

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

EDILAINEA ALVES OLIVEIRA MELO

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SINTERIZAÇÃO REATIVA E FUSÃO
SELETIVA A LASER NA OBTENÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS NI-TI-CU E
NI-TI-NB A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES**

**RIO DE JANEIRO
2022**

EDILAINEA ALVES OLIVEIRA MELO

ANÁLISE COMPARATIVA DA SINTERIZAÇÃO REATIVA E FUSÃO
SELETIVA A LASER NA OBTENÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS NI-TI-CU E
NI-TI-NB A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia,
como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre
em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Andersan dos Santos Paula, D.Sc.
Rodolfo da Silva Teixeira, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

©2022

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Melo, Edilainea Alves Oliveira.

ANÁLISE COMPARATIVA DA SINTERIZAÇÃO REATIVA E FUSÃO SELETIVA A LASER NA OBTENÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS Ni-Ti-Cu E Ni-Ti-Nb A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES / Edilainea Alves Oliveira Melo. – Rio de Janeiro, 2022.

123 f.

Orientador(es): Andersan dos Santos Paula e Rodolfo da Silva Teixeira.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Ligas de NiTi(Cu. 2. Nb). 3. Memória de Forma. 4. Metalurgia do Pó. 5. Sinterização Reativa. 6. Manufatura Aditiva. 7. Fusão Seletiva a Laser. i. dos Santos Paula, Andersan (orient.) ii. da Silva Teixeira, Rodolfo (orient.) iii. Título

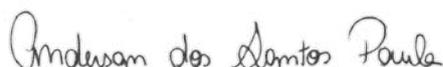
EDILAINEA ALVES OLIVEIRA MELO

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SINTERIZAÇÃO
REATIVA E FUSÃO SELETIVA A LASER NA
OBTENÇÃO DE LIGAS TERNÁRIAS Ni-Ti-Cu E
Ni-Ti-Nb A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Andersan dos Santos Paula e Rodolfo da Silva Teixeira.

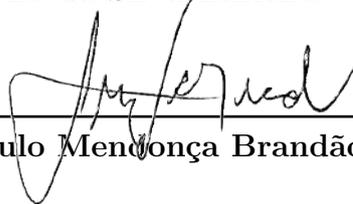
Aprovado em Rio de Janeiro, 04 de março de 2022, pela seguinte banca examinadora:



Prof^a. **Andersan dos Santos Paula** - D.Sc. do IME - Presidente



Pesq. **Rodolfo da Silva Teixeira** - D.Sc. da USP



Prof. **Luiz Paulo Mendonça Brandão** - D.Sc. do IME

Prof^a. **Patrícia Freitas Rodrigues** - D.Sc. da UC/Portugal

Rio de Janeiro
2022

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e renovo para ultrapassar todas as dificuldades durante esta jornada, me guiando e confortando nos momentos difíceis.

A minha mãe Dioneide Alves, aos meus irmãos Felipe e Maria, a minha irmã de coração Yana Maria, as minhas tias, Daiany, Vanuzia, Vanda, Nelma e, em especial, Marconizete Alves, minha segunda mãe e amiga. Ao meu tio, Deildo. Nunca cansarei de dizer: eu amo vocês.

Ao meu namorado André Holanda, pela compreensão, incentivo e apoio durante essa jornada.

À Francisco Cavalcante por sua amizade e suporte contínuo. Aos amigos conquistados durante a vida acadêmica, Aline Vasconcelos, Ellen Cristine, Cláudio Júnior, David, João Victor, Vanessa Ermes, Gabriela Martins, Karina Alckimim, Priscila Melo, Gabriel Onofre, Arquimedes, Raí Felipe, Filipe Almeida, Suzana Noronha, Daysianne Kessy e Aragão Filho, por todo o apoio e momentos compartilhados.

À minha professora e orientadora Andersan dos Santos Paula (D.Sc.) e ao meu coorientador Rodolfo da Silva Teixeira (D.Sc.), pela orientação e dedicação destinados a elaboração deste trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório Danilo Correa e Naiara Le Sénéchal.

Aos professores Milton Sérgio Fernandes de Lima, Getúlio de Vasconcelos e os pesquisadores Silvelene Alessandra Silva e Rafael Humberto de Mota Siqueira pelo apoio nos processamentos das amostras via Sinterização Reativa e Fusão Seletiva a Laser no Instituto de Estudos Avançados (IEAv), São José dos Campos / SP. Ao Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) de São Paulo pelo apoio quanto à produção e fornecimento, através de doação, do pó de Ti HDH.

A todos os professores e funcionários do IME pelos ensinamentos e disponibilidade em ajudar.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

Por fim, agradecimento ao Programa de Excelência Acadêmica (PROEX) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais que esta dissertação está vinculada, e ao Programa CAPES PRO-DEFESA (Apoio ao Ensino e Tecnologia em Defesa Nacional, particularmente ao edital Pró-Defesa IV em que está vinculado o Projeto "Manufatura Aditiva via FSL para Produção de Componentes de LMF para a Área de Defesa" – Processo 88887.285953/2018-00), pela bolsa de mestrado CAPES (Processo

88887.461565/2019-00) para desenvolvimento desta dissertação de mestrado.

*“Graças a Deus, que em Cristo sempre
nos conduz em triunfo, e por meio de
nós manifesta em todo o lugar
a fragrância do seu conhecimento.”
(Bíblia Sagrada, 2 Coríntios 2:14)*

RESUMO

As ligas com memória de forma têm sido amplamente utilizadas em diversos campos, com destaque aquelas baseadas no intermetálico NiTi devido às suas excelentes combinações de propriedades como efeito memória de forma (EMF), superelasticidade (SE), resistência a fadiga, ductilidade e biocompatibilidade. No entanto, mesmo com propriedades atrativas e grande leque de aplicações, nas últimas décadas, muitos trabalhos têm se voltado para adição de um terceiro ou quarto elemento, substituindo parcialmente o Ni e/ou o Ti, ao sistema Ni-Ti, na região próxima a equiatômica, fornecendo assim, uma ferramenta poderosa para o controle/alteração de determinadas propriedades. Porém os métodos convencionais de fabricação que envolvem fusão/fundição e processamento termomecânicos, normalmente têm associados uma série de fatores que levam a dificuldade de controle composicional, do nível de impurezas e do processamento para ajustes das propriedades adequadas, tornando seus produtos onerosos e limitados a geometria simples. Um processo alternativo para a obtenção de peças com estrutura homogênea, com composição química estável e propriedades isotrópicas, além das peças produzidas já estarem no formato final a ser utilizado trata-se da metalurgia do pó. Dentre o conjunto de técnicas disponíveis, este trabalho aborda a sinterização reativa a laser e a fusão seletiva a laser (FSL) para a obtenção de uma liga binária baseada no intermetálico NiTi em proporção equiatômica em comparação com duas ligas ternárias, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ e $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, a partir da mistura de pós elementares com o intuito de explorar os parâmetros de processo envolvidos nas duas técnicas. Foram avaliadas as velocidades de varredura (5 e 10 mm/s) e potências (80, 100, 150, 200, 250 e 300 W) do laser Yb:fibra empregado nos processamentos das misturas de pós para as três ligas via FSL, em função dos processamentos iniciais por sinterização reativa com 80 W e 5 mm/s. A morfologia microestrutural das amostras processadas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO), e a composição química elementar por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS). Observou-se que, os parâmetros empregados para a sinterização reativa se mostram efetivos, em virtude da ocorrência de sinterização avançada local, e para a FSL verificou-se que as potências mais altas, acima de 200 W (mais significativamente em 300 W), apresentaram fusão significativa do substrato, gerando uma diluição deste na poça de fusão da mistura de pós, que resultou em regiões de forte ligação entre este e a camada depositada, sendo este parâmetro mais favorável à fabricação de peças tridimensionais por adição de camadas. Para menores valores de potência, entre 100 e 150 W, notou-se menor molhabilidade em relação ao substrato, gerando uma camada provavelmente mais fácil de ser desprendida através de ação mecânica, sendo propícia para emprego em estruturas de suporte, que necessitam de fácil remoção do substrato. Foi possível constatar que os efeitos dos parâmetros de processos empregados em termos de potência e velocidade de varredura se mostraram efetivos na realização da sinterização e da fusão do material da mistura de pós elementares para as diferentes misturas com base nas condições estudadas.

Palavras-chave: Ligas de NiTi(Cu. Nb). Memória de Forma. Metalurgia do Pó. Sinterização Reativa. Manufatura Aditiva. Fusão Seletiva a Laser.

ABSTRACT

Shape memory alloys have been widely used in various fields, highlighting those based on the NiTi intermetallic, due to their excellent properties' combination such as shape memory effect, superelasticity, fatigue resistance, ductility and biocompatibility. However, even with attractive properties and an applications wide range, in recent decades, many studies have focused on adding a third or fourth element, partially replacing Ni and/or Ti, to the Ni-Ti system, in the region near the equiatomic, thus providing a powerful tool to control/change certain properties. However, conventional manufacturing methods that involve melting/casting and thermomechanical processing are usually associated with a series of factors that lead to difficulty in controlling composition, impurity level and processing to adjust the appropriate properties, resulting in expensive products that are limited to simple geometry. An alternative process for obtaining parts with homogeneous structure, stable chemical composition and isotropic properties, and the parts produced are already in the final format to be used is the powder metallurgy. Among the set of available techniques, this work deals with reactive laser sintering and selective laser melting (SLM) to obtain a binary alloy based on NiTi intermetallic in equiatomic proportion compared to two ternary alloys, $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ and $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, from the simple mixing of elemental powders in order to explore the process parameters involved these two techniques. The laser scanning speeds (5 and 10 mm/s) and powers (80, 100, 150, 200, 250 and 300 W) of the Yb: fiber laser employed in the powder processing were evaluated of the powder mixtures for the three alloys via SLM, as a function of the initial processing by reactive sintering with a 80 W and 5 mm/s. The microstructural morphology of the processed samples was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM), and the elemental chemical composition by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). It was observed that, the parameters employed for reactive sintering show to be effective, due to the local advanced sintering occurrence, and for SLM it was found that the higher powers, above 200 W (most significantly at 300 W), presented significant melting of the substrate, generating a dilution of this in the fusion pool of the powder mixture, which resulted in regions of strong bonding between it and the deposited layer, being this parameter more favorable to the manufacture of three-dimensional parts by layers addition. For lower power values, between 100 and 150 W, it was noted less wettability in relation to the substrate, generating a layer probably easier to be detached through mechanical action, being propitious for use in support structures, which need easy removal of the substrate. It was possible to verify that the effects of the process parameters employed in terms of the laser power and scanning speed were effective in achieving the sintering and melting of the elemental powder material for the different mixtures based on the conditions studied.

