também neste caso o pó HDH apresenta coesão moderada e o pó AP baixa coesão. Estes valores de AE e AR indicam, portanto, um bom comportamento de escoamento para o pó AP e um comportamento intermediário para o pó HDH. O próprio formato dos pós seria uma justificativa deste comportamento.

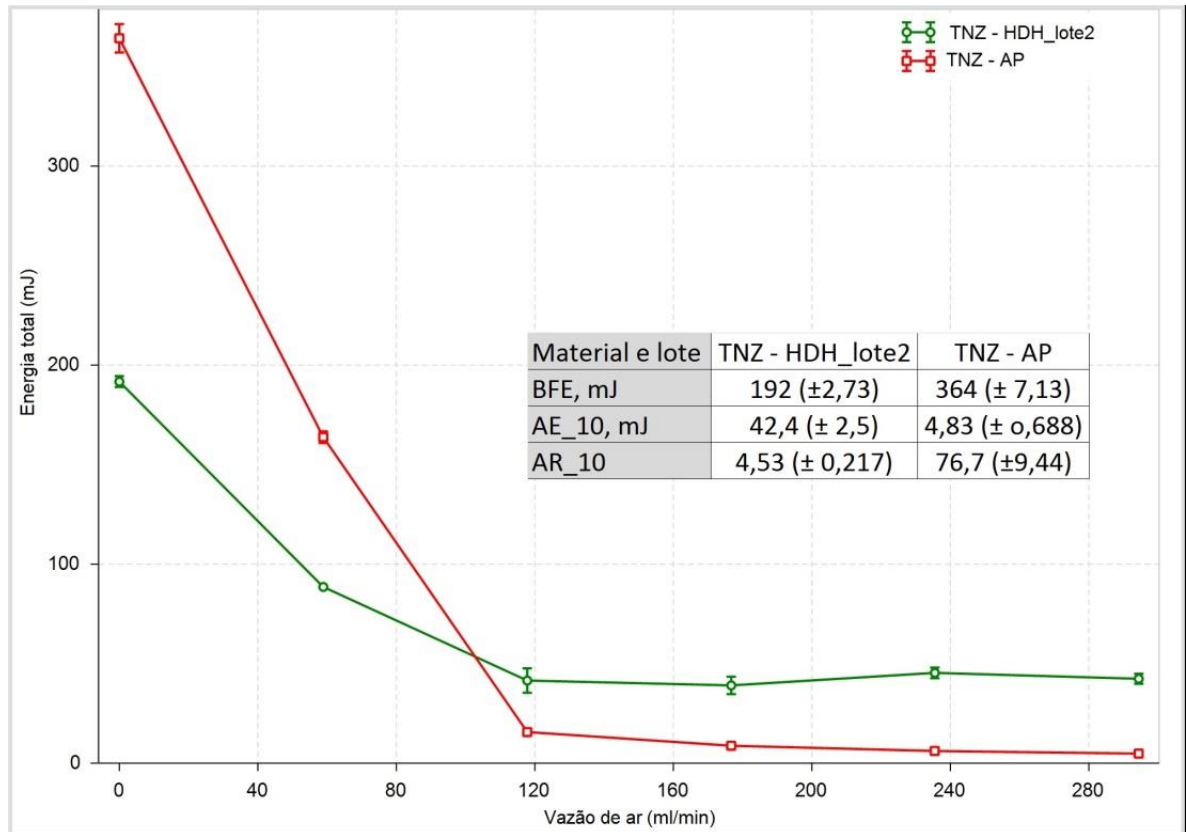


Figura 54 - Variação da energia necessária para girar a haste em função da aeração (passagem de ar pelo pó) nos pós HDH e AP.

Na Figura 55 se observa o ensaio de compressibilidade dos pós. Os resultados indicam que o pó AP tem menor compressibilidade. Esta é uma característica da morfologia deste tipo de pó. Pós esféricos tem maior escoabilidade e preenchem melhor os espaços, sobrando, portanto, menor espaço vazio. Isto também resulta em maior densidade aparente, o que já foi mostrado na Tabela 16. Este fator pode influenciar no momento do espalhamento do pó na base de impressão pois a régua que espalha o pó exerce uma força sobre ele quando o está distribuindo pela base. Uma compressibilidade maior pode auxiliar em aumentar a quantidade de pó no espaço que está sendo preenchido. O valor de Comp.% a 15,0 kPa do pó HD é 3,5 vezes maior que o do pó AP.

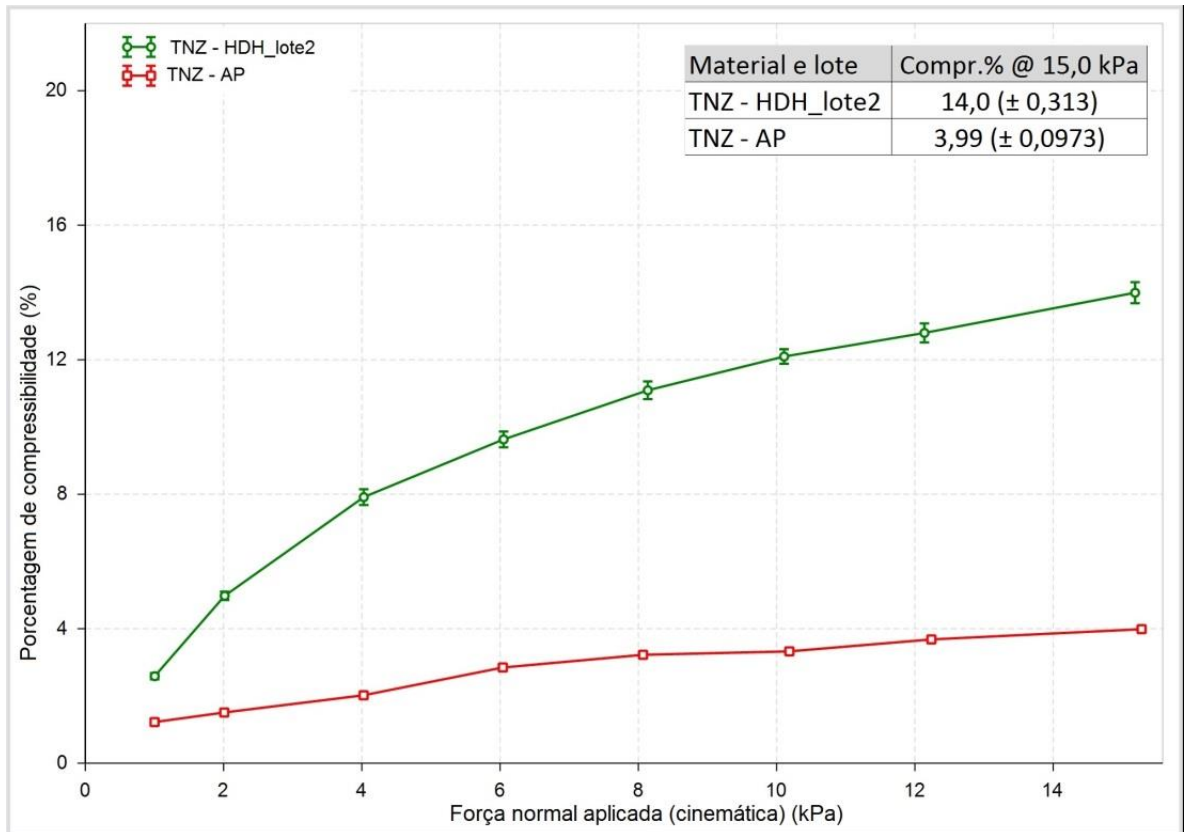


Figura 55 - Ensaio de compressibilidade dos pós HDH e AP.

A Figura 56 indica o efeito da força aplicada nos pós HDH e AP sobre a permeabilidade de ar na amostra compactada. Nota-se que o ar permeia melhor sobre o pó HDH que sobre o pó AP, em pressões mais baixas e que com o aumento da força aplicada esta diferença diminui. Como o pó HDH tem densidade aparente menor, tem mais espaços vazios entre as partículas e, por isto, deve permitir melhor a passagem do ar. À medida que se aumenta a pressão, devido à maior compressibilidade, esta diferença diminui e, com isto, os valores de permeabilidade se aproximam. Para os valores maiores de pressão (15 kPa), os valores ficam muito próximos.

De forma geral, a maior sensibilidade do parâmetro P na variação de carga aplicada no pó é um indicativo de maior coesão entre as partículas deste pó e, portanto, de uma maior dificuldade em escoar livremente. Desta forma, os valores medidos de P indicam que o pó HDH é o de maior coesão. O maior valor inicial de P, observado no pó HDH, está relacionado ao baixo empacotamento inicial das suas partículas, tendendo assim a se aproximar do valor do pó AP com o aumento da carga aplicada.

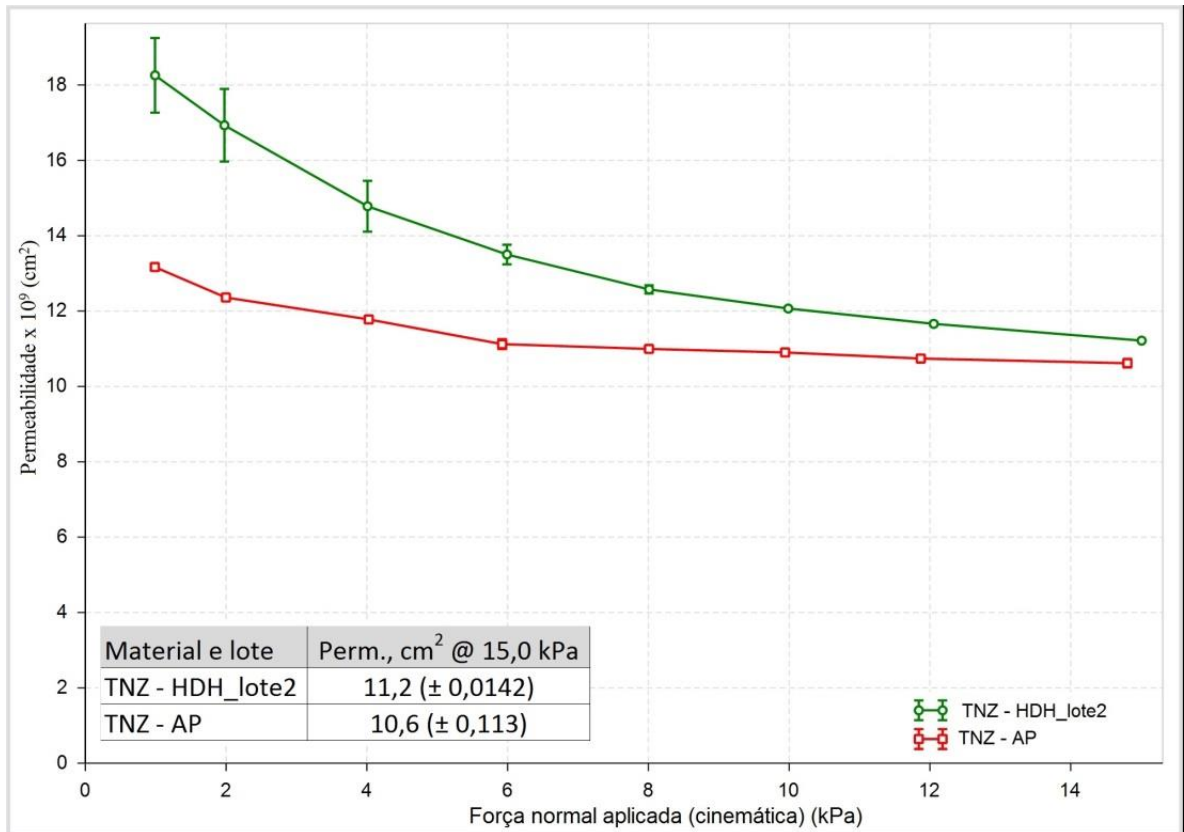


Figura 56 - Medidas de permeabilidade de ar em função da pressão de compactação nos pós HDH e AP.

A Figura 57 mostra a variação da força de cisalhamento das partículas de pó com a pressão de compactação do pó. No gráfico se nota que a força de cisalhamento no pó AP é menor que no pó HDH em todas as pressões de compactação. Também mostra o aumento desta força de acordo com o aumento da pressão de compactação. Esta diferença de comportamento pode ser explicada pela morfologia dos pós. O pó AP, por ser esférico, tem um escorregamento entre partículas mais facilitado e, com isto, aplica uma força menor de cisalhamento com a parede do recipiente. Esta diferença de força de cisalhamento pode influenciar no comportamento do pó no escoamento dentro de dutos de alimentação. Existem máquinas de manufatura aditiva que a alimentação do pó na cama é através de um silo e o pó escorre até a régua de espalhamento. Portanto, a maior força pode indicar maior dificuldade da distribuição do pó HDH e deve ser acompanhada.

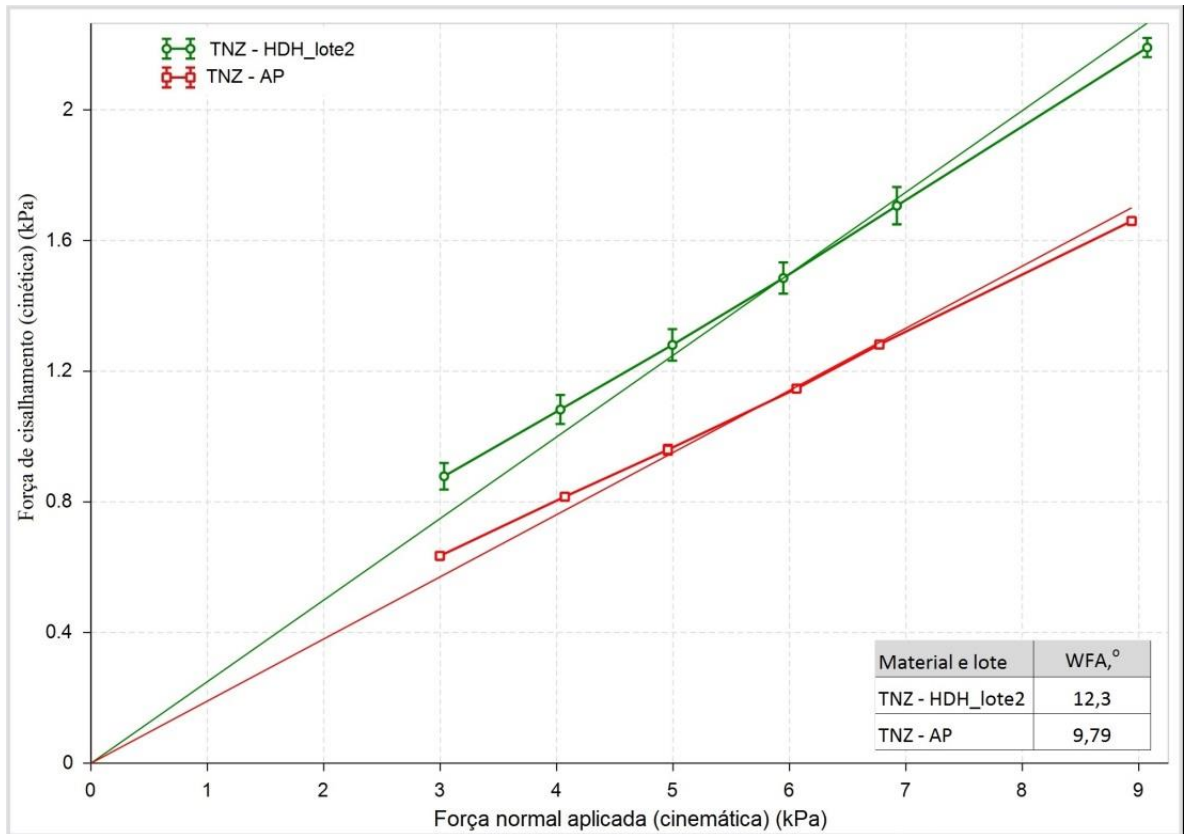


Figura 57 - Variação da força de cisalhamento das partículas de pó com a parede do recipiente em função da carga aplicada no mesmo para os pós HDH e AP.

6.6.6. Refletividade ao laser

O resultado da análise de refletividade mostrado na Figura 58 indicou que o pó HDH tem uma refletividade menor que o pó AP. O laser do equipamento utilizado no processo de FSL opera com comprimento de onda de 1.070 nm e, neste comprimento de onda, os valores de refletividade encontrados foram de 20,1 e 26,1 % para os pós HDH e AP respectivamente. A diferença entre os dois pós durante todo o espectro analisado variou de 6,5 a 4,2 %, sendo que o pó HDH apresentou valores inferiores. A diferença de 6% na refletividade do pó HDH pode ser considerada uma vantagem porque, com isto, o pó absorve mais a energia do laser comparativamente ao pó AP. Algumas explicações podem ser oferecidas para esta diferença de comportamento. Pode ser devido ao fato do pó HDH ter uma quantidade de partículas mais finas e a ocorrência de reflexão múltipla entre elas e/ou ao fato de ter um teor maior de oxigênio. A título de esclarecimento, a descontinuidade da refletividade ocorrida nos dois pós na faixa de 800 nm é uma característica do aparelho pela troca do elemento emissor de laser nesta faixa.

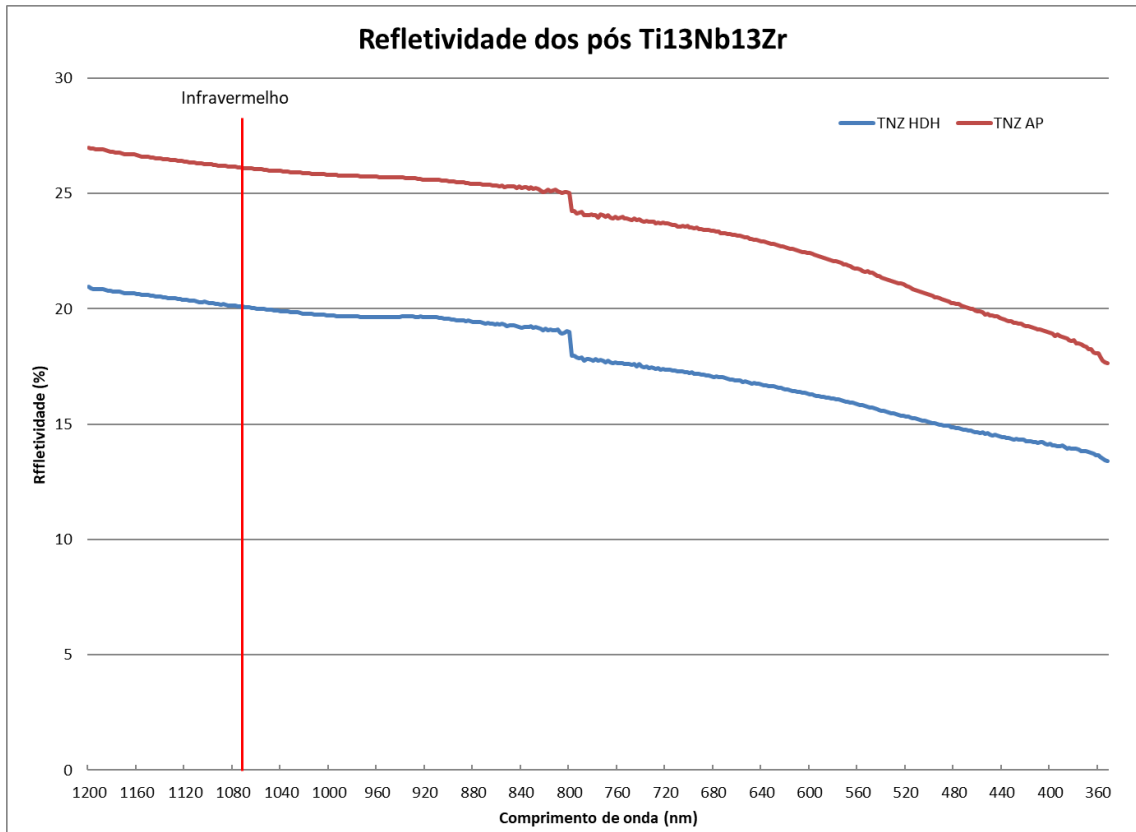


Figura 58 - Resultado dos índices de refletividade dos pós HDH e AP.

6.7. Fusão Seletiva a Laser

Os parâmetros utilizados no teste com a variação de potência e velocidade de escaneamento e os resultados dos cálculos de densidade da primeira rodada com o pó AP encontram-se expostos na Tabela 20. A Figura 59 mostra os corpos de prova impressos nesta primeira rodada. Nota-se corpos de prova com excesso de fusão para potências mais altas como 400 e 300 W com velocidades de escaneamento menores como 200 e 400 mm/s.

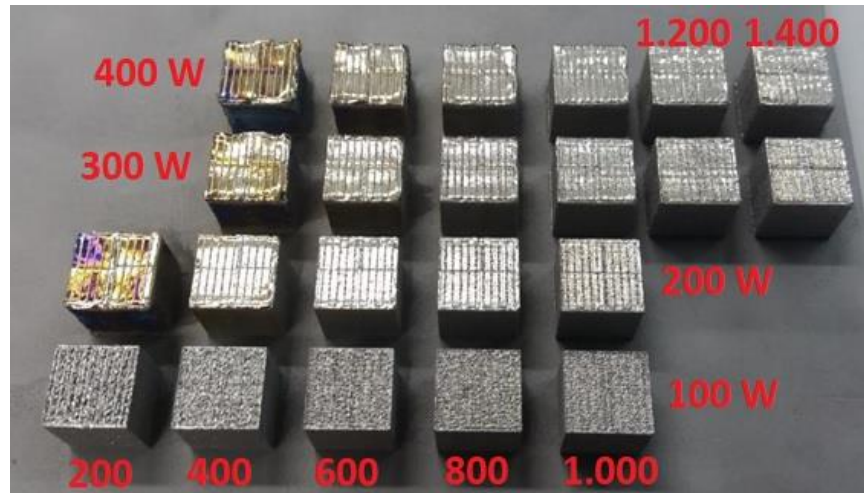


Figura 59 - Foto dos corpos de prova da 1ª rodada de impressão com o pó AP. No eixo vertical temos potência e no horizontal velocidade de escaneamento.

Tabela 20 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos por análise de imagens para o pó AP na rodada 1.

P (W)	V (mm/s)	DE J/mm ³	% de porosidade (Análise de imagens)	% de densificação (Análise de imagens)
100	200	167	1,36	98,64
	400	83	0,88	99,12
	600	56	0,93	99,07
	800	42	1,87	98,13
	1000	33	4,82	95,18
200	200	333	5,43	94,57
	400	167	11,79	88,21
	600	111	7,7	92,3
	800	83	3,26	96,74
	1000	67	0,78	99,22
300	400	250	8,31	91,69
	600	167	9,05	90,95
	800	125	3,7	96,3
	1000	100	4,48	95,52
	1200	83	3,54	96,46
	1400	71	0,1	99,9
400	400	333	5,5	94,5
	600	222	3,2	96,8
	800	167	5,64	94,36
	1000	133	2,77	97,23
	1200	111	2,28	97,72
	1400	95	1,66	98,34

Foi plotado um gráfico para se estudar a influência da velocidade de escaneamento na densificação do corpo de prova para uma mesma potência. Este gráfico encontra-se exposto na Figura 60. Para a menor potência de 100 W, nota-se uma diminuição da densificação com o aumento da velocidade de escaneamento. Por ser uma potência baixa, principalmente para este tipo de material, pode-se supor que o aumento da velocidade resultou em uma densidade de energia muito baixa e conseqüentemente numa falta de fusão das partículas. Já nas potências maiores, ocorre um fenômeno oposto. O aumento da velocidade resultou em elevação da densificação. Este fator poderia estar relacionado ao fato de, em velocidades menores, ocorrer uma formação de uma poça de fusão muito profunda que poderia resultar em formação de porosidade por um efeito descrito como *key-hole*. Seria um fenômeno semelhante ao “rechupe” dos processos de fundição.

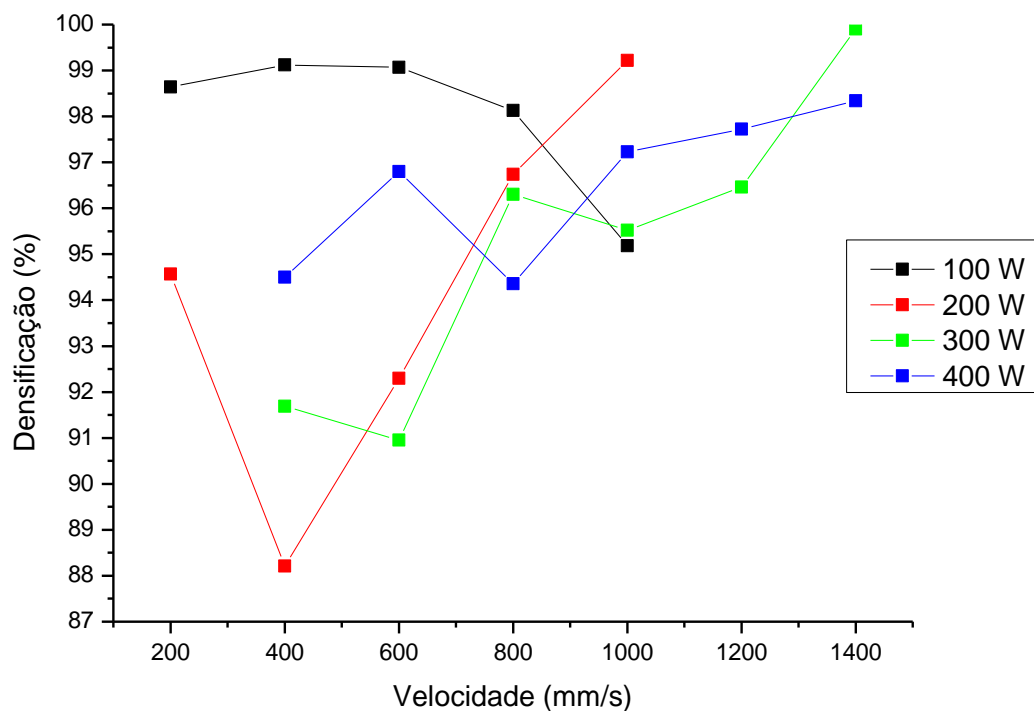


Figura 60 - Influência da velocidade de escaneamento na densificação estimada por imagem dos corpos de prova nas potências do laser utilizadas.