Keywords: NiTi(Cu. Nb) Alloys. Shape Memory. Powder Metallurgy. Reactive Sintering. Additive Manufacturing. Selective Laser Melting.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Resumo dos métodos de manufatura de componentes de ligas NiTi. . .	23
Figura 2.1 – Representação esquemática da curva tensão-deformação-temperatura para o efeito de memória de forma em uma liga NiTi	28
Figura 2.2 – Curva Tensão-Deformação típica do efeito memória de forma.	29
Figura 2.3 – Esquema da transformação de fase numa liga binária NiTi.	30
Figura 2.4 – Diagrama de fases binário do sistema Ni-Ti.	31
Figura 2.5 – Diagramas de fases dos sistemas binários (a) Cu-Ti e (b) Cu-Ni.	34
Figura 2.6 – Micrografias de MEV de (a) $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (b) $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ (c) $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	36
Figura 2.7 – Micrografias de MEV de (a) $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (b) $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ (c) $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$	37
Figura 2.8 – Diagramas de fases dos sistemas binários Ni-Nb e Ti-Nb.	38
Figura 2.9 – MEV – Elétrons retroespalhados de: a) NiTiNb (1%p. de Nb) e b) NiTiNb (3%p. de Nb).	39
Figura 2.10–Micrografias MEV das ligas (a) NiTi, (b) NiTi ₃ Nb, (c) NiTi ₆ Nb e (d) NiTi ₉ Nb, indicando os pontos escolhidos para as análises EDS: (1) matriz, (2) fase eutética, (3) partículas β -Nb.	40
Figura 2.11–Difratogramas das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes quantidades de Nb.	41
Figura 2.12–Curvas de DSC para as ligas NiTi e NiTiNb, com diferentes teores de Nb.	42
Figura 2.13–Esquema do processo de sinterização reativa.	44
Figura 2.14–Microestrutura de misturas de pó compactado de NiTi ₄₆ (%p.) processados por sinterização reativa a 500 °C por a) 3 h, b) 6 h, c) 24 h, d) 48 h.	45
Figura 2.15–Microestrutura de misturas de pó compactado de NiTi ₄₆ (%p.) processados por sinterização reativa a 650 °C por a) 3 h, b) 6 h, c) 24 h, d) 48 h	46
Figura 2.16–Difratogramas das ligas (a) NiTi e (b) NiTiCu.	47
Figura 2.17–Tecnologias habilitadoras da indústria 4.0.	48
Figura 2.18–Estruturas complexas de NiTi produzidas pela técnica AM.	49
Figura 2.19–Esquema representativo da técnica fusão seletiva a laser.	50
Figura 2.20–Espectros de DRX para FSL à temperatura ambiente.	51
Figura 2.21–Resposta superelástica em temperatura ambiente das amostras: a) 100 W e b) 250 W.	51
Figura 2.22–Imagens de MEV mostrando a morfologia da superfície das amostras TiNiCu formadas.	52
Figura 2.23–Resultados de microdureza de $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$, $Ti_{50}Ni_{30}Cu_{20}$ e $Ti_{50}Ni_{20}Cu_{30}$.	53
Figura 2.24–Curvas de DSC da liga Ni ₄₄ Ti ₄₄ Nb ₁₂ na condição (a) não recozida e (b) recozida.	54

Figura 2.25–MEV da liga $Ni_{44}Ti_{44}Nb_{12}$ na condição (a) não recozida e (b) recozida.	54
Figura 2.26–Esquema das diferentes formas de pós metálicos.	56
Figura 2.27–Imagens MEV de pós obtidos por diferentes tecnologias. (a) In718 atomizado com gás; (b) redução química Fe; (c) Ti-6Al-4V atomizado a gás; (d) Ti-6Al-4V atomizado a plasma; e (e) Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N mecanicamente ligado.	57
Figura 2.28–Diagrama esquemático do processo fusão seletiva a laser e seus principais parâmetros.	58
Figura 3.1 – Fluxograma dos processamentos e caracterizações que foram empregados neste estudo.	62
Figura 3.2 – Ilustração do (a) diâmetro de Feret e (b) diâmetro de Martin.	63
Figura 3.3 – a) Prensagem dos pós após simples mistura; b) pastilhas prensadas para o presente trabalho.	66
Figura 3.4 – Imagem real da sinterização reativa com fonte de laser.	66
Figura 3.5 – Esquema de obtenção da seção transversal das amostras analisadas a partir de uma das metades resultantes do seccionamento da pastilha após corte. A: Região de incidência do laser; B: região central da pastilha e C: face oposta.	67
Figura 3.6 – Esquema de processo da fusão seletiva a laser.	69
Figura 3.7 – Substratos de titânio com as trilhas de varredura para as amostras.	70
Figura 3.8 – Esquema de corte para obtenção da seção transversal.	70
Figura 4.1 – Micrografias referentes às morfologias dos pós elementares: (a) Ti HDH, (b) Ni, (c) Cu e (d) Nb.	74
Figura 4.2 – Difratoograma dos pós elementares Ni, Ti, Cu e Nb.	74
Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia óptica das pastilhas sinterizadas, com aumento de 50x.	76
Figura 4.4 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra $Ni_{50}Ti_{50}$ sinterizada, com aumento de 45x.	77
Figura 4.5 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da região A da amostra binária $Ni_{50}Ni_{50}$	78
Figura 4.6 – Micrografias (MEV) da amostra após 5min de SPS.	78
Figura 4.7 – Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B e C da amostra $Ni_{50}Ti_{50}$.	79
Figura 4.8 – EDS da seção transversal da liga $Ni_{50}Ti_{50}$ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.	81
Figura 4.9 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ sinterizada com aumento de 45x.	82
Figura 4.10–Micrografia de MEV (SE/BSE) da liga $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ sinterizada.	83
Figura 4.11–Micrografias de MEV (SE/BSE) da região A da amostra $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$	84
Figura 4.12–Micrografia de MEV (SE/BSE) da liga $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ sinterizada.	84

Figura 4.13–Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B e C da amostra $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$.	85
Figura 4.14–Micrografia de MEV das ligas: (a) $Ni_{50}Ti_{50}$, (b) $Ni_{50}Ti_{47}Nb_3$, (c) $Ni_{49}Ti_{45}Nb_6$ e (d) $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$.	86
Figura 4.15–Micrografia de MEV da microestrutura típica de $Ti_{45}Ni_{45}Nb_{10}$.	86
Figura 4.16–EDS da seção transversal da liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.	88
Figura 4.17–Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ sinterizada com aumento de 45x.	89
Figura 4.18–Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões A e B1 da amostra $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$.	90
Figura 4.19–Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B2 e C da amostra $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$.	91
Figura 4.20–EDS da seção transversal da liga $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.	92
Figura 4.21–Aspecto topográfico dos substratos de titânio texturizadas utilizadas na fusão seletiva da mistura de pós para produção das amostras ligas: (a) $Ni_{50}Ti_{50}$, (b) $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ e (c) $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$.	93
Figura 4.22–MEV via BSE em aumento de 45x, da seção transversal do depósito de 5 trilhas paralelas e parcialmente sobrepostas das amostras produzidas via FSL com parâmetro de potência de 80 W e velocidades de varreduras de 5 e 10 mm/s.	95
Figura 4.23–MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $Ni_{50}Ti_{50}$ a partir da mistura dos pós elementares.	96
Figura 4.24–MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ a partir da mistura dos pós elementares.	97
Figura 4.25–MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ a partir da mistura dos pós elementares.	98
Figura 4.26–EDS da seção transversal da liga binária via FSL com parâmetros de potências de 100 W (a) e 300 W (b).	101
Figura 4.27–EDS da seção transversal da liga $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ via FSL com parâmetros de potências 100 W (a) e 300 W (b).	102
Figura 4.28–EDS da seção transversal da liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ via FSL com parâmetros de potências de 150 W (a) e 300 W (b).	103

Figura 4.29–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga binária produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	105
Figura 4.30–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga binária produzida via FSL com parâmetro de potência de 300 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	106
Figura 4.31–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	107
Figura 4.32–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 300 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	108
Figura 4.33–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 100x, da liga $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	109
Figura 4.34–MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 100x, da liga $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação de propriedades de uma liga binária NiTi e algumas ligas ternárias NiTi com EMF.	32
Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) dos pós elementares utilizados, segundo fabricante.	61
Tabela 4.1 – Resultados da circularidade, razão de aspecto de Feret e tamanho médio de partículas.	72
Tabela 4.2 – Medições dos depósitos formados para as diferentes ligas estudadas. .	100
Tabela A.1 – Largura dos depósitos de ligas NiTi obtidos por FSL no âmbito do trabalho de Lima (2021).	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%at.	percentual atômico
%p.	percentual em peso
A_f	temperatura de fim da transformação para a fase mãe
A_i	temperatura de início da transformação para a fase mãe
β -Nb	fase precipitada enriquecida com Nb
B2	austenita, com estrutura cúbica do tipo CsCl, das ligas NiTi
B19'	martensita, com estrutura monoclínica, das ligas NiTi
B19	fase martensítica intermediária, de estrutura ortorrômbica, que antecede a transformação para B19' em ligas de Ni-Ti-Cu com teores de Cu superior a 5%at.
°C	grau Celsius
h	hora
K	Kelvin
3D	geometria tridimensional
nm	nanômetro
~	aproximadamente
M_i	temperatura de início da transformação martensítica
min	minuto
M_f	temperatura de fim da transformação martensítica
cm	centímetro
m/s	metro por segundo
mm/s	milímetros por segundo
μm	micrometro

R	fase-R, fase intermediária, de natureza de formação martensítica, das ligas NiTi com estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo α
rpm	rotações por minuto
s	segundo
W	Watts
σ_i	valor de tensão inicial
σ_f	valor de tensão final

LISTA DE SÍMBOLOS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Ensaaios em Materiais)
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de força atômica)
AM	<i>Additive Manufacturing</i> (Manufatura Aditiva)
BCG	<i>Boston Consulting Group</i> (Grupo de Consultoria Boston)
BPR	<i>Ball-to-powder weight ratio</i> (razão entre a massa das esferas e dos pós)
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DLF	<i>Direct Light Fabrication</i> (Fabricação de luz direta)
DRX	Difração de Raios X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
DMLS	<i>Direct Metal Laser Sintering</i> (Sinterização direta de metais)
EMF	Efeito memória de forma
EBM	<i>Electron Beam Melting</i> (Fusão por Feixe de Elétron)
EBSD	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (Difração de Elétrons Retroespalhados)
EDS	<i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectrômetro de Raios X por Dispersão de Energia)
FSL	Fusão Seletiva a Laser
LPBF	<i>Laser Powder Bed Fusion</i> (Fusão de leito de pó a laser)
LMF	Ligas com Memória de Forma
LAM	<i>Laser Additive Manufacturing</i> (Manufatura aditiva a laser)
LC	<i>Laser Consolidation</i> (Consolidação a Laser)
MA	<i>Mechanical Alloying</i> (Moagem de Alta Energia)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MO	Microscopia Óptica
SLM	<i>Selective Laser Melting</i> (Fusão Seletiva a Laser)
SHS	<i>Self-propagating High Temperature Synthesis (combustion)</i> (Sinterização a Alta Temperatura com Auto-Propagação (combustão))
SDM	<i>Shape Deposition Manufacturing</i> (Manufatura de forma por deposição)
SLS	<i>Selective Laser Sintering</i> (Sinterização Seletiva a Laser)
SSL	Sinterização Seletiva a Laser
VGC	<i>Variable Geometry Chevron</i> (Geometria variável Chevron)
T _{GM}	Tamanho médio da partícula
T _{GV}	Eixo de menor dimensão
T _{GL}	Eixo de maior dimensão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVO GERAL	24
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2	REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1	LIGAS COM MEMÓRIA DE FORMA (LMF)	26
2.1.1	LIGAS BINÁRIAS NITI	27
2.1.2	LIGAS TERNÁRIAS A BASE DE NITI	31
2.1.2.1	LIGAS TERNÁRIAS NITICU	33
2.1.2.2	LIGAS TERNÁRIAS NITINB	37
2.2	METALURGIA DO PÓ PARA A PRODUÇÃO DE LIGAS A BASE DE NITI	42
2.2.1	SINTERIZAÇÃO REATIVA	42
2.2.1.1	MANUFATURA ADITIVA	47
2.2.1.2	PARÂMETROS DE MANUFATURA A PARTIR DE PÓS METÁLICOS	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1	MATERIAIS	61
3.2	MÉTODOS	61
3.2.1	MISTURA DOS PÓS ELEMENTARES	62
3.2.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS E DAS AMOSTRAS APÓS PROCESSAMENTO COM LASER	62
3.2.2.1	TAMANHO DE PARTÍCULAS	62
3.2.2.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	64
3.2.2.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	65
3.2.2.4	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO	65
3.2.3	SINTERIZAÇÃO REATIVA	65
3.2.4	FUSÃO SELETIVA A LASER	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	71
4.1.1	TAMANHO DE PARTÍCULA	71
4.1.2	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	72
4.1.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	74
4.2	SINTERIZAÇÃO REATIVA	75
4.2.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL VIA MO	75
4.2.2	AMOSTRA Ni ₅₀ Ti ₅₀	76