A fim de melhorar a visualização dos valores, foi montado um gráfico com a projeção da densificação em função da potência e da velocidade de varredura, apresentado na Figura 61. Neste gráfico podemos observar uma região com densificação acima de 98,5 % em potências

entre 150 e 350 W e velocidades acima de 900 mm/s. Um dos fatores importantes em MA é a velocidade de escaneamento. Quanto maior a velocidade de escaneamento, maior será a velocidade de produção da peça e, conseqüentemente, menor o custo de produção. Pelo observado nos valores de densificação, foi decidido fechar o campo de estudo, limitando a velocidade de escaneamento a valores acima de 900 mm/s e a potências entre 150 e 300 W.

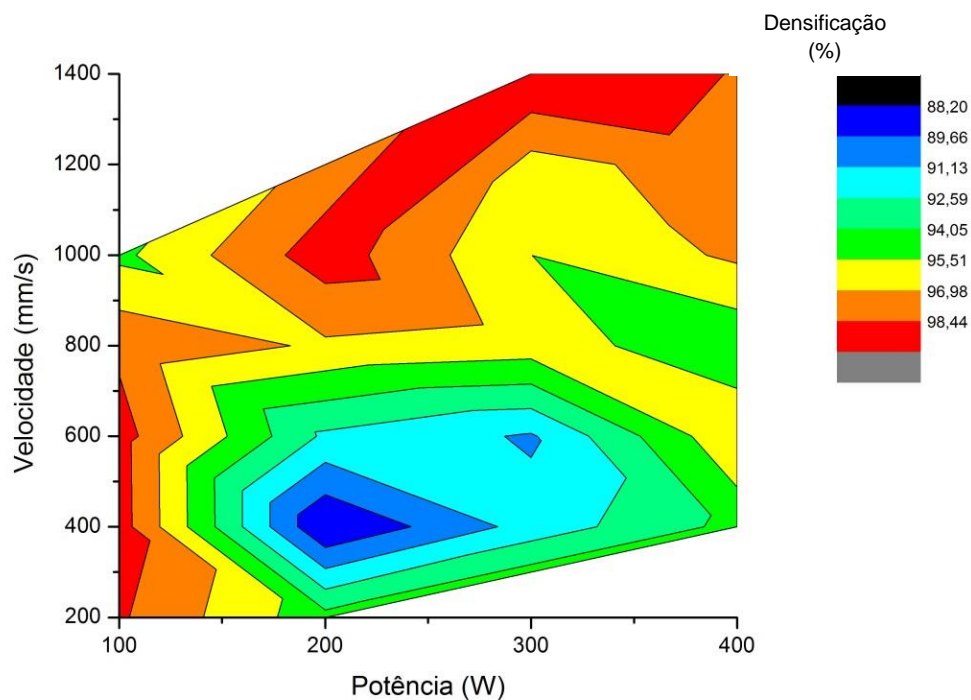


Figura 61 - Gráfico de densificação da rodada 1 com pó AP.

Com estes valores definidos, foi definida e realizada a segunda rodada com potências variando de 150 a 300 W e velocidades de escaneamento do laser variando de 900 a 1.400 mm/s, cujos resultados obtidos de densidade encontram-se expostos na Tabela 21 juntamente com os valores de potência e velocidades escolhidos. Pode-se notar nos resultados obtidos densificações variando de 97,99 até 99,93%, tendo uma grande região com valores superiores a 99,5%.

Tabela 21 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos por análise de imagens para o pó AP na rodada 2.

P (W)	V (mm/s)	DE J/mm ³	% de porosidade (Análise de imagens)	% de densificação (Análise de imagens)
150	900	56	0,07	99,93
	1000	50	0,15	99,85
	1100	45	0,14	99,86
	1200	42	0,14	99,86
	1300	38	1,02	98,98
	1400	36	2,01	97,99
200	900	74	0,47	99,53
	1000	67	0,18	99,82
	1100	61	0,27	99,73
	1200	56	0,19	99,81
	1300	51	0,42	99,58
	1400	48	0,30	99,70
250	900	93	0,45	99,55
	1000	83	0,77	99,23
	1100	76	0,33	99,67
	1200	69	0,10	99,90
	1300	64	0,10	99,90
	1400	60	0,32	99,68
300	900	111	0,52	99,48
	1000	100	0,23	99,77
	1100	91	0,19	99,81
	1200	83	0,64	99,36
	1300	77	0,32	99,68
	1400	71	0,19	99,81

A análise de densidade foi obtida a partir das imagens metalográficas mostradas na Figura 62.

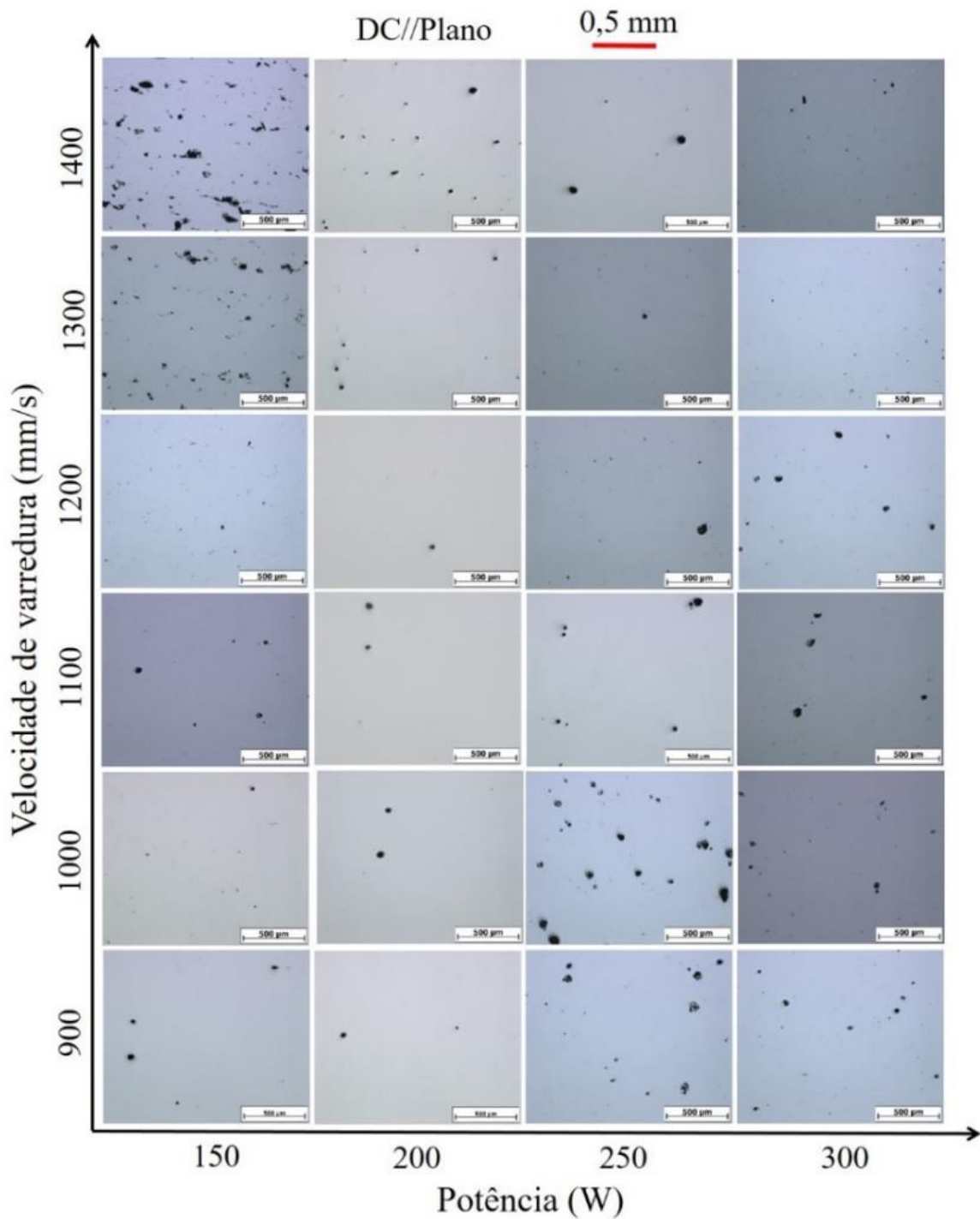


Figura 62 - Porosidade presente nas amostras da liga Ti13Nb13Zr produzidas por FSL em função dos parâmetros P e V para o pó AP. O plano de análise é paralelo à direção de construção (DC).

A projeção da densificação em função da potência e da velocidade de varredura da segunda rodada, com o pó AP, encontra-se exposta na Figura 63. Neste gráfico pode-se encontrar uma grande região com densificação acima de 99,7%, valores estes interessantes para o processo de manufatura aditiva.

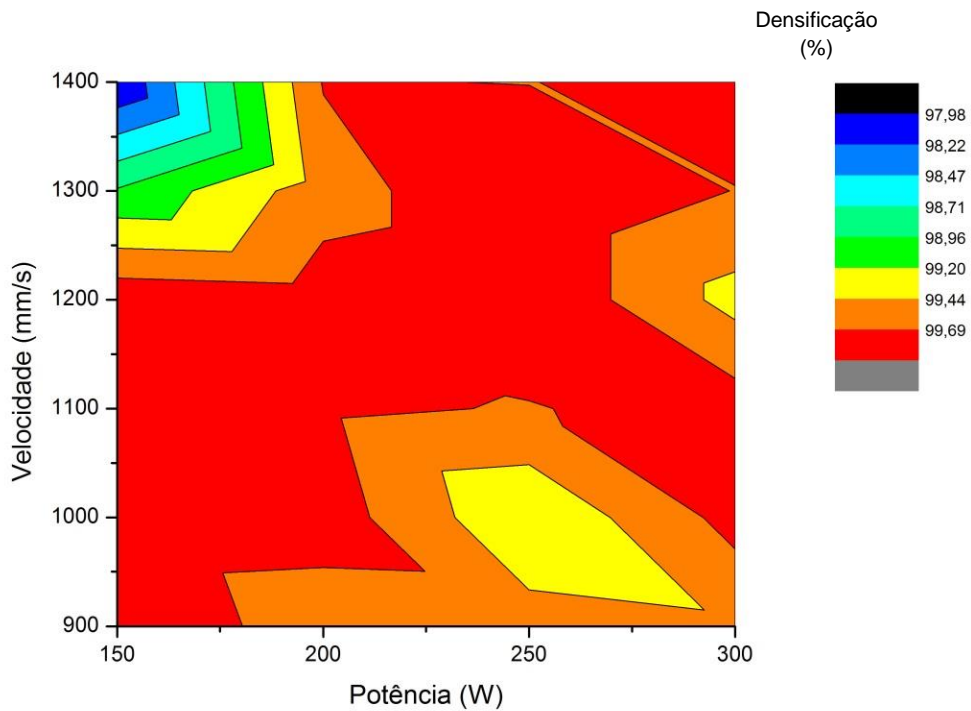


Figura 63 - Gráfico 3D de densificação da rodada 2 com pó AP.

Foi plotado um gráfico, apresentado na Figura 64, a fim de se estudar a influência da velocidade na densificação para todas as potências utilizadas. No gráfico pode-se notar que para a potência de 150 W, o aumento da velocidade, e a conseqüente diminuição da densidade de energia resultou em diminuição da densidade do corpo de prova. Já a potência de 250 W apresentou uma variação de densificação entre 99,23 e 99,90 %, assim como porosidade na observação por microscopia ótica. A potência de 200 W foi a que revelou uma maior estabilidade de densificação, variando de 99,53 a 99,82, estando todas portanto acima de 99,5%. A porosidade observada também foi menor. Portanto, para o pó AP, a potência de 200 W com velocidade de varredura na faixa de 1.100 mm/s se revelou a mais apropriada.

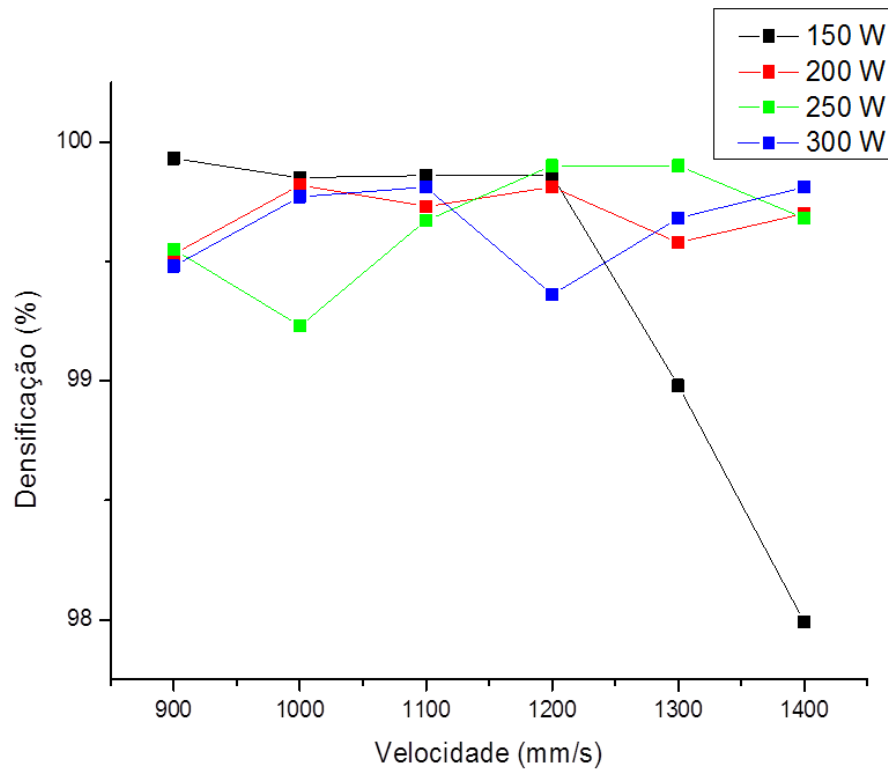


Figura 64 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação para potências de 150, 200, 250 e 300 W para o pó AP.

A terceira rodada foi realizada com o pó HDH e repetiu o mesmo PE da segunda rodada com o pó AP e os mesmos parâmetros de estratégia de varredura e espessura de camada de 30 μm . Também se repetiram os valores da distância entre feixe de 105 μm e diâmetro do feixe de 150 μm . Os valores de densidade pelo princípio de Arquimedes encontram-se expostos na Tabela 22. O ensaio de picnometria com gás hélio apresentou densidade da liga de $5,0371 \pm 0,0016 \text{ g/cm}^3$ que foi utilizado na determinação da porcentagem de densificação pelo método de Arquimedes. Na Figura 65 se observa os corpos de prova do experimento de determinação dos parâmetros de potência e velocidade do feixe de laser ainda na placa e na Figura 66 um detalhe de um corpo de prova no qual se pode ver no topo a estratégia de varredura do feixe de laser.



Figura 65 - Experimento de definição de parâmetros potência e velocidade do feixe de laser, com réplicas para o pó HDH.



Figura 66 - Detalhamento de um corpo de prova mostrando a estratégia de varredura do feixe de laser na peça produzida com pó HDH.

Tabela 22 - Valores de percentagem de porosidade, densidade e percentagem de densificação obtidos pelo método de Arquimedes. Pó HDH.

P (W)	V (mm/s)	DE J/mm ³	Densidade (Arquimedes) g/cm ³	% de densificação* (Arquimedes)
150	900	56	5,02	99,6
	1000	50	5,01	99,4
	1100	45	5,00	99,2
	1200	42	4,98	98,8
	1300	38	4,94	98,0
	1400	36	4,90	97,2
200	900	74	5,02	99,6
	1000	67	5,01	99,4
	1100	61	5,01	99,4
	1200	56	5,02	99,6
	1300	51	5,01	99,4
	1400	48	5,01	99,4
250	900	93	5,01	99,4
	1000	83	5,02	99,6
	1100	76	5,02	99,6
	1200	69	5,02	99,6
	1300	64	5,02	99,6
	1400	60	5,02	99,6
300	900	111	5,01	99,4
	1000	100	5,01	99,4
	1100	91	5,01	99,4
	1200	83	5,02	99,6
	1300	77	5,02	99,6
	1400	71	5,02	99,6

* densidade de referência = 5,04 g/cm³

No gráfico exposto na Figura 67, mostrando a variação da densificação em função da velocidade de escaneamento do laser para as quatro potências utilizadas, o fenômeno de diminuição da densificação com o aumento de velocidade para a potência de 150 W se repete em comparação ao pó AP.

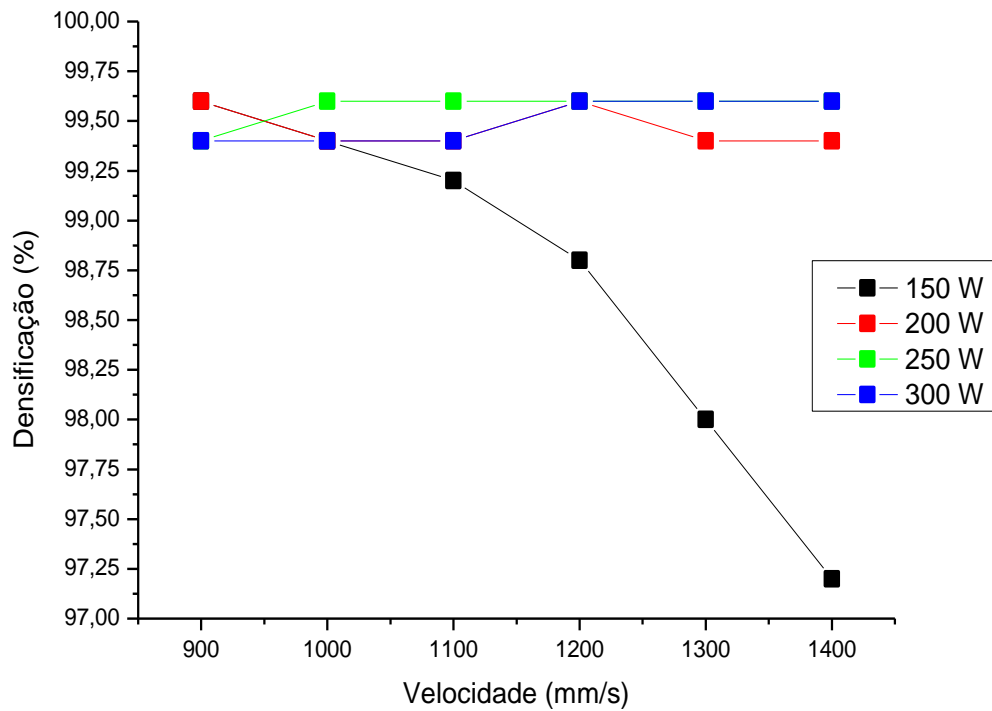


Figura 67 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação por Arquimedes para potências de 150, 200, 250 e 300 W para o pó HDH.

Apenas para efeito de comparação, foram escolhidas algumas amostras para análise metalográfica de porosidade. As micrografias das Figuras 68 a, b, c, d, foram retiradas dos corpos de prova de potência de 200 W e velocidades 1.000 e 1.100 mm/s, potência 250 W e velocidade 1.100 mm/s e potência 300 W e velocidade 1.100 mm/s, respectivamente. Pode-se verificar uma presença muito pequena de porosidade, corroborando com o resultado de densificação obtido pelo método de Arquimedes.

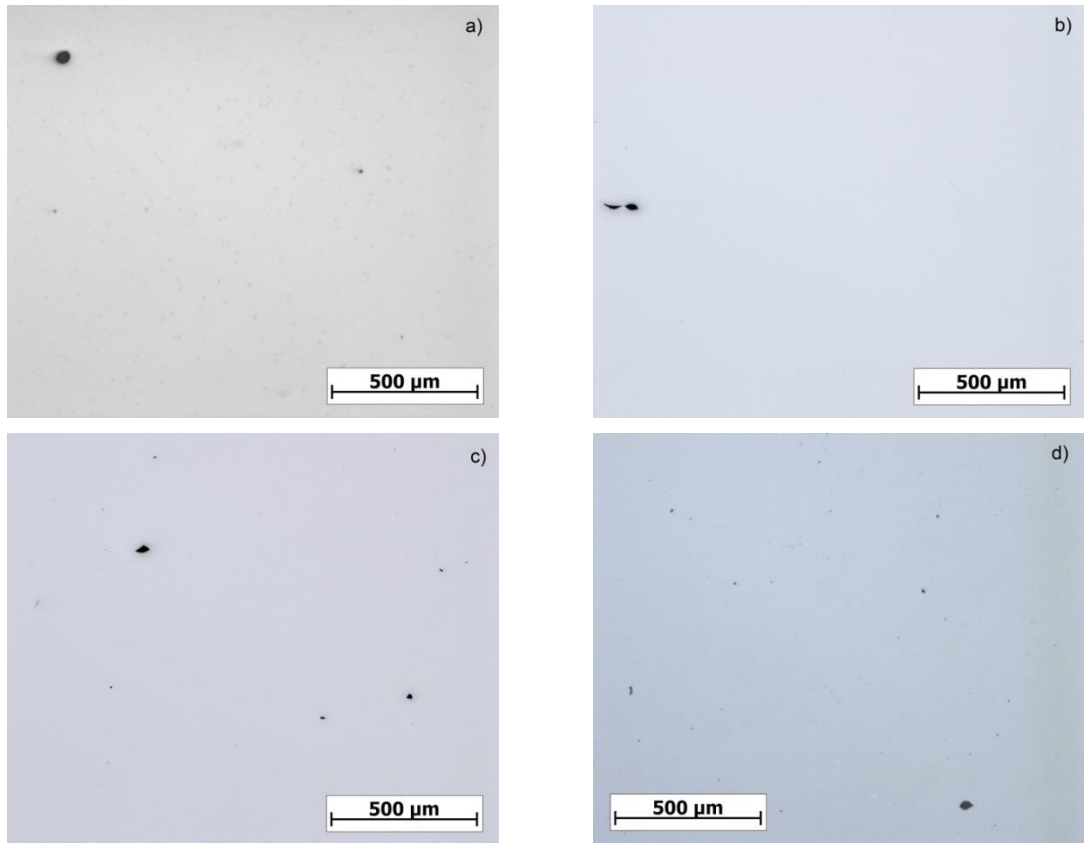


Figura 68 - Análise metalográfica de porosidade dos corpos de prova com: a) $P = 200 \text{ W}$, $V = 1.000 \text{ mm/s}$, b) $P = 200 \text{ W}$, $V = 1.100 \text{ mm/s}$, c) $P = 250 \text{ W}$, $V = 1.100 \text{ mm/s}$ d) $P = 300 \text{ W}$, $V = 1.100 \text{ mm/s}$.

A projeção com a projeção da densificação em função da potência e da velocidade de varredura da terceira rodada encontra-se exposta na Figura 69. Pode-se notar na projeção uma grande área de densificação acima de 99,5%, valores estes muito interessantes para a utilização de pós com morfologia irregular.

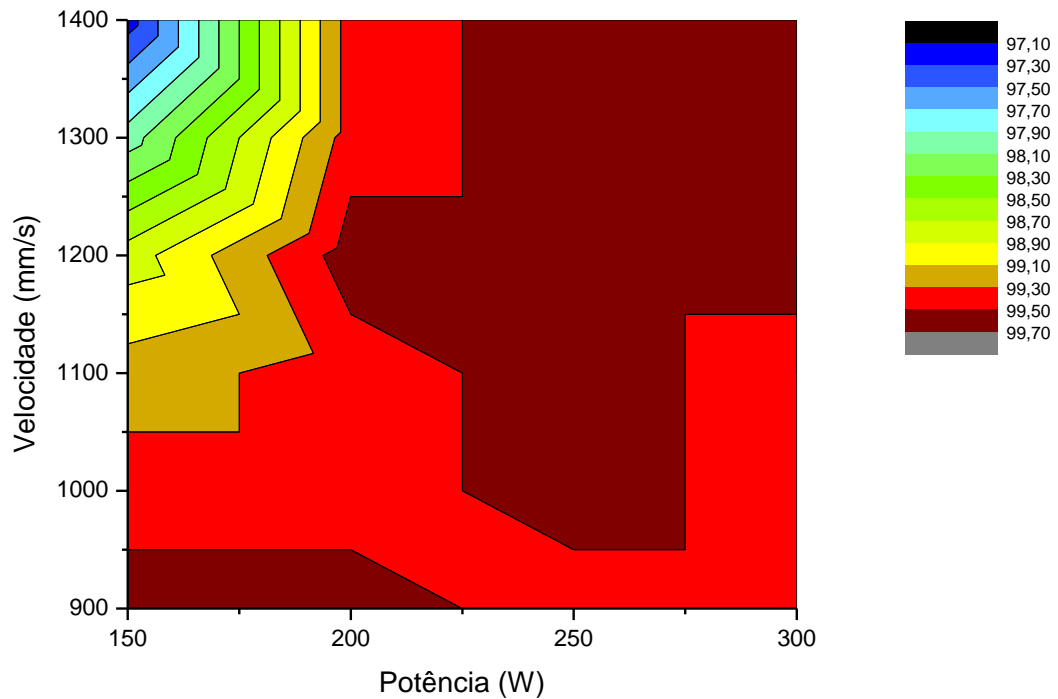


Figura 69 - Gráfico de densificação da rodada 3 com pó HDH.