4.2.2.1	ASPECTO MICROESTRUTURAL VIA MEV	76
4.2.2.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR ASSOCIADA À MICROESTRUTURA .	80
4.2.3	AMOSTRA $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$	82
4.2.3.1	ASPECTO MICROESTRUTURAL VIA MEV	82
4.2.3.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR ASSOCIADA À MICROESTRUTURA .	87
4.2.4	AMOSTRA $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$	88
4.2.4.1	ASPECTO MICROESTRUTURAL VIA MEV	88
4.2.5	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR ASSOCIADA À MICROESTRUTURA .	91
4.3	FUSÃO SELETIVA A LASER	93
4.3.1	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO	93
4.3.2	FUSÃO DA PRIMEIRA CAMADA DO LEITO DE PÓ	94
4.3.2.1	AVALIAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA DO LASER	94
4.3.2.2	AVALIAÇÃO A POTÊNCIA DO LASER	95
4.3.2.2.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR ASSOCIADA À MICROESTRUTURA - FSL .	100
4.3.3	AVALIAÇÃO QUANTO A SOBREPOSIÇÃO DE TRILHAS	104
5	CONCLUSÃO	111
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS	113
	ANEXO A – ANEXOS	123

1 INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia nas últimas décadas fez com que os requisitos de qualidade e desempenho exigidos, para a maioria dos equipamentos e peças em geral, atingissem níveis mais elevados. O desenvolvimento e o aperfeiçoamento de materiais, bem como o aprimoramento das técnicas de processamento, são de fundamental importância para que esses requisitos sejam atendidos. Nesse contexto, destacam-se os materiais inteligentes, que apresentam características intrínsecas, como a habilidade de receber estímulos do ambiente e responder de forma pré-determinada, podendo resultar em autoacionamento, autorrecuperação e/ou mudança de forma do material. Alguns materiais podem apresentar mais de um desses comportamentos (MUKHERJEE et al., 2021; ARMENTA et al., 2021).

Inúmeras pesquisas estão sendo realizadas sobre esta classe de materiais, envolvendo grandes investimentos devido as propriedades físicas e mecânicas obtidas, as quais geram interesse para aplicações na engenharia e medicina. Atualmente os materiais inteligentes são utilizados em sensores, atuadores, estruturas ou sistemas inteligentes, alguns exemplos desses materiais são: ligas com memória de forma (LMF), materiais piezelétricos e materiais magnetostrictivos (OTSUKA; WAYMAN, 1999; MALIK et al., 2021).

As ligas com memória de forma têm sido amplamente utilizadas em diversos campos devido às suas características especiais, tais como a pseudoelasticidade e o efeito memória de forma (EMF). A pseudoelasticidade envolve dois mecanismos distintos, em função de uma aparente deformação plástica no campo de estabilidade de uma fase-mãe, que resulta em uma transformação de fase produto de natureza martensítica, e recuperação da forma acompanhada da reversão da transformação, com todo o processo em condição isotérmica: (i) uma completa recuperação da forma que retrata a superelasticidade (SE); e (ii) uma incompleta recuperação da forma em função da retenção de parte da fase martensítica, que é denominada de comportamento elástico semelhante ao da “borracha” (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

No efeito memória de forma o material apresenta a capacidade de recuperação da deformação da fase martensítica e retorno da estrutura cristalina original da fase mãe, tão somente após o aquecimento a partir da condição da deformada sem estímulo mecânico externo, ou seja, a deformação se dá em um campo de estabilidade de fase de temperatura mais baixa, ou seja, fase martensítica, enquanto para se ter a recuperação da forma e cristalográfica necessita-se incrementar a temperatura até o campo de uma fase de mais alta temperatura de estabilidade, ou seja, a fase mãe (OTSUKA; WAYMAN, 1999).

A descoberta da pseudoelasticidade ocorreu em 1932, quando o físico sueco Arne Ölander observou esta propriedade pela primeira vez em ligas de ouro e cádmio (ÖLANDER,

1932). No início da década de 50, Chang e Read foram responsáveis pelas primeiras verificações do efeito memória de forma através de observações metalográficas e medições de resistividade (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 1990). Contudo, somente em 1960 é que passou a existir interesse tecnológico no comportamento das ligas com memória de forma. Em 1962, o engenheiro metalúrgico William Buehler juntamente com colaboradores do laboratório da marinha de guerra americana (*Naval Ordnance Laboratory*), descobriram o efeito memória de forma em uma liga NiTi (níquel e titânio), de composição equiatômica, denominada Nitinol, o nome comercial atribuído à liga advém do acrônimo entre os símbolos químicos (Ni e Ti) e às letras iniciais do laboratório (NOL) (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 1990).

As ligas que apresentam estes comportamentos funcionais, EMF e SE, são passíveis de transformação de martensítica de natureza termoelástica, em função da transformação ser assistida por, tão somente, tensões internas cisalhantes para mudança de estrutura entre a fase mãe e a produto. Uma outra particularidade dessas transformações, em função do seu caráter termoelástico na visão termodinâmica, é a força motriz da transformação, associada a uma pequena diferença de volume entre as fases mãe e produto e sua energia volumétrica, sendo apenas necessário o vencimento da barreira de energia de distorção elástica entre as fases. Ou seja, não há introdução de defeitos lineares (discordâncias) na interface entre as fases, resultando em uma energia interfacial e uma energia de deformação plástica que tendem a zero, e tornando a transformação perfeitamente reversível do ponto de vista estrutural e da orientação cristalográfica das fases envolvidas na transformação direta e reversa para ocorrência do EMF e SE (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

Devido às excelentes combinações de propriedades como EMF, SE, resistência a fadiga, ductilidade e biocompatibilidade, mas de custo e propriedades superiores a materiais mais convencionais, como as ligas do sistema Cu-Al-Ni, as ligas a base do intermetálico NiTi têm se destacado nestas últimas décadas e sido continuamente empregadas em diversas setores, principalmente no que diz respeito a aplicações técnicas e de engenharia, tais como: setor automotivo e aeroespacial, atuadores, sistemas microeletromecânicos, robótica e biomedicina (WU; SCHETKY et al., 2000; HAUTCOEUR; EBERHARDT, 1997; BUTERA; CODA; VERGANI, 2007; BIL; MASSEY; ABDULLAH, 2013; SUN et al., 2012; SALVETR et al., 2019).

Mesmo com propriedades atrativas e grande leque de aplicações, nas últimas décadas, muitos trabalhos têm se voltado para adição de um terceiro ou quarto elemento, substituindo parcialmente o Ni e/ou o Ti, ao sistema Ni-Ti, na região próxima a equiatômica, fornecendo assim, uma ferramenta poderosa para o controle/alteração de determinadas propriedades, como temperaturas de transformação, comportamento mecânico e resistência à corrosão. A adição de cobre (Cu) e nióbio (Nb), associados ou não a outros elementos de

liga, para produção de ligas ternárias ou quartenárias a base de Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb, por exemplo, tem se mostrado promissora, uma vez que pode-se obter propriedades melhoradas em comparação com as ligas binárias NiTi (FAN et al., 2019; MACHIO; MATHABATHE; BOLOKANG, 2020; PICORNELL et al., 2020).

Estudos têm evidenciado que a adição de Cu resulta em boa estabilidade de temperaturas de transformação característica, boa resistência à corrosão, estreita histerese de transformação e prevenção de precipitação de Ni₄Ti₃, onde a não formação deste último, propicia maior ductilidade às ligas. Entretanto, teores de Cu superiores a 10% prejudicam a conformabilidade da liga (SHIVA et al., 2016; LAGOUDAS, 2008). No que diz respeito ao Nb, pesquisas relatam que a sua adição em ligas binárias NiTi se mostrou eficiente no controle e ajuste da temperatura de transformação, além de melhorar suas características de memória de forma, ampliar a histerese térmica e melhorar a resistência à corrosão, resultando no aumento da faixa de aplicações dessas ligas (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 1990; PIAO; MIYAZAKI; OTSUKA, 1992; HE et al., 2004; SHI et al., 2012).

Diversas rotas de processamento possibilitam a obtenção das ligas NiTi binárias ou de múltiplos elementos, as quais estão inseridas em dois processos principais: fundição e metalurgia do pó. A técnica de fundição consiste na fusão dos componentes, ou seja, elementos de liga, a elevadas temperaturas, se os cuidados devidos não forem tomados (como controle da pureza matéria-prima, atmosfera do forno, estratégia de acomodação da carga no cadinho e tipo de cadinho em uso), podem vir a resultar em um aumento significativo nos níveis de impurezas, como incorporação de O e C na forma de inclusão de óxidos e carbetos. Com os devidos cuidados tomados, pelos processos convencionais de solidificação após a fusão, normalmente tem-se a formação de microestruturas heterogêneas e grosseiras, necessitando de tratamento termomecânico e/ou térmico posterior para que a liga adquira a microestrutura e as propriedades mecânicas desejadas (ELAHINIA et al., 2012).

Já a fabricação por meio da metalurgia do pó, torna-se um processo alternativo para a obtenção de peças com estrutura homogênea, com composição química estável e propriedades isotrópicas, além das peças produzidas já estarem no formato final a ser utilizado. Esta técnica engloba diversas possibilidades de processos convencionais, a citar como exemplo, a sinterização convencional (SC), e processos de manufatura aditiva, como exemplo, a sinterização ou a fusão seletiva a laser (SLS ou SLM), conforme ilustrados na Figura 1.1 (ELAHINIA et al., 2012).

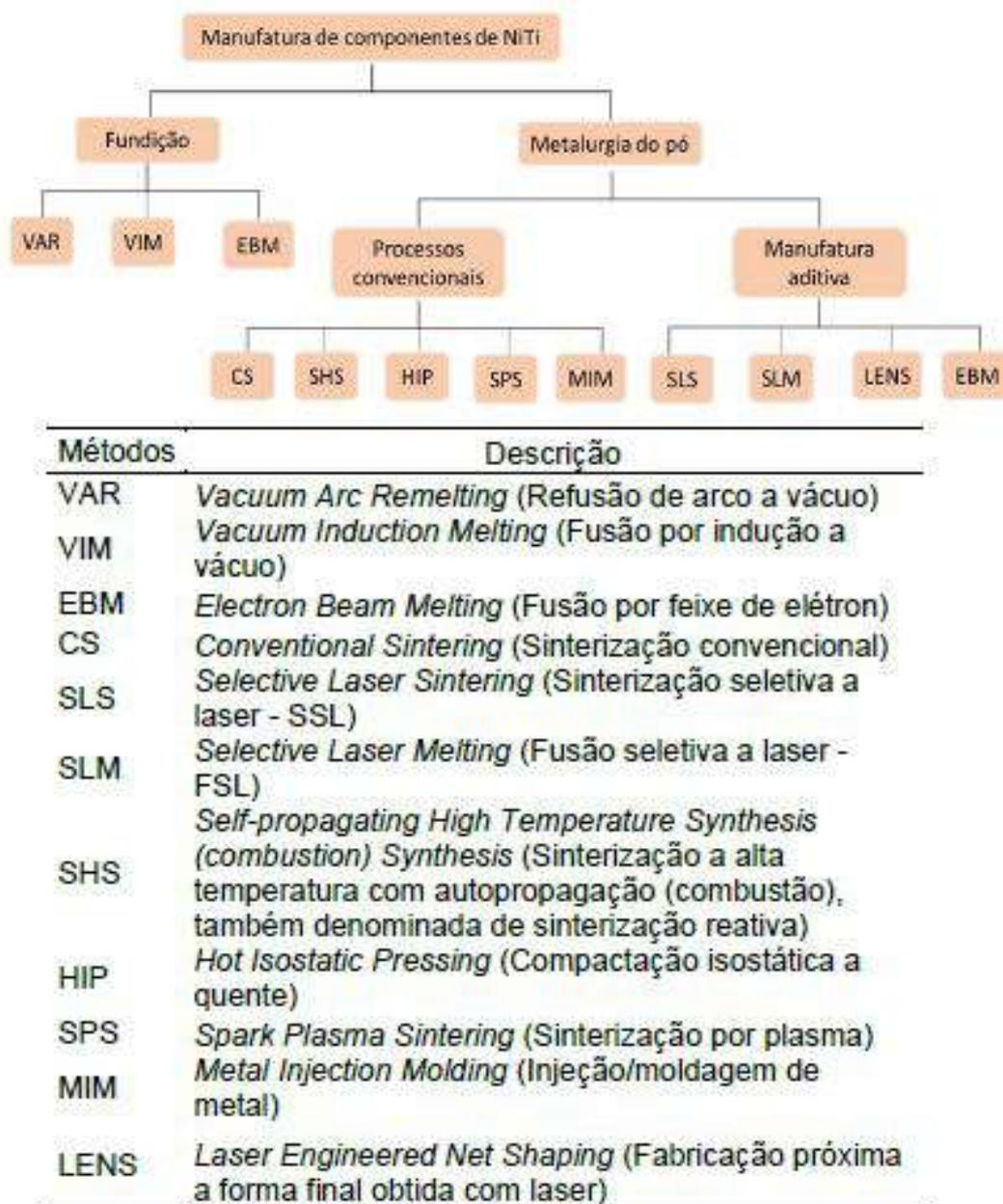


Figura 1.1 – Resumo dos métodos de manufatura de componentes de ligas NiTi.

Fonte: Adaptado de Elahinia et al. (2012).

Nessa conjuntura, a rota de fabricação de processo convencional que tem se destacado por vantagens como, obtenção de produtos de alta pureza e economia, devido ao emprego de pós de partida reativos entre si e temperatura relativamente baixa empregada no processo que se dá em um tempo curto, respectivamente, trata-se da sinterização reativa (HONG, 2009). Dentre as fontes de alta energia utilizadas nesta técnica, se encontram o micro-ondas, laser e plasma, que servem para desencadear localmente uma reação exotérmica entre os componentes dos pós elementares para auxiliar na formação da liga e subsequente sinterização por autopropagação do calor gerado pela reação em conjunto com o calor inicialmente adicionado (SILVA; ALVES-JÚNIOR, 1998; SALVETR et al., 2019).

No entanto, na última década, rotas não convencionais de metalurgia do pó como a manufatura aditiva (MA), têm ganhado destaque na produção de ligas de NiTi, uma vez que, conseguiu contornar muitos dos desafios associados aos métodos convencionais, possibilitando a confecção de peças com geometrias complexas que seriam difíceis ou impossíveis de se obter através de outros processos, ampliando deste modo, a gama de aplicações dessas ligas (VOLPATO, 2017; MALIK et al., 2021).

Dentro do conjunto de técnicas oriundas da MA, a fusão seletiva a laser (FSL) tem se mostrado promissora na fabricação de dispositivos a base de NiTi a partir de pós da própria liga ou da mistura de pós elementares, com possibilidade de controle da densificação que sua variante sinterização seletiva a laser (SSL) (SHIRAZI et al., 2015). Através do exposto, percebe-se que as ligas ternárias a base de NiTi são consideradas materiais de engenharia de alta demanda que ainda não foram amplamente estudadas, principalmente no que diz respeito ao processamento por meio das tecnologias supracitadas com o uso de pós elementares, os quais propiciam maior flexibilidade na composição da liga. Justifica-se a escolha de ligas baseadas no intermetálico NiTi e seus elementos de adição devido as suas propriedades ímpares que incitam um enorme interesse científico e industrial, além da economia, versatilidade e facilidade de obtenção, através da disponibilidade das reservas nacionais. Nessa conjuntura, esta dissertação de mestrado propõe a utilização de pós elementares para a produção de ligas ternárias Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb, por meio das tecnologias de manufatura aditiva, via fusão seletiva a laser, e sinterização reativa.

1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve por objetivo a exploração dos parâmetros de processo e a análise comparativa entre sinterização reativa e a manufatura aditiva via fusão seletiva, em ambos os casos utilizando laser como fonte de energia, para a obtenção de uma liga binária baseada no intermetálico NiTi em proporção equiatômica em comparação com duas ligas ternárias, $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ e $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$, a partir da simples mistura de pós elementares.

1.2 Objetivos Específicos

De modo a atingir a meta geral para esta dissertação, foi estabelecido os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização dos pós elementares provenientes da simples mistura (moinho sem bolas) em seus aspectos morfológicos (por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV com auxílio do detector de elétrons secundários e elétrons retroespalhados) e granulométricos (por análise do tamanho de partícula e peneiramento dos pós

elementares), com base nestas informações definir a espessura da camada de misturas de pós de cada para se ter posteriormente o leito de fusão;

- Estabelecimento dos parâmetros de processamento, tais como, potência do laser e velocidade de varredura, a serem utilizados para as tecnologias de manufatura aditiva via fusão seletiva a laser utilizando laser IPG *Photonics* Yb:fibra pulsado, a partir da pré-deposição de uma camada de pó da mistura, e sinterização reativa utilizando o laser Yb:fibra, a partir de pastilhas prensadas provenientes da mistura dos pós;

Para a verificação da ação do laser na microestrutural final em função dos processos e parâmetros adotados para a obtenção dos produtos da manufatura aditiva e sinterização reativa, foram conduzidas as seguintes análises:

- Análise morfológica e topográfica da superfície gerada pela ação da irradiação do laser para compor uma superfície texturizada do substrato de chapa de titânio grau 2, com auxílio de um MEV e rugosímetro;
- Análise morfológica da microestrutura desenvolvida, por MEV (com o uso dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados) tanto da superfície irradiada pelo laser, para interagir na mistura de pós elementares a fim de compor cada uma das ligas, como da área de seção transversal das amostras resultantes dos depósitos das ligas formadas, e análise química semiquantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) associada a condições selecionadas no MEV.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ligas com Memória de Forma (LMF)

Com a crescente demanda de materiais e componentes com requisitos de qualidade e performance cada vez melhores, a produção de novos materiais e a otimização dos já existentes tem sido foco de muitos estudos e pesquisas em todo o mundo. Nesse contexto, surgiram os chamados materiais inteligentes, como os materiais piezoelétricos, as ligas com memória de forma, os materiais magneto-strictivos e os fluidos eletroreológicos (BANDEIRA et al., 2006; CHOPRA, 2002; SCHLÜTER; HOLZ; RAATZ, 2012).

Dentre estes materiais, um determinado grupo de ligas tem ganhado considerável atenção devido às suas características intrínsecas, como o efeito memória de forma, que as tornam especiais para utilização em aplicações no setor aeroespacial e dispositivos médicos (ELAHINIA et al., 2012; DADBAKHS et al., 2016; MOGHADDAM et al., 2017). Tais materiais são conhecidos como ligas com memória de forma (LMF) e possuem a capacidade de após sofrerem um determinado nível de deformação (com ou sem aquecimento) recuperar seu formato original (SAEDI et al., 2018).

As transformações martensíticas são responsáveis pelas LMF apresentarem este comportamento, porém é válido ressaltar que, essas transformações ocorrem em condições particulares e faz-se necessário que as ligas apresentem composições e aspectos microestruturais específicos. Estas condições, do ponto de vista termodinâmico destacam que a força motriz da transformação para definição da temperatura de início da transformação (M_i), associada a variação do volume entre as fases mãe e produto e a energia volumétrica, tenha apenas que vencer a barreira de energia de distorção elástica. Uma vez que apresentam valores que tendem a zero para as energias de interface e de deformação plástica, em função da proximidade entre os volumes das fases resultar na acomodação do cristal da fase produto no interior do grão da fase mãe, da sua nucleação ao crescimento, com interface coerente e sem introdução de novos defeitos em linha, discordância, com o decréscimo da temperatura até que a temperatura de fim da transformação (M_f) seja estabelecida e consumida toda a fase mãe. Quando estas condições se fazem presentes em uma transformação martensítica esta será denominada de termoelástica e reversível por cisalhamento, tornando possível o EMF e a SE. No entanto, quando os cristais nucleados da martensita em M_i crescem com velocidades muito altas, isto significa que se faz presente uma diferença significativa entre os volumes das estruturas cristalinas das fases mãe e produto, devido à solução sólida substitucional e/ou intersticial e parâmetros de rede da estrutura. Estas características farão que tanto para início da transformação que força motriz além de vencer a distorção elástica terá que superar os valores significativos da energia

interfacial e deformação plástica, resultando em uma interface semicoerente pela geração de discordâncias na transformação que ali se acomodam e incrementando gradativamente com a geração de novos núcleos e crescimento quase que instantâneo como resfriamento até o estabelecimento da temperatura M_f . Este tipo de transformação é denominado de transformação martensítica não termoelástica e irreversível do ponto de vista cristalográfica por ocorrência de difusão antes que a transformação de reversão ocorra no aquecimento entre as temperaturas de início e fim da reversão para o campo da fase mãe (A_i e A_f), tornando impossível a observação do EMF e da SE (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

Nesse sentido, as LMF podem ser definidas como um grupo de ligas metálicas especiais que apresentam a capacidade de retornar à sua forma (ou tamanho) original quando submetidas a uma deformação pseudoelástica com ou sem variação de temperatura para propiciar o retorno após a remoção da sollicitação mecânica. As principais LMF classificadas segundo os elementos primários são: NiTi, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni e Fe-Mn-Si (LAGOUDAS, 2008).

2.1.1 Ligas binárias NiTi

O grande emprego das ligas NiTi se deve principalmente as suas excelentes combinações de propriedades, como superelasticidade e efeito de memória de forma associada a extensão a deformação recuperável, resistência a fadiga, ductilidade, baixo módulo de elasticidade e biocompatibilidade (OTSUKA; WAYMAN, 1999; ELAHINIA et al., 2012). Dentre suas aplicações estão atuadores, sensores, acoplamentos e dispositivos médicos e odontológicos (RAO; SRINIVASA; REDDY, 2015). A primeira aplicação da liga NiTi foi como um sistema de acoplamento de tubos hidráulicos em aeronaves, baseado no EMF da liga (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987).