No gráfico da Figura 70 é possível observar a influência da densidade de energia na densificação do pó HDH. Nota-se que, para uma boa densificação, a densidade de energia mais favorável deve estar no intervalo de 60 a 80 J/mm³. Observa-se também pelos resultados mostrados na Figura 71 que a densificação para 150 e 200 W apresentaram valores abaixo de 99,5 %. Para a potência de 300 W, a faixa com maior densificação é menor que a faixa de potência de 250 W. Portanto, a potência que melhores resultados apresentou para o pó HDH foi a de 250 W e com velocidade de varredura entre 1.000 e 1.400 mm/s. Como o processo de FSL pode apresentar defeitos de fusão incompleta para velocidade mais altas, chega-se à conclusão de que as velocidades de 1.100 e 1.200 m/s seriam as melhores opções para maior densificação para o pó HDH, diminuindo a possibilidade da ocorrência de falta de fusão pelas velocidades mais elevadas.

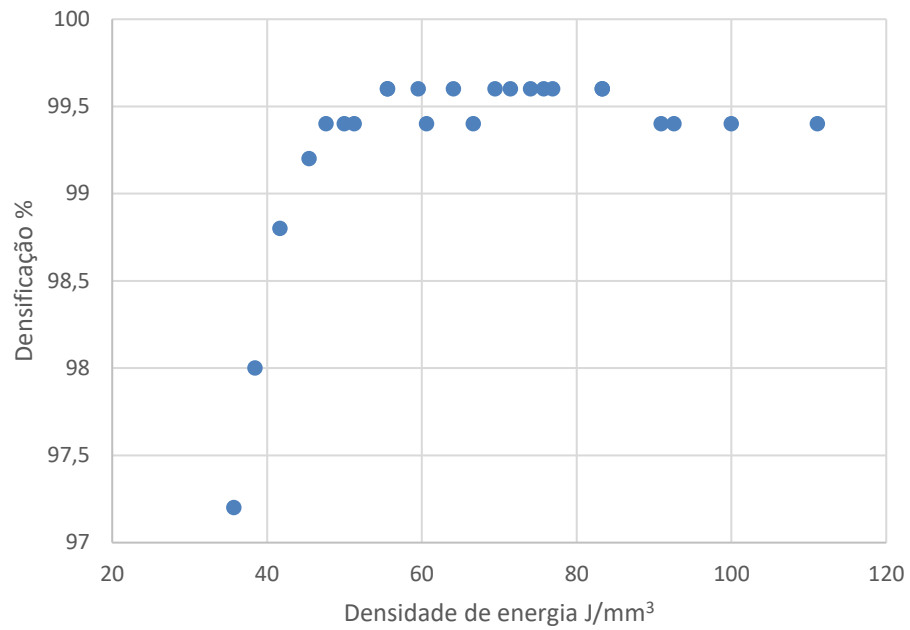


Figura 70 - Influência na densidade de energia sobre a densificação por Arquimedes no pó HDH.

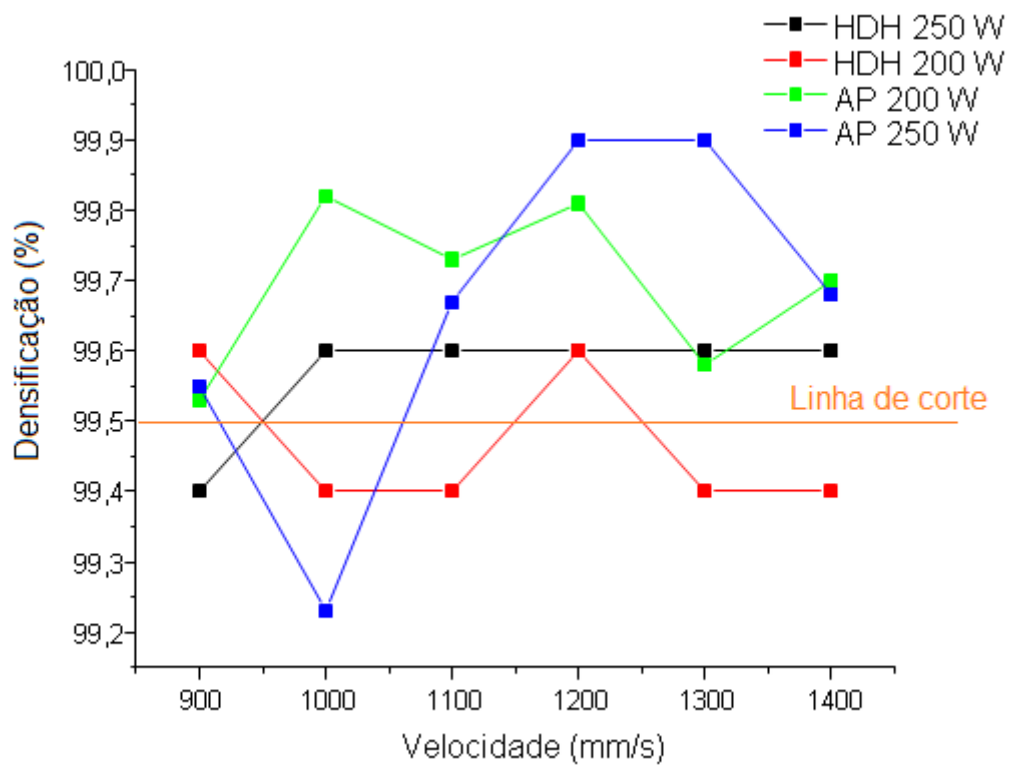


Figura 71 - Estudo da influência da velocidade de escaneamento na densificação para potências de 200 e 250W para os pós AP e HDH.

Um outro fator estudado foi a influência do rebaixamento da plataforma na quantidade de material espalhado na mesma e, com isto, a energia aplicada por massa. Foi então montada uma planilha para cálculo camada a camada da espessura real após fusão e resultante profundidade real da camada a receber o pó e a massa de pó depositada. A profundidade real seria a soma do rebaixamento mais a contração durante a fusão, de acordo com Jacob et al.⁸³. Neste trabalho, o autor calculou uma densidade que chamou de densidade de cama de pó onde imprimiu uma cápsula oca com volume determinado e mediu a massa de pó que ficou retida nesta cápsula. O comparativo com a densidade aparente mostrou valores muito próximos. Para nosso cálculo, adotamos algumas premissas:

- Como Jacob et al.⁸³ encontraram valores próximos entre densidade da cama de pó e densidade aparente, foi adotada a densidade aparente nos cálculos. Portanto $DA_{PHDH} = 1,51 \text{ g/cm}^3$ e $DA_{AP} = 2,80 \text{ g/cm}^3$;
- A densificação adotada do material fundido foi de 99,5% por ser a densificação definida como mínima;
- Quantidade de pó aplicada no espalhamento ser a mesma;
- Desenho do corpo de prova ser o mesmo para os tipos de pó;
- A densidade da liga foi a determinada no ensaio de picnometria e com valor de $5,04 \text{ g/cm}^3$.

Na Tabela 23 aparecem os valores calculados para o pó AP com os seguintes valores:

C = número da camada

R = Rebaixamento da plataforma = 0,003mm

RT = Rebaixamento total da plataforma

MN = Massa de material relativo ao rebaixamento da plataforma

HPF = Altura do pó relativo ao rebaixamento após fusão

HFT = Altura total de material fundido

PLF = Profundidade liberada na fusão

PR = Profundidade real

L = Largura da cama = 250 mm

C = Comprimento da cama = 250 mm

DL = Densidade da Liga = $5,04 \text{ g/cm}^3$

Os cálculos para cada valor são os seguintes:

$$RT_n = C_n \times R_n \quad (12)$$

$$MN_n = MN_{n-1} \times L \times C \times Dap \quad (13)$$

$$HPF_n = (MN_n / (L \times C \times DL)) / DL \quad (14)$$

$$HFT_n = HFT_{n-1} + HPF_n \quad (15)$$

$$PLF_n = RT_n - HFT_n \quad (16)$$

$$PR_n = PLF_n + R \quad (17)$$

Tabela 23 - Cálculo de espessura real de camada e massa de pó aplicada para o pó AP.

C	RT (mm)	MN (g)	HPF (mm)	HFT (mm)	PLF (mm)	PR (mm)
1	0,003	5,250	0,002	0,002	0,001	0,0043
2	0,006	7,569	0,002	0,004	0,002	0,0049
3	0,009	8,593	0,003	0,007	0,002	0,0052
4	0,012	9,045	0,003	0,010	0,002	0,0053
5	0,015	9,245	0,003	0,013	0,002	0,0053
6	0,018	9,333	0,003	0,016	0,002	0,0054
7	0,021	9,372	0,003	0,019	0,002	0,0054
8	0,024	9,389	0,003	0,022	0,002	0,0054
9	0,027	9,397	0,003	0,025	0,002	0,0054
10	0,03	9,400	0,003	0,028	0,002	0,0054
11	0,033	9,402	0,003	0,031	0,002	0,0054
12	0,036	9,402	0,003	0,034	0,002	0,005
13	0,039	9,403	0,003	0,037	0,002	0,0054
14	0,042	9,403	0,003	0,040	0,002	0,0054
15	0,045	9,403	0,003	0,043	0,002	0,0054
16	0,048	9,403	0,003	0,046	0,002	0,0054
17	0,051	9,403	0,003	0,049	0,002	0,0054
18	0,054	9,403	0,003	0,052	0,002	0,0054
19	0,057	9,403	0,003	0,055	0,002	0,0054
20	0,06	9,403	0,003	0,058	0,002	0,0054
21	0,063	9,403	0,003	0,061	0,002	0,0054
22	0,066	9,403	0,003	0,064	0,002	0,0054
23	0,069	9,403	0,003	0,067	0,002	0,0054
24	0,072	9,403	0,003	0,070	0,002	0,0054
25	0,075	9,403	0,003	0,073	0,002	0,0054
26	0,078	9,403	0,003	0,076	0,002	0,0054
27	0,081	9,403	0,003	0,079	0,002	0,0054
28	0,084	9,403	0,003	0,082	0,002	0,0054
29	0,087	9,403	0,003	0,085	0,002	0,0054
30	0,09	9,403	0,003	0,088	0,002	0,0054
31	0,093	9,403	0,003	0,091	0,002	0,0054
32	0,096	9,403	0,003	0,094	0,002	0,0054

A Figura 72 mostra a variação da quantidade de pó AP adicionada levando-se em conta a contração após fusão deste pó e, portanto, utilizando a espessura real desta camada. Pode-se notar que após a camada 10, esta variação já apresenta um valor praticamente estável, o que também é indicado por Jacob et al.⁸³. Os valores encontrados após 10 camadas foram de aplicação de 9,403 g de pó da liga Ti13Nb13Zr AP e uma profundidade de camada de 54µm real, somando-se o rebaixamento da plataforma mais a contração na fusão.

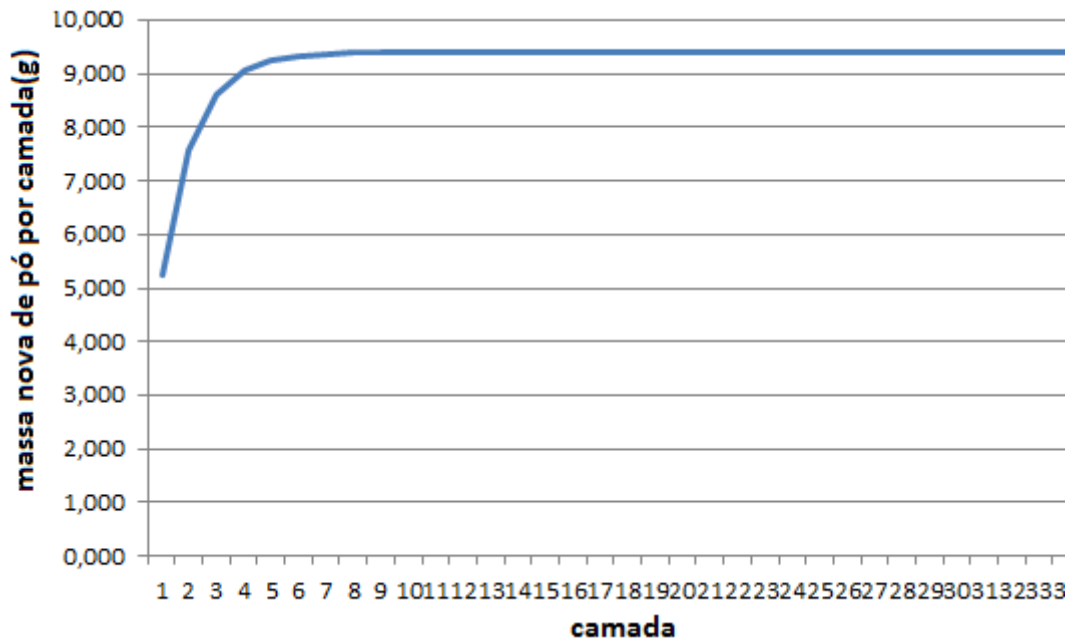


Figura 72 - Variação da quantidade de pó adicionada após rebaixamento e contração do pó na fusão, para o pó AP.

Os valores apresentados na Tabela 24 utilizam os mesmos cálculos, porém com a densidade do pó HDH. Pode-se notar que a profundidade real PR do pó AP tende a um valor de 54 µm enquanto para o pó HDH tende a um valor de 100 µm. Com isto, e a relação entre as densidades aparentes dos pós, pode-se inferir que um fator compensa o outro e, por isto, a quantidade de pó adicionada nas camadas, após um determinado tempo passa a ser semelhante.

Tabela 24 - Cálculo de espessura real de camada e massa de pó aplicada para o pó HDH.

C	RT (mm)	MN (g)	HPF (mm)	HFT (mm)	PLF (mm)	PR (mm)
1	0,003	2,831	0,001	0,001	0,002	0,0051
2	0,006	4,810	0,002	0,002	0,004	0,0066
3	0,009	6,193	0,002	0,004	0,005	0,0076
4	0,012	7,159	0,002	0,007	0,005	0,0083
5	0,015	7,835	0,002	0,009	0,006	0,0088
6	0,018	8,307	0,003	0,012	0,006	0,0092
7	0,021	8,637	0,003	0,015	0,006	0,0094
8	0,024	8,868	0,003	0,017	0,007	0,0096
9	0,027	9,029	0,003	0,020	0,007	0,0097
10	0,030	9,141	0,003	0,023	0,007	0,0098
11	0,033	9,220	0,003	0,026	0,007	0,0098
12	0,036	9,275	0,003	0,029	0,007	0,0099
13	0,039	9,314	0,003	0,032	0,007	0,0099
14	0,042	9,340	0,003	0,035	0,007	0,0099
15	0,045	9,359	0,003	0,038	0,007	0,0099
16	0,048	9,372	0,003	0,041	0,007	0,0099
17	0,051	9,381	0,003	0,044	0,007	0,0099
18	0,054	9,388	0,003	0,047	0,007	0,0100
19	0,057	9,392	0,003	0,050	0,007	0,0100
20	0,060	9,395	0,003	0,053	0,007	0,0100
21	0,063	9,398	0,003	0,056	0,007	0,0100
22	0,066	9,399	0,003	0,059	0,007	0,0100
23	0,069	9,400	0,003	0,062	0,007	0,0100
24	0,072	9,401	0,003	0,065	0,007	0,0100
25	0,075	9,402	0,003	0,068	0,007	0,0100
26	0,078	9,402	0,003	0,071	0,007	0,0100
27	0,081	9,402	0,003	0,074	0,007	0,0100
28	0,084	9,402	0,003	0,077	0,007	0,0100
29	0,087	9,402	0,003	0,080	0,007	0,0100
30	0,090	9,403	0,003	0,083	0,007	0,0100
31	0,093	9,403	0,003	0,086	0,007	0,0100
32	0,096	9,403	0,003	0,089	0,007	0,0100

A Figura 73 mostra a variação da quantidade de pó HDH depositada na cama de pó após o rebaixamento mais a contração após fusão. Nota-se o valor semelhante ao encontrado para o pó AP. A maior diferença ocorre nas primeiras camadas onde a quantidade de pó nova adicionada para o pó AP é maior. No caso do pó HDH, a simulação indicou uma massa de 9,403 g e a profundidade real de 100 μm . Portanto, a mesma massa de pó seria aplicada, porém com profundidades diferentes. O fator que permite resultar na mesma massa é a

diferença de densidade aparente. Uma simulação utilizando-se o rebaixamento da plataforma para o pó HDH de 60 μm indicou uma massa nova após 10 camadas de 18,8 g. Esses números indicam que a decisão de não aumentar o rebaixamento para o pó de menor densidade aparente foi sensata, pois iria resultar em uma maior quantidade de pó na plataforma e numa conseqüente menor densidade de energia para a mesma potência.

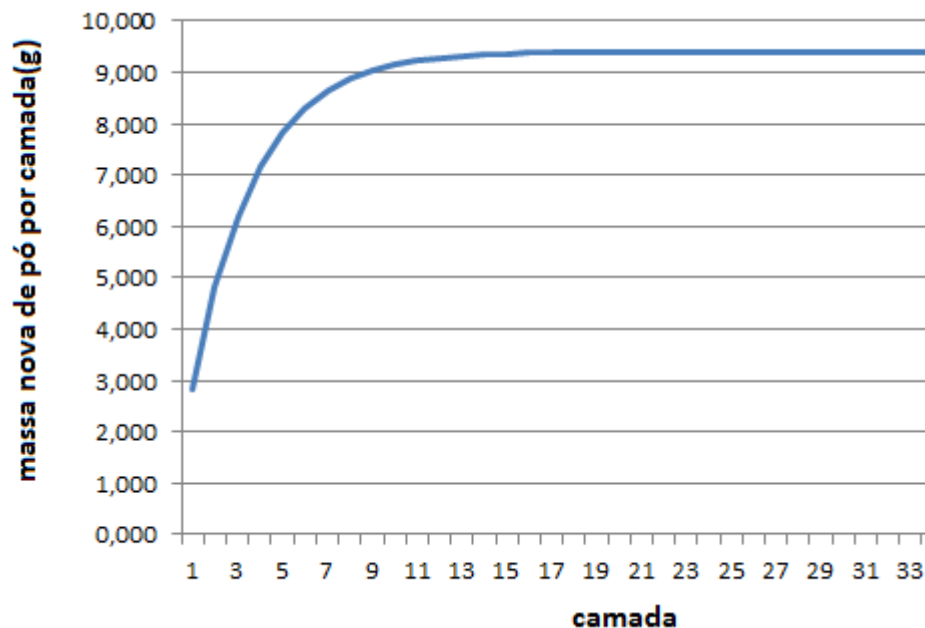


Figura 73 - Variação da quantidade de pó adicionada após rebaixamento e contração do pó na fusão, para o pó HDH.

Medidas de dureza HV 1N foram realizadas para as amostras 7, 8, 10, 11, 13, 14 e 16 impressas com o pó HDH. Já com as amostras do pó AP, foram analisadas as de número 6, 8 e 19. A Tabela 25 mostra os resultados obtidos junto com os parâmetros utilizados na impressão 3D. Nota-se com os resultados que os pós HDH apresentaram uma variação de dureza de 335 a 363 HV enquanto os pós AP apresentaram valores de 233 a 256 HV. Esta diferença de dureza de aproximadamente 100 pontos entre os pós pode ser resultado de teores de N e O mais elevados nos corpos de prova impressos que utilizaram o pó HDH em comparação com os que utilizaram o pó AP. Os valores de O, N e H foram analisados e encontram-se expostos na Tabela 26, juntamente com as especificações máximas destes elementos na norma ASTM B348/B348M – 19⁸⁰. Nesta norma, os corpos de prova produzidos com o pó HDH apresentam valores acima do especificado para o titânio grau 1 porém dentro da especificação para o grau 4. Nicholson⁸⁴ em sua revisão sobre ligas de titânio para materiais odontológicos, verificou que o titânio grau 4 teria vantagens sobre o

grau 1 por ter melhor resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida de oxigênio. Por este motivo, segundo ele, esta liga é mais utilizada em implantes dentários.

Em um comparativo da mesma liga com corpos de prova produzidos por fundição, Dimic et al.³⁶ indicam que a dureza varia de 230 HV para estrutura bruta de fusão a até 360 HV após deformação plástica severa. Portanto, a elevação de dureza resultante do excesso de oxigênio e de nitrogênio foi semelhante à ocorrida pela deformação severa.

Tabela 25 - Medidas de dureza Vickers em amostras produzidas com pó HDH e AP com diferentes densidades de energia.

Amostra	Tipo	Potência (W)	Velocidade (mm/s)	Densidade (%)	DE (J/mm ³)	HV 1N média
7	HDH	200	900	99,6	71	347
10		200	1000	99,4	63	335
8		200	1100	99,4	58	346
11		200	1200	99,6	53	344
13		250	900	99,4	88	352
16		250	1000	99,6	79	357
14		250	1100	99,6	72	363
6		AP	150	1400	98	34
8	200		1100	99,8	58	247
19	300		900	99,4	106	256

Tabela 26 - Teores de H, N e O dos corpos de prova impressos com os pós HDH e AP.

Pó utilizado	Amostra	DE (J/mm ³)	Dureza (HV 1N)	Teores (% massa)		
				N	O	H
HDH	10	63	335	0,041	0,436	0,0049
PA	8	58	247	0,030	0,143	-
Ti grau 1				0,03	0,18	0,015
Ti grau 4				0,05	0,40	0,015

Com base nos resultados encontrados de teor de oxigênio e de nitrogênio, existem alguns fatores a serem discutidos. De acordo com as normas para Ti Comercialmente Puro (CP), Ti13Nb13Zr e Ti6Al4V cujas especificações de resistência à tração, tensão normal de escoamento e alongamento estão expostas na Tabela 27, a liga Ti13Nb13Zr pode apresentar valores de resistência à tração e tensão normal de escoamento semelhantes à Ti6Al4V e superiores ao Ti CP. Uma elevação dos teores de oxigênio e nitrogênio resultariam em um efeito de endurecimento por solução sólida (confirmado aqui pelo aumento da dureza na liga

produzida com o pó HDH) e na resultante elevação destas propriedades mecânicas. A contrapartida redução dos valores de alongamento poderia não ser um problema já que a liga Ti13Nb13Zr apresenta valores superiores à liga Ti6Al4V, portanto, teria espaço para alguma queda destes valores.

Tabela 27 - Propriedades mecânicas das ligas Ti13Nb13Zr, Ti6Al4V e Ti CP de acordo com as normas ASTM.

Fonte	Propriedade mecânica	Tratamento térmico	Material			
			Ti13Nb13Zr	Ti6Al4V	Ti CP	
					Grau 1	Grau 4
ASTM F1713– 08 ⁷⁹	Resistência à tração (MPa)	Envelhecida	860			
		Solubilizada	550			
	Tensão normal de escoamento (MPa)	Envelhecida	725			
		Solubilizada	345			
	Alongamento (%)	Envelhecida	8			
		Solubilizada	15			
ASTM B348/B348 M – 19 ⁸¹	Resistência à tração (MPa)			240	550	
	Tensão normal de escoamento (MPa)			138	483	
	Alongamento (%)			24	15	
ASTM F1472 – 20 ⁸⁵	Resistência à tração (MPa)			895 a 930		
	Tensão normal de escoamento (MPa)			825 a 869		
	Alongamento (%)			6 a 10		

De acordo com McCracken et al.⁴⁹, a distribuição do teor de oxigênio de acordo com o tamanho de partículas indica que quanto menor a partícula, maior o teor de oxigênio. Isto pode indicar que, se este mesmo pó for utilizado em outros processos de manufatura aditiva como Fusão por Feixe de Elétrons ou Deposição Direta com Energia, que requerem pós na faixa de 45 a 100 µm, pode ter resultados ainda melhores que por FSL. Sun et al.³⁹ também indicaram esta elevação do teor de oxigênio com a diminuição do tamanho de partículas e no gráfico da Figura 74 pode-se notar que com o aumento do tamanho de partículas de um valor médio de 35 µm para 75 µm, o teor de oxigênio muda da faixa de 1.500 a 2.700 ppm para a faixa de 1.200 a 1.700 ppm para pós de Ti6Al4V atomizados a plasma.

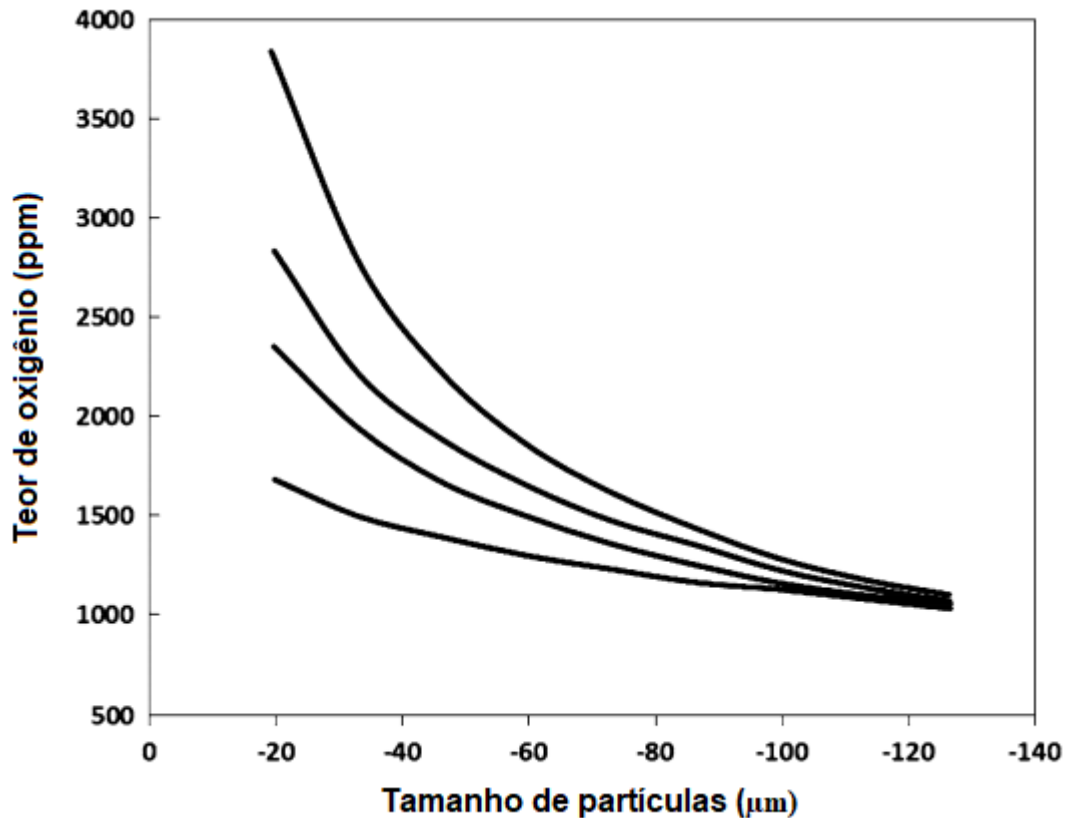


Figura 74 - Efeito do tamanho de partículas no teor de oxigênio em pó AP de Ti6Al4V. (As quatro curvas representam quatro condições diferentes de parâmetros de atomização).³⁹

Em seu trabalho, Narra et al.⁴⁰ experimentaram a utilização de pó de Ti6Al4V HDH em processo de fusão por feixe de elétrons e indicaram que, por ser um pó com tamanho de partículas maior, não apresentou diferença significativa de escoabilidade e “espalhabilidade” entre pó AP e HDH. Nestes experimentos, conseguiram atingir boa densificação com alguns ajustes no sistema de espalhamento do pó e nos parâmetros de operação da máquina. Isto corrobora a sugestão de se utilizar o processo HDH para utilização neste tipo de equipamento.