Na figura 2.1, evidencia-se de forma elucidativa o efeito memória de forma característico de uma liga binária NiTi, que é apresentado no gráfico tensão-deformação-temperatura. O processo inicia-se a partir do ponto 1 com a presença de uma martensita maclada que foi gerada por meio do simples resfriamento livre de tensão da fase austenita (fase mãe precursora – ponto 8), até uma temperatura inferior a temperatura de início da transformação martensítica (M_i). Nesse ponto, o material possui uma microestrutura completamente martensítica. Quando o material é submetido a um carregamento uniaxial, e o valor de tensão inicial (σ_i) é alcançado, ponto 2, ocorre uma reorientação das variantes da martensita, denominado como demaclagem dominó – por ocorre sob tensão constante. Esse efeito é perceptível até a tensão final (σ_f), ponto 3. Do ponto 3 ao 4, ocorre o prosseguimento da demaclagem, porém, assistida por tensão. Ao analisar a região entre o ponto 4 e 5 percebe-se que há a ocorrência de um descarregamento elástico, originando uma martensita demaclada com simples retorno elástico. Quando o material é submetido a um

aquecimento, com ausência de tensão, a uma temperatura superior a temperatura inicial da transformação austenítica A_i (ponto 6), inicia-se a reversão da martensita demaçada para austenita, tendo o fim da transformação ao atingir a temperatura final da transformação austenítica A_f (ponto 7), ou seja, a completa reversão da transformação martensítica, respeitando a orientação cristalográfica original ponto a ponto na microestrutura, e da forma macroscópica. Na ausência de deformação permanente, ou seja, sem a ocorrência de deslizamento de discordâncias durante a demaagem, o material retorna a forma original austenítica (ponto 8). É válido ressaltar que, essa representação refere-se ao efeito de memória de forma simples (SIMÕES et al., 2016; ANTONUCCI; MARTONE, 2014; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

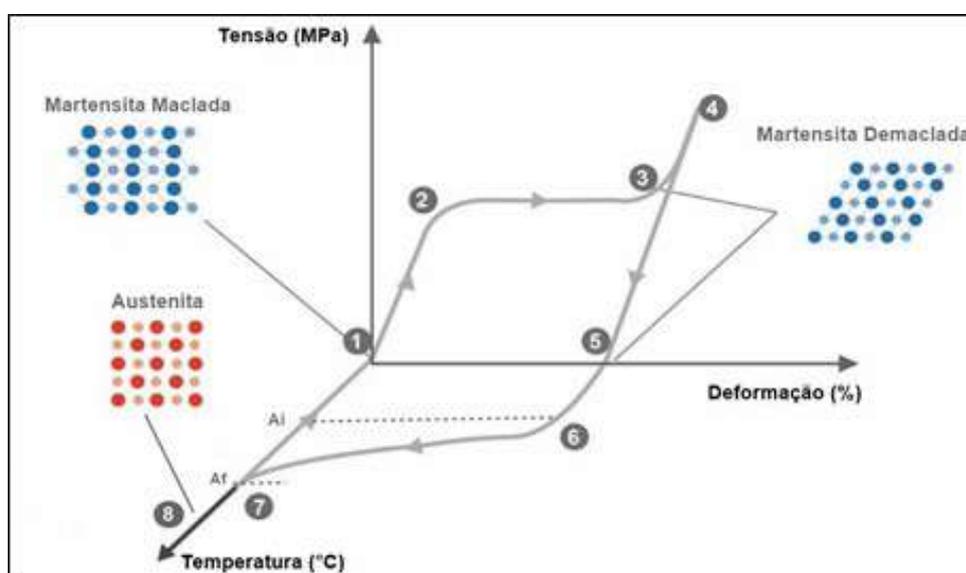


Figura 2.1 – Representação esquemática da curva tensão-deformação-temperatura para o efeito de memória de forma em uma liga NiTi .

Fonte: Adaptado de Simões et al. (2016).

A superelasticidade (SE) é um fenômeno observável em ligas que apresentam capacidade de memória de forma, como as ligas binárias NiTi. Em comparação com o EMF, também visto nestas ligas, a superelasticidade não demanda temperatura para que ocorra, sendo um mecanismo de natureza isotérmica que se dá no campo de estabilidade da fase mãe (FUNAKUBO; KENNEDY, 1987; OTSUKA; REN, 2005; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

A SE em ligas NiTi de composição equiatômica e ricas em Ni pode ser entendida com o auxílio da figura 2.2. Quando tais ligas são submetidas a um carregamento mecânico em níveis de tensões suficientemente alta, mas inferior àquele para promover o deslizamento das discordâncias, em temperaturas superiores a A_f , irá provocar uma resposta elástica do material até que seja atingida uma tensão crítica (ponto 2) que promoverá o início da transformação da austenita para martensita demaçada, oportunizada pela instabilidade

termodinâmica da austenita ao grau de tensão aplicada. Essa mudança de fase, que acontece a tensão aproximadamente constante, ocasiona uma deformação macroscópica que varia de 6 a 8% em tensão tratativa uniaxial. No ponto 3, a martensita formada e demaçada no patamar de isotensão começa a ser deformada com aumento linear da tensão pela continuidade da demaragem assistida por tensão até atingir o ponto 4 que delimita, também, a carga máxima que a liga pode suportar sem que haja perdas em sua capacidade de recuperação de forma, em função do progresso da deformação por deslizamento de discordâncias. Após a remoção da carga, pontos 4 e 5, dá-se o retorno elástico da martensita demaçada com o decréscimo linear da tensão-deformação até que a tensão torna-se constante com o decréscimo da deformação, pontos 5 e 6, é iniciado e concluído o processo de retorno ao estado austenítico com a reversão da transformação, por fim observa-se novamente o decréscimo linear da tensão-deformação, pontos 6 e 7, tem-se o retorno elástico da fase austenítica com a liga dispondo das mesmas propriedades observadas inicialmente no ponto 1, após a recuperação da deformação (SIMÕES et al., 2016; OTSUKA; WAYMAN, 1999).

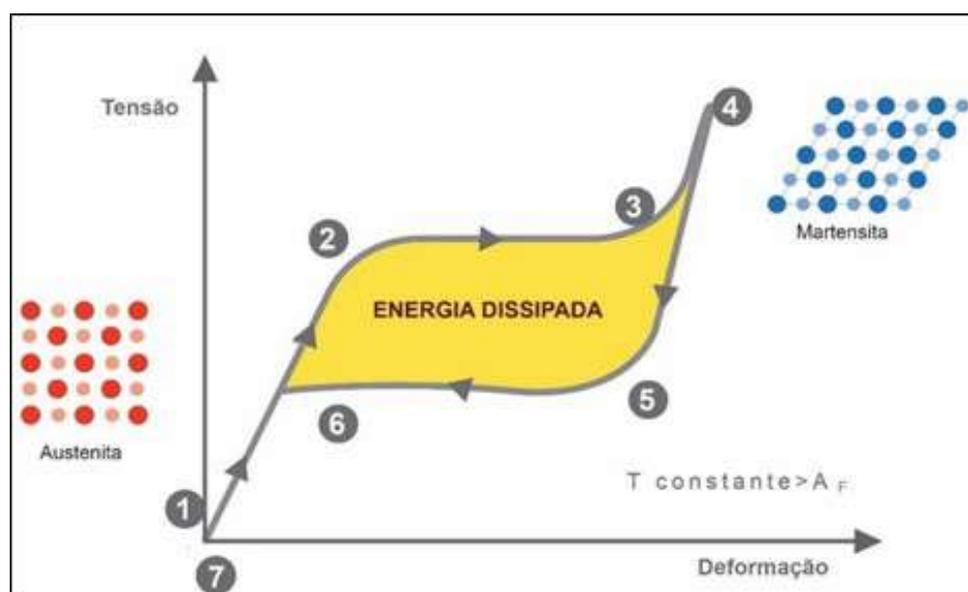


Figura 2.2 – Curva Tensão-Deformação típica do efeito memória de forma.

Fonte: Adaptado de Simões et al. (2016).

As ligas NiTi apresentam a austenita com uma estrutura cúbica do tipo CsCl denominada como B2 e a fase martensita com uma estrutura monoclinica conhecida como B19' (OTSUKA; REN, 2005; HUANG, 1998). Durante a transformação de fase destas ligas pode ou não ocorrer a presença de uma fase intermediária denominada de fase R com estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo. Nas LMF a base de NiTi, a fase R é comum para composições próximas à equiatômica e ricas em Ni, quando a liga é submetida à ciclagem térmica ou termomecânica, como observado na figura 2.3 durante o resfriamento do material. De acordo com Lagoudas (2008), a formação de

precipitados Ni_4Ti_3 favorece a presença da fase R devido ao campo de tensões internas provenientes destes precipitados, que ocorrem em ligas com teor de Ni maior que 50,5 (at.%), tratadas termicamente. A fase R também é observada nestas ligas e nas ligeiramente rica em Ti quando da introdução tensões residuais por deformação plástica por deslizamento de discordância a nível de dificultar a transformação direta de B2 para B19', mas sem suprimir a transformação martensítica em função da transformação em etapas $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$, assim como, na reversão no aquecimento, como também na remoção da tensão no campo de temperatura de estabilidade da fase B2 na ocorrência da superelasticidade (PAULA, 2006; OTSUKA; REN, 2005).

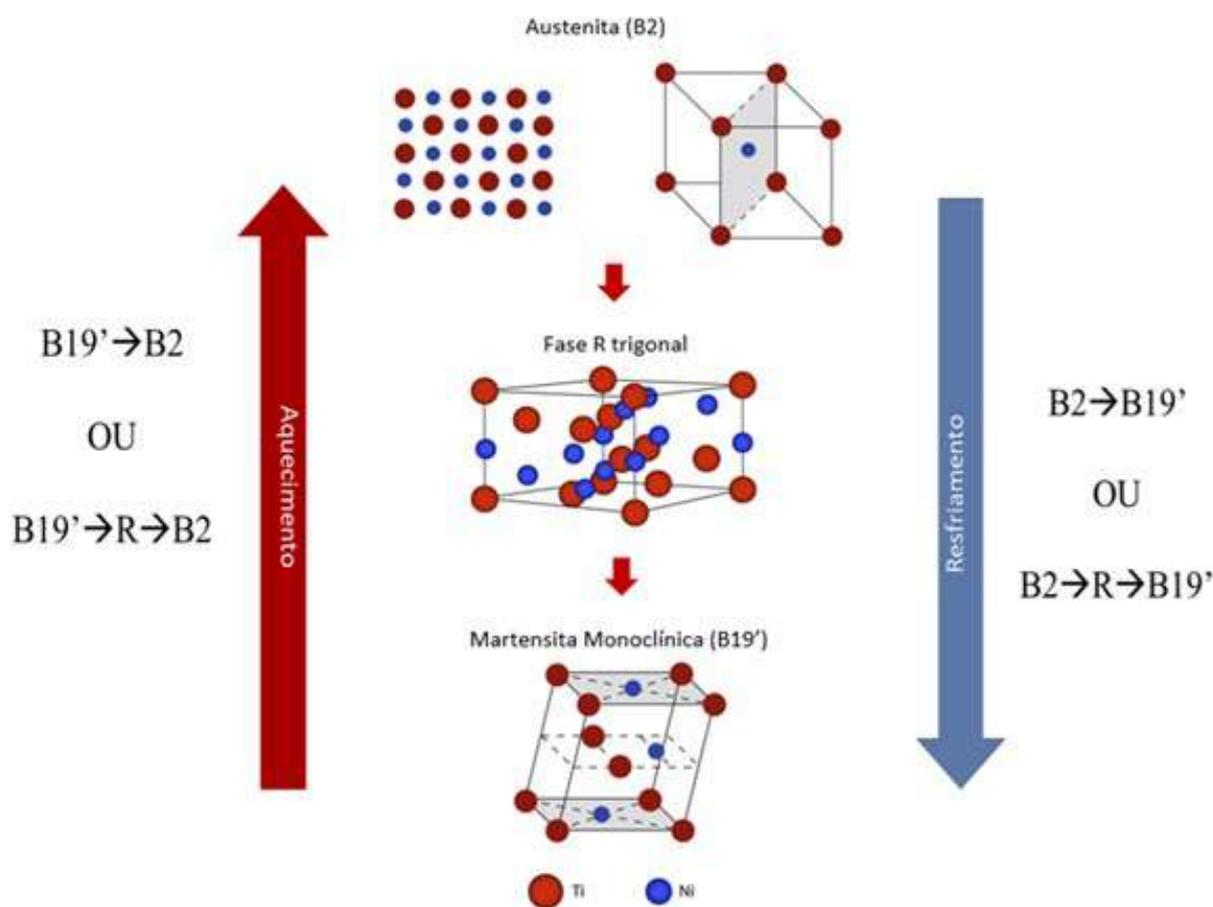


Figura 2.3 – Esquema da transformação de fase numa liga binária NiTi.