7 CONCLUSÕES

- Foi possível obter uma densificação no processo de FSL acima de 99,5% da liga Ti13Nb13Zr, utilizando-se um pó produzido pelo processo HDH, mesmo apresentando morfologia irregular e consequente baixa escoabilidade. Os resultados obtidos permitem deduzir que o processo desenvolvido neste trabalho produziu um pó HDH com boa “printabilidade”. Este resultado abre possibilidades de outras ligas passíveis de hidratação também serem desenvolvidas para este processo. Mesmo outros processos como atomização à água, que é um método muito utilizado na produção de pós para metalurgia do pó, que produzem pós também irregulares, podem ser testados para FSL;
- Também foram desenvolvidos parâmetros do processo de FSL de densificação acima de 99,5% para o pó AP. A região de alta densificação no gráfico de potência versus velocidade do pó AP teve regiões semelhantes às encontradas no pó HDH;
- O processo de fusão da liga em forno de feixe de elétrons possibilitou formar uma liga com ligeira heterogeneidade que, ao ser transformada em pó e homogeneizada, apresentou um pó com distribuição de elementos de liga homogênea;
- Os parâmetros desenvolvidos para a hidratação da liga atingiram teor de hidrogênio próximo ao teórico e resultaram em material frágil propício à moagem em particulado com tamanho de partículas apropriado ao processo de FSL. Caso o interesse seja o de produzir pó de granulometria mais grosseira, uma possibilidade a ser testada seria de realizar uma hidratação incompleta para se ter a possibilidade de uma moagem que resulta neste pó de maior tamanho de partículas. Outra possibilidade técnica na operação do moinho de jatos seria com a utilização de bicos do moinho com diâmetro do furo menor, diminuindo assim a velocidade do gás de moagem e consequentemente a força de moagem;
- Os parâmetros de moagem no moinho de jatos possibilitaram produzir pó com distribuição de tamanho de partículas na faixa abaixo de 45 μ m semelhantes ao pó AP adquirido para o projeto. Isto só foi possível no limite de operação do equipamento, sendo que as demais condições de operação resultaram em pó mais fino e instável, entrando em combustão rapidamente;
- Os teores de nitrogênio e hidrogênio após a desidratação foram inferiores aos especificados na norma. Já o teor de oxigênio se encontrou acima do especificado

para a liga Ti13Nb13Zr, porém próximo ao especificado pela norma de ligas de titânio grau 4;

- Este teor de oxigênio mais elevado no pó HDH aparentemente foi o responsável pelo aumento de dureza Vickers. Como trabalho futuro, seria interessante a realização de ensaios de propriedades mecânicas para estudo do efeito nas mesmas.
- Os parâmetros que apresentaram melhor resultados de densificação foram os de potência de 200 W e velocidade de varredura do laser de 1.100 mm/s para o pó AP e potência de 250W e velocidade de varredura do laser de 1.100 ou 1.200 mm/s para o pó HDH. Com isto, o cálculo de densidade de energia tradicional indicaria valores de 61 J/mm^3 para o pó AP e 76 ou 69 J/mm^3 para o pó HDH. Uma possível explicação para este valor superior para o pó HDH seria o efeito levantado neste trabalho da diferença da profundidade das camadas de pó.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por se tratar de um trabalho que pode resultar em modificações no entendimento das características dos pós a serem utilizados em MA, torna-se importante a continuação deste trabalho. Os seguintes itens são propostos:

- Ensaaios de propriedades mecânicas: realizar ensaios de fadiga e de tração para analisar as características da peça produzida por FSL a partir de pós HDH. Analisar o efeito dos teores de oxigênio nos corpos de prova;
- Produzir um material da liga Ti13Nb13Zr com tamanho de partículas na faixa de 45 a 100 μm para testes em Fusão por Feixe de Elétrons e Deposição Direta com Energia. Analisar o teor de oxigênio neste pó;
- Hidretar parcialmente a liga, diminuindo sua fragilidade, permitindo que o hidreto permaneça mais tempo no moinho por jatos, resultando assim em partículas menos irregulares;
- Analisar a influência da maior absorção do laser na formação da poça de fusão durante o processo de fusão seletiva a laser.
- Uma possibilidade que pode melhorar tanto a escoabilidade do pó quanto diminuir a contaminação com oxigênio seria aplicar o processo descrito por Sun et al.⁸⁶ nomeado como granulação – sinterização – desoxigenação GSD. Por este processo, o pó hidretado e moído passa por um spray dryer para granulação, em seguida os grânulos são colocados em um forno para sinterização e desidratação a temperatura por volta de 1.200 °C e, por último reduzido com a utilização de magnésio ou cálcio metálico. Após a redução o pó formado é lavado com ácido clorídrico para remoção de cálcio. O pó resultante fica com formato esférico e reduzido teor de oxigênio.
- Proceder com esferoidização do pó HDH e analisar os efeitos deste processo no teor de oxigênio.
- Realizar testes com a utilização do processo de pressão isostática a quente para diminuição da porosidade com possível efeito de aumento na vida em fadiga da liga.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Manufatura Aditiva - Princípios Gerais - Terminologia**. 2018. ABNT NBR ISSO/ASTM 52900.2018.
- 2 Wohlers Report 2020. Disponível em: <<https://wohlersassociates.com/>>. Acesso em 17/7/2021.
- 3 Wohlers Report 2018. Disponível em: <<https://wohlersassociates.com/>>. Acesso em 17/7/2021.
- 4 GE. *Agrees to Purchase Controlling Shares of Arcam AB*. 2016. Disponível em: <<https://www.ge.com/additive/press-releases/ge-agrees-purchase-controlling-shares-arcam-ab>>. Acesso em: 17 jul. 2021.
- 5 SMARTECH. *SmarTech Publishing Announces Metal Powder Shipments for Additive Manufacturing to Reach \$520 Million by 2019*. Disponível em: <<https://www.smartechanalysis.com/news/metal-powder-shipments-am/>>. Acesso em: 17 jul. 2021.
- 6 WHEELER, A. *Expanding the capability of Arcam AB's ability to produce atomized titanium alloy for additive manufacturing, subsidiary AP&C announces functionality of its third atomization reactor*. 2015. Disponível em: <<https://www.engineering.com/story/apcs-third-plasma-atomization-reactor-put-into-service>>. Acesso em: 17 jul. 2021.
- 7 ZENGH, B.; LIN, Y.; ZHOU, Y.; LAVERNIA, E.L. *Gas Atomization of Amorphous Aluminum Powder: Part II. Experimental Investigation*. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Dezembro 2009, 995-1004. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9277-4>
- 8 OVCHINNIKOV, A.; SMOLYAK, Y.; DZHUGAN, A.; YUNUSOV, E.; IANKO, T.; PANOV, S. *Technology of new Generation Titanium Alloys Powder for Additive Technology. The Ninth International Conference on Material Technologies and Modeling, Proceedings*. MMT-2016.
- 9 XU, W.; XIAO, S.; LU, X.; CHEN, G.; LIU, C.; QU, X. *Fabrication of commercial pure Ti by selective laser melting using hydride-dehydride titanium powders treated by ball milling*. **Journal of Materials Science & Technology**, 35 (2019) 322–327.
- 10 ELIAS, C.N.; LIMA, J.H.C.; VALIEV, R.; MEYERS, M.A. *Biomedical Applications of Titanium and its Alloys*. **JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society, March 2008**. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1>.

- 11 HENRIQUES, V. A. R.; CAIRO, C. A. A.; BRESSIANI, J. C. Development of Ti-13Nb-13Zr implants by powder metallurgy. In: PROCEEDINGS OF THE COBEM 2005: INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 18th, November 6-11, 2005, Ouro Preto, MG. *Proceedings...*
- 12 NIINOMI, M. *Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. Science and Technology of Advanced Materials*, 4:5, 445-454, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.002>.
- 13 ZHANG, Y.; LIU, Z.; ZHAO, Z.; MA, M.; SHHU, Y.; HU, W.; LIU, R.; TIAN, Y.; YU, D. *Preparation of pure α -phase titanium alloys with low moduli via high pressure solution treatment. Journal of Alloys and Compounds*, 695 (2017) 45-51.
- 14 ZHOU, L.; YUAN, T.; LI, R.; TANG, J.; WANG, G.; GUO, K.; YUAN, J. *Densification, microstructure evolution and fatigue behavior of Ti-13Nb-13Zr alloy processed by selective laser melting. Powder Technology*, 342 (2019) 11–23.
- 15 ZHOU, L.; YUAN, T.; LI, R.; TANG, J.; WANG, M.; MEI, F. *Anisotropic mechanical behavior of biomedical Ti-13Nb-13Zr alloy manufactured by selective laser melting. Journal of Alloys and Compound*, 762 (2018) 289-300.
- 16 ZHOU, L.; YUAN, T.; LI, R.; TANG, J.; WANG, M.; LI, L.; CHEN, C. *Microstructure and mechanical performance tailoring of Ti-13Nb-13Zr alloy fabricated by selective laser melting after post heat treatment. Journal of Alloys and Compounds*, 775 (2019) 1164-1176.
- 17 ZHOU, L.; YUAN, T.; LI, R.; TANG, J.; WANG, M.; MEI, F. *Microstructure and mechanical properties of selective laser melted biomaterial Ti-13Nb-13Zr compared to hot-forging. Materials Science & Engineering A*, 725 (2018) 329–340.
- 18 ZHOU, L.; YUAN, T.; LI, R.; TANG, J.; LI, T.; MEI, F.; LI, R. *Texture evolution, phase transformation and mechanical properties of selective laser melted Ti-13Nb-13Zr. Materials Characterization*, 145 (2018) 185–195.
- 19 SERAMAK, T.; ZASINSKA, K.; ZIELINSKI, A.; ANDRYSKOWSKI, J.; ANDRYSKOWSKI, A.; MOTYL, M. *Prosthetic elements made of the Ti-13Zr-13Nb alloy by selective laser melting. First optimization of the process parameters. Advances in Materials Science*, Vol. 17, No. 3 (53), September 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/adms-2017-0016>
- 20 ZHU, Y.; MENG, Q.; GUO, S.; QI, L.; XIAO, W.; PING, D.; ZHAO, Z. *Anomalous phase stability of surface and interior in a metastable TiNbZr alloy. Materials Letters*, 169 (2016) 210–213.

- 21 MOFFAT, D. L.; LARBALASTIER, D. C. The Competition between the Alpha and Omega Phases in Aged Ti-Nb Alloys. *Metallurgical transactions A*, v. 19, n. 7, p. 1687-1694, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02645136>.
- 22 KAUR, M.; SINGH, K. Review on titanium and titanium-based alloys as biomaterials for orthopaedic applications. *Materials Science and Engineering, C: materials for biological applications*, v. 102, p. 844-862, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>.
- 23 LEE, T.; LEE, S.; KIM, I.; MOON, Y. H.; KIM, H. S.; PARK, C. H. Breaking the limit of Young's modulus in low-cost TiNbZr alloy for biomedical implant applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 828, p. 154401, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154401>.
- 24 AFONSO, C. R. M.; ALEIXO, G. T.; RAMIREZ, A. J.; CARAN, R. Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants. *Materials Science and Engineering, C: biomimetic and supramolecular systems*, v. 27, n. 4, p. 908-913, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.11.001>.
- 25 BANIA, P. J. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 46, p. 16-19, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03220742>.
- 26 KARRE, R.; NIRANJAN, M.; DEY, S.R. *First principles theoretical investigations of low Young's modulus beta Ti-Nb and Ti-Nb-Zr alloys compositions for biomedical applications. Materials Science and Engineering C*, 50 (2015) 52-58.
- 27 HON, Y.; WANG, J.; PAN, Y. *Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys. Materials Transactions*, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2384 to 2390.
- 28 ABDEL-HADY, M.; FUWA, H.; HINOSHITA, K.; KIMURA, H.; SHINZATO, Y.; MORINAGA, M. *Phase stability change with Zr content in b-type Ti-Nb alloys. Scripta Materialia*, 57 (2007) 1000-1003. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.08.003>.
- 29 MARTINS, D. Q. *Efeito da adição de Zr no comportamento elástico de ligas Ti-Nb aplicadas em implantes ortopédicos*. 2007. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- 30 ZEPON, G.; ANTONIALI, A.I.S.; BOLFARINI, C. **Estudo de viabilidade da utilização de ligas de titânio de baixo módulo de elasticidade em próteses de quadril**. Apresentado no 7º COLAOB – Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais – 2012.