Fonte: Adaptado de Rao, Srinivasa e Reddy (2015)

Sabe-se que a variação da temperatura e composição são variáveis importantes nas propriedades de qualquer material, não sendo diferente para as ligas bifásicas NiTi. Na figura 2.4, é apresentado o diagrama de fases do sistema Ni-Ti para melhor compreensão das fases proeminentes em cada faixa de temperatura e composição. Observa-se que o intermetálico NiTi destas ligas, acima de determinada temperatura, não exibe uma linha de composição fixa, exibindo maior solubilidade do Ni para ligas com maior teor de níquel.

Além das fases relacionadas à matriz das ligas de NiTi (B2, R e B19'), podem se formar precipitados em função da composição química e processamentos termomecânicos. Para elevados teores de titânio e de níquel, por exemplo, nota-se a formação de NiTi₂ e Ni₃Ti, respectivamente (OTSUKA; WAYMAN, 1999). Em ligas ricas em Ni e equiatômicas, é possível formar o precipitado Ni₄Ti₃ (estrutura romboédrica) e Ni₃Ti₂ (estrutura monoclinica a baixas temperaturas, ortorrômbica a temperaturas intermediárias e estrutura tetragonal a altas temperaturas), ambos metaestáveis, e o estável Ni₃Ti (estrutura tetragonal). Nas ligas ricas em Ti a formação do NiTi₂ (estrutura cúbica) apresenta cinética muito mais lenta (OTSUKA; REN, 2005). Vale ressaltar que, estas fases precipitadas além de exibirem capacidade de transformação martensítica para contribuir diretamente na capacidade memória de forma, alteram a composição do restante da matriz NiTi e, conseqüentemente, as temperaturas de transformação da liga (BRAM et al., 2002) como também em função da natureza da interface matriz-precipitado (coerente ou semicoerente) introduzem distorções que geram tensões residuais que resultam em alterações nas temperaturas e nas sequências de transformação.

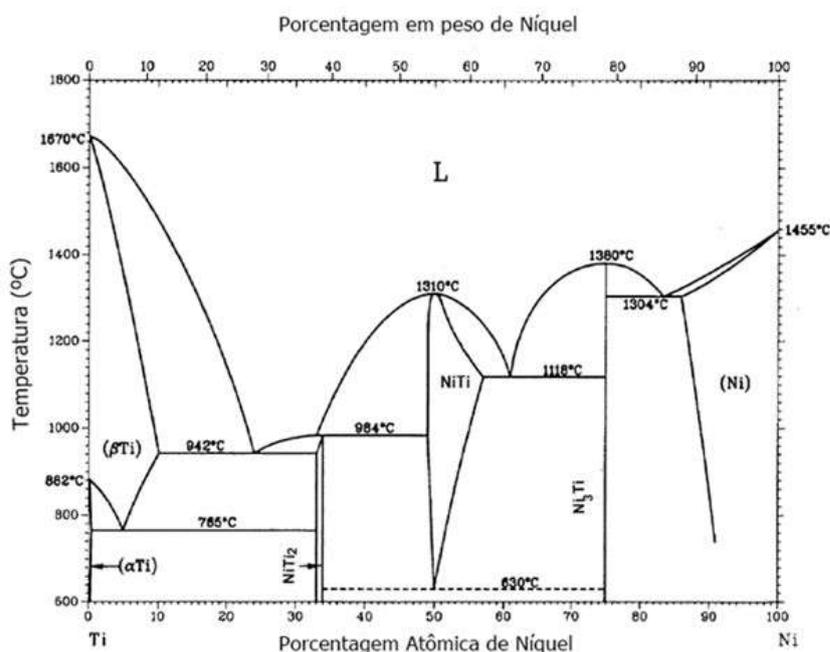


Figura 2.4 – Diagrama de fases binário do sistema Ni-Ti.

Fonte: Adaptado de Murray (1991).

2.1.2 Ligas ternárias a base de NiTi

Nas últimas décadas, muitos estudos têm se voltado para adição de um terceiro ou quarto elemento ao sistema NiTi, fornecendo assim uma opção para o controle de várias propriedades como: temperaturas de transformação; comportamento mecânico; histerese e resistência à corrosão (PESSANHA, 2012; GALLARDO-FUENTES; GÜMPEL; STRITTMATTER, 2002).

Para a maioria das ligas ternárias a base de NiTi a concentração de Ti deve permanecer próxima de 50%, do percentual atômico, e o terceiro elemento deve permanecer em baixas concentrações, a fim de se evitar a precipitação de fases deletérias, obtendo-se um material com propriedades desejáveis para aplicações como ligas de memória de forma (LAGOUDAS, 2008). Os diferentes métodos de adição do terceiro ou quarto elemento nestas ligas serão descritos ao longo deste trabalho.

Na tabela 2.1, observam-se alguns exemplos de ligas à base de NiTi e suas respectivas características.

Tabela 2.1 – Comparação de propriedades de uma liga binária NiTi e algumas ligas ternárias NiTi com EMF.

Liga	Composição	Temperaturas de transformação, A_i (°C)	Histerese (°C)
NiTi	46,2 ~ 51 Ni (at.%)	-50 ~ 110	~ 30
TiNiCu	~ 15 Cu (at.%)	-150 ~ 100	~ 50
TiNiNb	~ 15 Nb (at.%)	-200 ~ 50	~ 125
TiNiAu	50 Ni+Au (at.%)	20 ~ 610	—

Fonte: Adaptado de Huang (1998).

Alguns estudos avaliaram, por exemplo, a incorporação do paládio (NiTiPd) e da platina (NiTiPt) ao sistema NiTi. Esses sistemas foram considerados como ligas com memória de forma de alta temperatura, uma vez que, a substituição do Ni por Pd ou Pt evidenciou efeitos semelhantes às propriedades das LMF. Observou-se que a adição destes elementos em pequena quantidade (inferior a 2 %at) resultou em uma ligeira diminuição da temperatura M_i , deslocando a mesma até temperaturas abaixo de 0 °C. No entanto, para maiores adições destes elementos (superior a 8 %at), houve uma elevação significativa das temperaturas de transformação (HUMBEECK, 2001; LINDQUIST; WAYMAN; DUERING, 1990).

Estudos realizados por Moore (1992), evidenciaram que a adição de ferro (Fe) em ligas binárias de NiTi resulta em uma diminuição drástica da temperatura de transformação e uma redução considerável na largura da histerese, mostrando-se eficiente para aplicações em atuadores.

A adição do Háfnio (Hf) tem atraído muita atenção devido à sua influência no aumento das temperaturas de transformações das ligas NiTi, bem como o seu custo relativamente baixo (BENAFAN et al., 2014; NOEBE et al., 2005). O incremento do molibdênio (Mo) em ligas a base de NiTi também vem ganhando interesse como método de indução da transformação Austenita-Fase R (B2-R) em ligas à base de NiTi uma vez que

o mesmo é beta estabilizante. Desta forma, as ligas NiTiMo parecem ser muito atrativas devido à essa estabilidade da fase beta e em virtude da superior resistência à corrosão (COSTA, 2020).

Como visto, o sistema NiTi é extremamente sensível a variações de suas composições estequiométricas, onde a sensibilidade das temperaturas de transformações, histerese, resistência à corrosão e efeito memória de forma varia de forma positiva ou negativa com pequenas adições de determinados elementos de liga (MOBERLY; MELTON, 1990). Dentre os possíveis elementos que podem ser adicionados ao sistema NiTi para produção de ligas com EMF, a adição de Cobre (Cu) e Nióbio (Nb), tem se mostrado promissora. A principal razão para adição de Cu em ligas binárias de NiTi é para melhorar suas propriedades de memória de forma. Nesse aspecto, o Cu tem mostrado alguns resultados promissores na otimização dessa propriedade, bem como melhoria na resistência a fadiga, e prevenção de precipitados indesejados como Ni_4Ti_3 , um dos precursores da fase R (SHIVA et al., 2016; LAGOUDAS, 2008). No que diz respeito ao Nb, pesquisas relatam que a sua adição em ligas binárias NiTi se mostrou eficiente no controle e ajuste da temperatura de transformação, onde na maioria dos casos, o incremento do teor de Nb reduziu as temperaturas de transformação martensítica. Além disso, a sua adição tem evidenciado melhoras nas características de memória de forma, controle na amplitude da histerese térmica, e melhora na resistência à corrosão, resultando no aumento da faixa de aplicações de tais ligas (DUEIRIG; MELTON; STÖCKEL, 2013; PIAO; MIYAZAKI; OTSUKA, 1992; HE et al., 2004; SHI et al., 2012).

2.1.2.1 Ligas ternárias NiTiCu

Devido à proximidade do Cu e do Ni na tabela periódica, a formação do sistema ternário (NiTiCu) tem apresentado, em determinadas composições, propriedades muito próximas das ligas binárias NiTi, ao contrário do que acontece quando adicionado outros elementos como, cobalto, ferro e cromo, que atuam muitas vezes como elementos deletérios no EMF de tais ligas (GALLARDO-FUENTES; GÜMPEL; STRITTMATTER, 2002).

Sabe-se que as propriedades das ligas metálicas são fortemente dependentes da microestrutura. Nesse sentido, o estudo das fases presentes nas ligas NiTiCu se faz de extrema importância para o entendimento e controle das propriedades destas ligas. O uso de diagramas são ferramentas essenciais para este estudo, uma vez que auxiliam na previsão das fases possíveis de serem formadas em determinadas temperaturas e composições (MURRAY, 1991).

Na figura 2.5 são apresentados os diagramas de fases dos sistemas binários Cu-Ti e Cu-Ni. Percebe-se que em temperaturas em torno de 800 °C o elemento Ti é solúvel no Cu até cerca de 10 %at. Além disso, observa-se que o sistema Cu-Ti apresenta uma série de compostos intermetálicos.

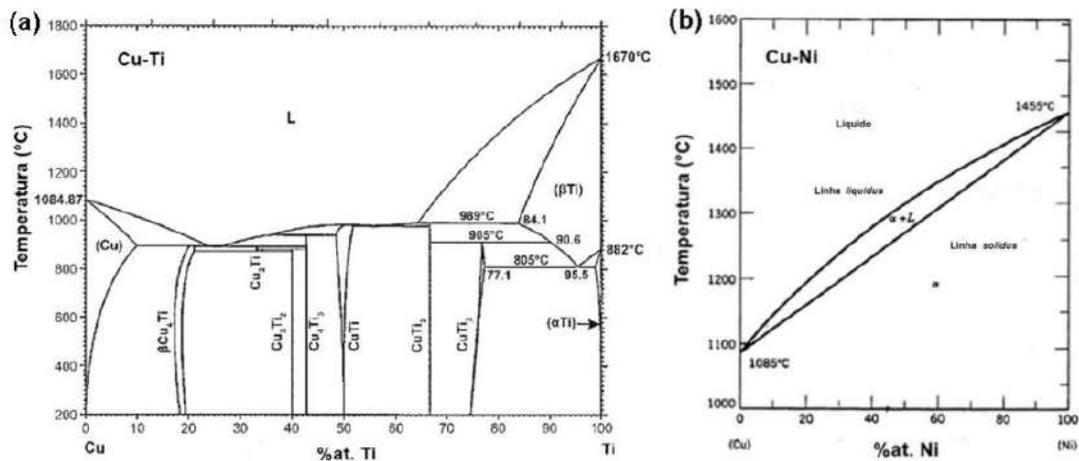


Figura 2.5 – Diagramas de fases dos sistemas binários (a) Cu-Ti e (b) Cu-Ni.