- 31 GOIA, T.S. **Avaliação in vitro e in vivo de ligas porosas de Ti-13Nb-13Zr obtidas por metalurgia do pó.** 2008. 104p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 32 HON, Y.; WANG, J.; PAN, Y. *Composition/Phase Structure and Properties of Titanium-Niobium Alloys.* **Materials Transactions**, Vol. 44, No. 11 (2003) pp. 2384 to 2390.
- 33 WANG, K. *The use of titanium for medical applications in the USA.* **Material Science and Engineering A**, vol. 213, pp. 134-137, 1996.
- 34 SIKAVITSAS, V. I.; TEMENOFF, J. S.; MIKOS, A. G. Biomaterials and bone mechanotransduction. **Biomaterials**, v. 22, n. 19, p. 2581-2593, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00002-3](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00002-3).
- 35 GEETHA, M.; SINGH, A. K.; ASOKAMANI, R.; GOGIA, A. K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. **Progress in Material Science**, v. 54, n. 3, p. 397-425, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- 36 DIMIC, I.; CVIJOVIC-ALAGIC, I.; VOLKER, B.; HOHENWARTER, A.; PIPPAN, R.; VELJOVIC, D.; RAKIN, M.; BUGARSKI, B. Microstructure and metallic ion release of pure titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy processed by high pressure torsion. **Materials and Design**, v. 91, p. 340-347, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.088>.
- 37 GRANDINI, C.R.; NIEMEYER, T.C.; PINTO, L.M.C.; ANGELO, A.C.D.; SCHNEIDER, S.G. *Corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy used as a biomaterial.* **Journal of Alloys and Compounds**, 476 (2009) 172–175. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.026>
- 38 BOTTINO, M.C.M. **Estudo da osteointegração da liga Ti-13Nb-13Zr obtida por metalurgia do pó com diferentes graus de porosidade.** 2005. 127p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 39 SUN, P.; FANG, Z.Z.; ZHANG, U.; XIA, Y. *Review of the Methods for Production of Spherical Ti and Ti Alloy Powder.* **Journal of Materials**, Vol. 69, No. 10, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2513-5>.
- 40 NARRA, S.P.; WU, Z.; PATEL, R.; CAPONE, J.; PALIWAL, M.; BEUTH, J.; ROLLETT, A. *Use of Non-Spherical Hydride-Dehydride (HDH) Powder in Powder Bed Fusion Additive Manufacturing.* **Additive Manufacturing**, Volume 34, August 2020, 101188. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101188>.

- 41 SUTTON, A. T.; KRIEWALL, C. S.; LEU, M. C.; NEWKIR, J. W. Powders for additive manufacturing processes: characterization techniques and effects on part properties. In: PROCEEDINGS OF THE ANNUAL INTERNATIONAL SOLID FREEFORM FABRICATION SYMPOSIUM 2016 - AN ADDITIVE MANUFACTURING CONFERENCE, 27th, August 8-10, 2016, Austin, Texas: USA. *Proceedings...*
- 42 BOZIC, D.; MITKOV, M. *Hydride-Dehydride conversion of solid Ti6Al4V to powder form. Materials Characterizations*, 37: 53-60 (1996).
- 43 LIM, J.W.; OH, J.M.; ROH, K.M.; LEE, B.K.; SUH, C.Y.; KIM, W.; KWON, H. *Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation–dehydrogenation and deoxidation process. Journal of Alloys and Compounds*, 593 (2014) 61–66.
- 44 GOKELMA, M.; CELIK, D.; TAZEGUL, O.; CIMENOGLU, H.; FRIEDRICH, B. *Characteristics of Ti6Al4V Powders Recycled from Turnings via the HDH Technique. Metals*, 2018, 8, 336. DOI: <https://doi.org/10.3390/met8050336>.
- 45 AZEVEDO, C.R.F.; RODRIGUES, D.; BENEDUCE NETO, F. *Ti–Al–V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation–dehydrogenation (HDH) process. Journal of Alloys and Compounds*, 353 (2003) 217–227. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01297-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01297-5).
- 46 ELIEZER, D.; BOLLINGHAUS, T.H. *Hydrogen effects in titanium alloys. Woodhead Publishing Limited*, 2012: 668-706.
- 47 FUKAI, Y. *From metal hydrides to the metal-hydrogen system. Journal of the Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 8-19.
- 48 FALCÃO, R.B.; SALLICA -LEVA, E.; BAYERLEIN, D.L.; FERREIRA NETO, J.B.; LANDGRAF, F.J.G. *Obtention of Nb47Ti and Ti13Nb13Zr Alloys Powders by Hydride -Dehydride Process for Additive Manufacturing Applications. Mater. Sci. Forum*, 2020, 1012, p 343 –348.
- 49 MCCRACKEN, C. G.; BARBIS, D. P.; DEETER, C. Key characteristics of hydride–dehydride titanium powder. *Powder Metallurgy*, v. 54, n. 3, p. 180-183, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1179/174329011X13045076771849>.
- 50 BARBIS, D. P.; GASIOR, R. M.; WALKER, G. P.; CAPONE, J. A.; SCHAEFFE, T. S. Titanium powders from the hydride–dehydride process. In: TITANIUM powder metallurgy: science, technology and applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015. Cap. 7, p. 101-116. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00007-1>.

- 51 STROBEL, A.; KONNINGER, B.; ROMEIS, S.; SCHOTT, F.; WIRTH, K.-E.; PEUKERT, W. *Assessing stress conditions and impact velocities in fluidized bed opposed jet mills. Particuology*, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.02.006>.
- 52 ZHANG, M.X.; CHEN, H.Y.; YAN, C.P.; LIN, L.Y. *Fluidized-bed Jet Mill for controlling granule morphology of ultra-fine SiC. Rev. Adv. Mater Sci.* 33(2013) 77-84
- 53 PARK, K.B.; CHOI, J.; NA, T.-K.; KANG, J.-W.; PARK, K.; PARK, H.-K. *Oxygen Reduction Behavior of HDH TiH₂ Powder during Dehydrogenation Reaction. Metals*, 2019, 9, 1154. DOI: <https://doi.org/10.3390/met9111154>.
- 54 WU, Z.; WANG, K.; KONG, X.; DUA J.; LI, C.; LI, Z. *Thermodynamic description of the Ti-H system. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2010, 34, 317-323. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.07.001>.
- 55 BHOSLE, V.; BABURAJ, E. G.; MIRANOVA, M.; SALAMA, K. *Dehydrogenation of TiH₂. Materials Science and Engineering: A*, v. 356, n. 1-2, p. 190-199, 2003 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00117-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00117-5)
- 56 AMORIM, P. H. J.; DE MORAES, T. F.; AZEVEDO, F. S.; PERES, A. S. C.; OLIVEIRA E SOUZA, V. H.; MATSUDA, R. H.; BAFFA FILHO, O.; DA SILVA, J. V. L. *Software InVesalius: guia do usuário*. [2001]. Desenvolvido pelo CTI (Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer) Archer), unidade do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT). Disponível em: https://www1.cti.gov.br/sites/default/files/invesalius/user_guide_pt_BR_v3.1.1.pdf. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 57 VOLPATO, N.; MUNHOZ, A.L.J.; COSTA, C.A.; AHRENS, C.H.; CARVALHO, J.; SANTOS, J.R.L.; SILVA, J.V.L.; FOGGIATTO, J.A.; LIMA, M.S.F.L. *“MANUFATURA ADITIVA Tecnologias e aplicações de impressão 3D”*. 2017 ISBN: 9788521211501.
- 58 UDROIO, R. *Powder bed additive manufacturing systems and its application. Academic Journal of Manufacturing Engineering*, vol 10, issue 4/2012.
- 59 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700)**. West Conshohocken, PA, 2017. ASTM F-67-13 (2017).
- 60 TITANIUM. In: WIKIPEDIA. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>. Acesso em: 23 jul. 2021.

- 61 ZIRCONIUM. In: WIKIPEDIA. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 62 NIOBIUM. In: WIKIPEDIA. Disponível em: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Niobium>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 63 HOSOKAWA MICRON POWDER SYSTEMS. **Alpine AFG Fluidized Bed Opposed Jet Mill**. Disponível em: <<https://www.hmicronpowder.com/products/product/alpine-afg-fluidized-bed-jet-mill>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 64 Gary Liu, P.E. American Institute of Chemical Engineers. Disponível em <https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/hammer_milling_and_jet_milling_fundamentals.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2021
- 65 HOSOKAWA MICRON CORPORATION. **Turboplex Classifier ATP**. Disponível: <<https://hosokawamicron.co.jp/en/machines/136>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 66 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Particle size analysis — Image analysis methods —Part 2: dynamic image analysis methods**. 2006 (BS ISO 13322-2:2006).
- 67 ZEGZULKA, J.; GELNAR, D.; JEZERSKA, L.; PROKES, R.; ROZBROJ, J. Characterization and flowability methods for metal powders. *Scientific Reports.*, v. 10, p. 21004, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77974-3>.
- 68 ULUSOY, U.; IGATHINATHANE, C. *Dynamic image based shape analysis of hard and lignite coal particles ground by laboratory ball and gyro mills*. **Fuel Processing Technology**, Volume 126, October 2014, Pages 350-358.
- 69 FERET DIAMETER. In: WIKIPEDIA. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Feret_diameter>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 70 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel**. West Conshohocken, PA, 2020. ASTM B213-20.
- 71 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Standard Test Method for Shear Testing of Powders Using the Freeman Technology FT4 Powder Rheometer Shear Cell**. West Conshohocken, PA, 2015. ASTM D7891-15.
- 72 FREEMAN TECHNOLOGY. **Powder flow testing with the FT4 powder rheometer**. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester>>. Acesso em: 23 jul. 2021.

- 73 FREEMAN TECHNOLOGY. *Bulk properties*. Disponível em: <<https://www.freemantech.co.uk/powder-testing/ft4-powder-rheometer-powder-flow-tester/bulk-properties>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 74 ATTIA, U. M.; FONES, A.; TREPLETON, R.; HAMILTON, H.; DAVIES, S.; WINPENNY, D. HIPing of Pd-doped titanium components: a study of mechanical and corrosion properties. In: HIP '14: THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HOT ISOSTATIC PRESSING, 11th, June 9-13, 2014, Stockholm, Sweden. *Proceedings...*
- 75 IMPRIMALIA 3D. *M2 cusing*. Disponível em: <<http://imprimalia3d.com/services/m2-cusing>>. Acesso em: 23 jul. 2021.
- 76 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: **Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle**. West Conshohocken, PA, 2017. ASTM B962-17.
- 77 PRASHANTH, K.G.; SCUDINO, S.; MAITY, T.; ECKERT, D.J. *Is the energy density a reliable parameter for materials synthesis by selective laser melting?* *Materials Research Letters*, 5:6, 386-390, DOI: <https://doi.org/10.1080/21663831.2017.1299808>.
- 78 SHIMADZU. *HMV-FA Series*. Disponível em: <<https://www.ssi.shimadzu.com/products/hardness-viscosity-flow-testing/hmv-fa-series-fully-automatic-system.html>>. Acesso em: 27 jul. 2021.
- 79 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Specification for Wrought Titanium-13Niobium-13Zirconium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R58130)*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013. ASTM F1713-08. DOI: <https://doi.org/10.1520/F1713-08R13>.
- 80 BARIL, É.; LEFEBVRE, L.P.; THOMAS, Y. *Interstitial elements in titanium powder metallurgy: sources and control*. *Powder Metallurgy*, 54, 3, pp. 183-186, 2011 DOI: <https://doi.org/10.1179/174329011X13045076771759>.
- 81 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*, West Conshohocken, PA, 2019, B348 / B348M-19.
- 82 FREEMAN TECHNOLOGY. *Aeration Method*. Template D101 W7015. 2013
- 83 JACOB, G., BROWN, C.U., DONMEZ, A. *The Influence of Spreading Metal Powders with Different Particle Size Distributions on the Powder Bed Density in Laser-Based Powder Bed Fusion Processes*. *NIST Advanced Manufacturing Series* 100-17. DOI: <https://doi.org/10.6028/NIST.AMS.100-17>.

- 84 NICHOLSON, J.W. “*Titanium Alloys for Dental Implants: A Review*”. *Prosthesis* 2020, 2, 100–116; doi:10.3390/prosthesis2020011.
- 85 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56400)*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2020. ASTM F1472-20. DOI: <https://doi.org/10.1520/F1472-20A>.
- 86 SUN, P.; FANG, Z.Z.; XIA, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, C. *A novel method for production of spherical Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing*. *Powder Technology*, 301 (2016) 331–335.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.