Fonte: Adaptado Baker e Okamoto (1992).

O sistema Cu-Ti apresenta sete fases intermediárias: Cu_4Ti , Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , CuTi , CuTi_2 e CuTi_3 , todas formadas em temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Já o sistema Cu-Ni é um exemplo clássico de solubilidade sólida completa em ligas binárias, onde uma estrutura CFC é observada em todo o estado sólido, independente da temperatura e da composição. Esse efeito só é atingido quando os elementos apresentam características bem semelhantes, como tamanho atômico, valência, eletronegatividade e estrutura (MUÑOZ-HOYOS, 2016).

A influência das fases supracitadas nas propriedades das ligas NiTiCu tem sido alvo de estudo de alguns autores. Trabalhos como o de Gallardo-Fuentes, Gümpel e Strittmatter (2002), mostram que adições em concentrações superiores a 30%at. de Cu em ligas NiTi geralmente implica na formação de duas fases, uma tetragonal referente ao composto CuTi, e outra cúbica do composto NiTi. Quando o Cu substitui o Ni em ligas NiTi, a concentração de Ti deve permanecer próxima de 50%at., para se obter um material com propriedades desejáveis para aplicações como ligas de memória de forma. Além disso, alguns estudos têm mostrado que a adição de Cu nestas ligas, gera materiais sem poros, trincas e defeitos, e auxiliam na resistência a fadiga e prevenção de precipitados indesejados como Ni_4Ti_3 , mostrando que a adição deste elemento melhora algumas propriedades das ligas a base de NiTi (LAGOUDAS, 2008).

No que diz respeito as propriedades mecânicas, Gallardo-Fuentes, Gümpel e Strittmatter (2002) observaram que a resistência ao escoamento de ligas NiTiCu, com baixos teores de Cu, foi considerada semelhante à de ligas binárias NiTi. Além disso, o comportamento de vida em fadiga também foi considerado bom com a inclusão de Cu.

Du e Fu (2004) analisaram a influência do teor de Cu nas propriedades de ligas ternárias NiTiCu em comparação com a liga binária NiTi. Amostras com aproximadamente 0, 4, 5, 9 e 15 %at. de Cu foram produzidas, sendo denominadas como, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$,

Ti_{50,3}Ni_{45,2}Cu_{4,5}, Ti_{50,1}Ni_{40,8}Cu_{9,1} e Ti_{50,2}Ni₃₅Cu_{14,8}, respectivamente. As amostras Ti₅₀Ni₅₀, Ti_{50,3}Ni_{45,2}Cu_{4,5}, e Ti_{50,1}Ni_{40,8}Cu_{9,1} apresentaram boa ductilidade em comparação com a amostra Ti_{50,2}Ni₃₅Cu_{14,8} que apresentou uma grande fragilidade, como observado em outros estudos com adição acima de 10 %at. de Cu como Nam et al. (1990). A grande quantidade de precipitados das fases Ti₂(Ni,Cu) e Ti(Ni,Cu)₃ existentes na amostra Ti_{50,2}Ni₃₅Cu_{14,8} está diretamente relacionado com a fragilidade da liga.

Em relação as técnicas de produção, Valeanu et al. (2011) avaliaram a influência do processamento nas propriedades da liga Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ produzida a partir dos pós sintetizados da mistura dos pós individuais por moagem de alta energia (*Mechanical Alloying* - MA) durante 10, 15 e 20 h. Todas as amostras (após a prensagem (400 MPa), sinterização (950 °C por 1 h em atmosfera de argônio) e envelhecimento (450 °C por 4 h) apresentaram transformação martensítica demonstrando potencial para o efeito de memória de forma acima da temperatura ambiente, em função da temperatura M_f também ser superior a temperatura ambiente e o intervalo entre A_f M_f menor que -223,15 °C. Além disso, percebeu-se que a sequência de transformação martensítica B2–B19–B19', observada em ligas Ti₅₀Ni₃₀Cu₂₀ preparadas por rota de fusão como é comumente observado na literatura, não é mais válida para as ligas preparadas sinterizadas e envelhecidas a partir da mistura de pós de alta energia. Em vez disso, ocorrem duas transformações martensíticas independentes, a saber, B2–B19 e B2–B19' em regiões distintas da microestrutura heterogênea. Um processo de moagem mais longo promove a formação de uma fase não transformada, Ti₂(Ni,Cu). Melhores resultados, no que diz respeito a temperaturas de transformações, uma histerese térmica estreita e uma pequena quantidade de fases indesejadas, podem ser obtidos a partir dos pós após um processo de moagem mecânica mais curto (10 h). Neste contexto, a produção de ligas ternárias NiTiCu com efeito memória de forma demonstraram resultados promissores utilizando a metalurgia do pó.

Alijani et al. (2014) propuseram a fabricação da liga ternária Ni_{44,79}Ti_{44,56}Cu_{10,65} (%p.) usando a técnica MA com diferentes tempos de moagem (24, 48 e 96h) e submeteram estes pós a caracterização microestrutural/composicional (MEV/EDS e microscopia eletrônica de Transmissão - MET), estrutural (DRX), mecânica (microdureza) e termofísica (DSC). Observou-se para todas as amostras, na forma de pós sintetizado no MA, a presença das fases B2, B19' e Ti(Ni,Cu)₃. A existência de uma quantidade considerável de Ti₂(Ni,Cu) e Ti₃(Ni,Cu)₄ foi observada na amostra moída por 24 h, o que pode ser atribuído à presença de uma quantidade considerável de regiões ricas em Ti e Ni na fase amorfa produzida durante o processo de moagem. Com a evolução da moagem (48 h e 96 h), devido ao aumento da homogeneidade, a quantidade de Ti(Ni,Cu)₃ é significativamente reduzida e a fase Ti₂(Ni,Cu) e Ti₃(Ni,Cu)₄ são totalmente inibidas. Além disso, a fase B19' aumentou consideravelmente com o tempo de moagem. Durante a moagem e subsequente tratamento térmico para cristalização dos pós, a transformação martensítica ocorreu sem a formação da fase intermediária (fase R) e a temperatura de início da transformação martensítica se

manteve acima da temperatura ambiente. Nesse contexto, os autores concluíram que a produção por metalurgia do pó de ligas ternárias NiTiCu com efeito memória de forma a partir da mistura de pós sintetizados via processo MA se mostra promissor.

Shiva et al. (2016), analisaram a viabilidade da produção de ligas com memória de forma NiTiCu com diferentes teores de cobre (Cu) usando LAM (laser de fibra 2 KW), bem como a influência do Cu na microestrutura e propriedades das ligas. Os experimentos foram realizados em atmosfera controlada de argônio, com potência de laser variando entre 1-1,5 KW, velocidade de varredura variando entre 200-500 mm/min e taxa de alimentação variando entre 3-8 g/min. Foi observado que a adição de 5% de Cu na composição geral de uma liga NiTi ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$) at.%, resultou em um material sem poros, trincas e defeitos, em comparação com as amostras que continham 15 e 25 %at. de Cu, conforme observado nas micrografias de MEV da camada superficial das amostras, figura 2.6.

Ao analisar as micrografias de MEV das seções transversais das amostras, figura 2.7, os autores perceberam que a amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$ (figura 2.7a) apresentou microestrutura uniforme e dendrítica, com grãos compactados e sem poros. Na figura 2.7 (b), é apresentado a micrografia referente à amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{15}$, onde os grãos apresentaram forma celular e natureza altamente não uniforme, além de um maior tamanho de grão. Para a amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, figura 2.7 (c), observa-se uma microestrutura de grãos equiaxiais mais homogêneos que $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{15}$, além de apresentar grãos um pouco maiores que $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$.

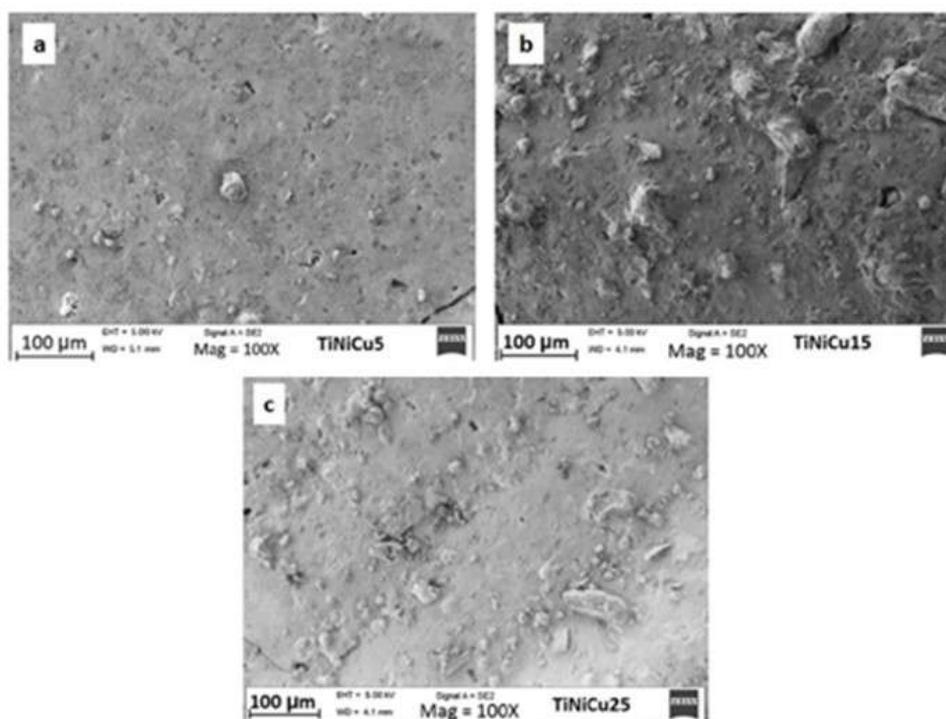


Figura 2.6 – Micrografias de MEV de (a) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{45}\text{Cu}_5$ (b) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{15}$ (c) $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$

Fonte: Adaptado de Shiva et al. (2016).

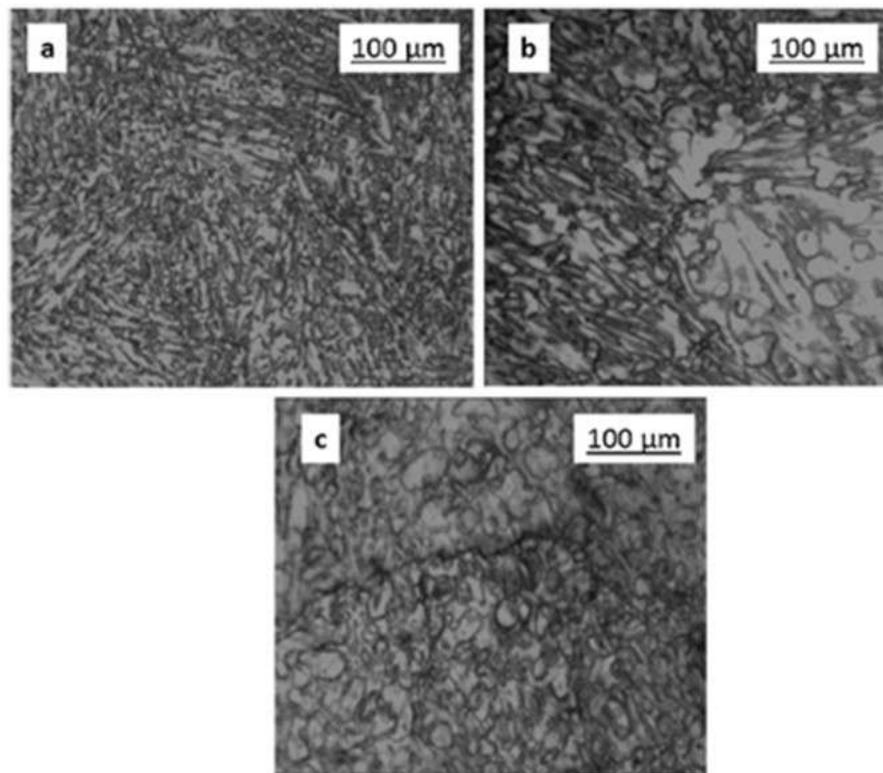


Figura 2.7 – Micrografias de MEV de (a) $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ (b) $Ti_{50}Ni_{35}Cu_{15}$ (c) $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$

Fonte: Adaptado de Shiva et al. (2016).

2.1.2.2 Ligas ternárias NiTiNb

A adição do elemento Nióbio em ligas a base de NiTi também tem sido abordada em alguns estudos. Alguns autores observaram que a resistência mecânica da liga ternária NiTiNb em composições adequadas, apresentaram resistência mecânica e de fadiga suficiente para ser usada como elemento estrutural em temperaturas elevadas. Além disso, alguns estudos evidenciaram que a adição do Nb em ligas binárias NiTi se mostrou eficiente no controle e ajuste da temperatura de transformação, no controle da amplitude da histerese térmica e melhora na resistência à corrosão. Acredita-se que ligas de NiTiNb com baixo teor de Nb podem obter excelentes características de memória de forma, resultando no aumento da faixa de aplicações de tal liga (DUERIG; MELTON; STÖCKEL, 2013; PIAO; MIYAZAKI; OTSUKA, 1992; HE et al., 2004; SHI et al., 2012; YING et al., 2011).

Na figura 2.8, são apresentados os diagramas de fases referentes aos sistemas binários Ni-Nb e Ti-Nb. Através do diagrama de fases do sistema binário Ni-Nb é possível observar que o Nb é solúvel em Ni até cerca de 15%at. na temperatura eutética e entre 5 e 10%at. a 800 °C. No entanto, em altas temperaturas a solubilidade do Ni e Nb é baixa, e tende a diminuir com o aumento da mesma. Além disso, percebe-se que este sistema apresenta compostos intermetálicos (δ , μ e π) (PRYAKHINA et al., 1966; SHI et al., 2012). Por outro lado, conforme observado no sistema binário Ti-Nb, há a formação contínua de

uma solução sólida.

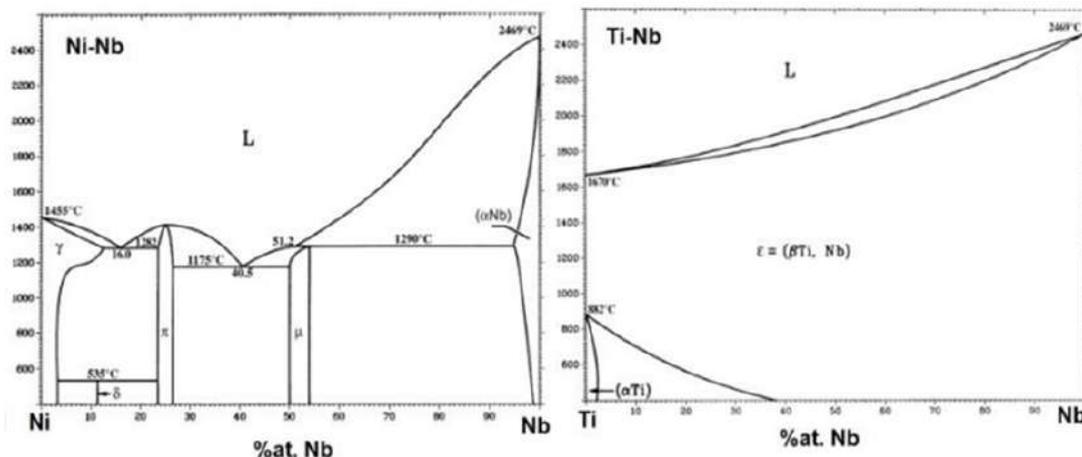


Figura 2.8 – Diagramas de fases dos sistemas binários Ni-Nb e Ti-Nb.

Fonte: Adaptado de Baker e Okamoto (1992).

O sistema Ni-Nb tem três fases intermediárias: Nb_7Ni_6 (μ), NbNi_3 (π) e NbNi_8 (δ). Onde a formação da fase δ ocorre em temperaturas inferiores a 535°C . O sistema Ti-Nb, por sua vez, é um sistema isomorfo com Nb e Ti formando uma solução sólida α de estrutura cúbica de corpo centrado para todas as composições a 900°C . A transformação $\beta\text{-Ti}$ (CCC) \rightarrow $\alpha\text{-Ti}$ (HC) ocorre em ligas com alto teor de Ti e em temperaturas inferiores a 765°C . No sistema ternário Ni-Ti-Nb são identificadas 5 ou 6 fases intermetálicas de composições distintas e binárias: Ni_3Ti , NiTi , NiTi_2 , Ni_6Nb_7 , Ni_3Nb e Ni_8Nb e 5 fases ternárias: $\text{Ni}_{80}\text{Ti}_5\text{Nb}_{15}$, $\text{Ni}_{75}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_5$, $\text{Ni}_{75}\text{Ti}_{12}\text{Nb}_{13}$, $\text{Ni}_{56}\text{Ti}_{29}\text{Nb}_6$ e $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{13}\text{Nb}_{38}$ (GUPTA, 2008; MATSUMOTO et al., 2005).

Dentre as ligas NiTiNb que apresentam o EMF, as ligas com baixo teor de Nb e com teores de Ni e de Ti equivalentes são as mais utilizadas. Na condição bruta de fusão estas ligas apresentam duas fases: uma matriz austenítica de intermetálico NiTi ordenado com estrutura B2, e uma dispersão da fase β (rica em Nb), onde esta última geralmente aparece como um microconstituente fruto da decomposição eutetóide no interior da matriz, e apresenta uma menor dureza em comparação com a mesma. Além disso, estudos têm comprovado que de fato existe uma solubilidade mútua tanto de Nb na matriz de NiTi quanto de Ni e de Ti na fase $\beta\text{-Nb}$ (VALLS-TOSETTI, 2015).

Além das fases predominantes, matriz NiTi e do eutetóide $\beta\text{-Nb}$, outras fases são identificadas nas ligas do sistema ternário Ni-Ti-Nb, como $\text{Ti}_3(\text{Ni,Nb})_2$ e/ou NiTi_2 (e suas "variantes" $(\text{Ti,Nb})_2\text{Ni}$ e $(\text{Ti,Nb})_4\text{Ni}_2\text{O}$). Com o intuito de se evitar a precipitação destas fases, que muitas vezes prejudicam o EMF, alguns autores procuraram obter ligas do sistema ternário Ni-Ti-Nb "quase monofásica", com todo o Nb dissolvido na fase matriz NiTi. Nesse sentido, estudos relacionados a obtenção de ligas NiTiNb com EMF se concentraram no desenvolvimento de ligas com menores teores de Nb, haja visto que o

limite de solubilidade do Nb na matriz NiTi fica em torno de 5%at. (YING et al., 2011; VALLS-TOSETTI, 2015).

Salvetr et al. (2018), por exemplo, analisaram a influência de pequenos teores de Nb (1 e 3p.%) na microestrutura e propriedades de ligas NiTi processadas por sinterização reativa. Conforme mostrado na figura 2.9, os autores perceberam que para pequenas adições de Nb não houve alteração de forma significativa na microestrutura da liga ternária em comparação com a liga binária NiTi₄₆. As amostras contendo Nb apresentaram as fases NiTi (cúbica), NiTi (monoclínica) e em torno de 12,4p.% de NiTi₂. Além disso, para ambos os teores de Nb o mesmo foi dissolvido preferencialmente na fase NiTi, por não se observar regiões mais claras em função do elevado peso atômico do Nb. No entanto, parte do Nb substituiu o titânio nas estruturas cristalinas das fases intermetálicas. Em relação a propriedade mecânica de dureza da liga, os autores observaram que com a adição de 1p.% de Nb a dureza exibe um aumento, porém, ao aumentar a fração de Nb para 3p.% a dureza tende a reduzir. Além disso, a microdureza da fase NiTi diminuiu com o aumento da quantidade de Nb. No que diz respeito ao potencial de exibir comportamento memória de forma em função da ocorrência da transformação martensítica e reversa, as amostras das ligas com adição de Nb apresentam temperaturas de transformação superiores às da liga NiTi₄₆ e essas temperaturas diminuem com o aumento da quantidade de nióbio.

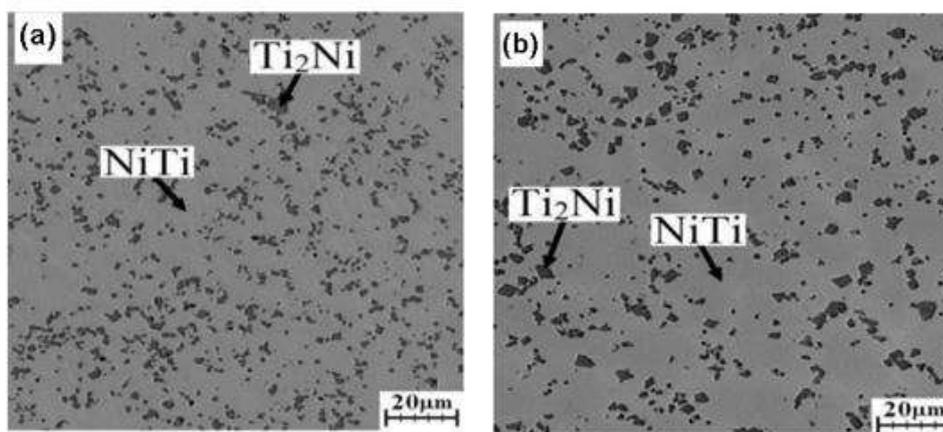


Figura 2.9 – MEV – Elétrons retroespalhados de: a) NiTiNb (1%p. de Nb) e b) NiTiNb (3%p. de Nb).

Fonte: Salvetr et al. (2018).

A escolha do Nb como terceiro elemento é bastante atrativa, visto que as ligas NiTiNb apresentam grande histerese de transformação e melhora nos efeitos de memória de forma, o que é muito útil para aplicações em acoplamentos de tubos, por exemplo (JIANG et al., 2016; SHI et al., 2012). Embora o uso de ligas NiTiNb contendo 9%p. de Nb seja mais representativo em relação às demais, sua preparação é mais complexa devido à formação de precipitados ricos em Nb (HE et al., 2004).

Cronemberger et al. (2020) avaliaram a influência do teor de Nb (3, 6 e 9%p.) em uma liga NiTi, em comparação com a liga binária NiTi, na microestrutura e propriedades térmicas das mesmas (temperaturas de transformações martensíticas). A partir das micrografias de MEV, figura 2.10, observou-se que ao contrário da liga binária NiTi, as ligas ternárias NiTiNb exibiram microestruturas com morfologia dendrítica, representando uma microestrutura hipoeutética típica composta principalmente por uma matriz NiTi (1), identificada nas micrografias pelas setas, cercada por uma estrutura eutética interdendrítica (2) entre os contornos dos grãos, cuja formação resulta de uma reação eutética

As análises de EDS no ponto (3) indicam que as regiões mais claras da fase eutética podem ser identificadas como partículas β -Nb (partículas enriquecidas com Nb). Além das principais fases já mencionadas, algumas partículas escuras (representadas em preto) foram encontradas e identificadas como compostos contendo Ti, Ni e Nb.

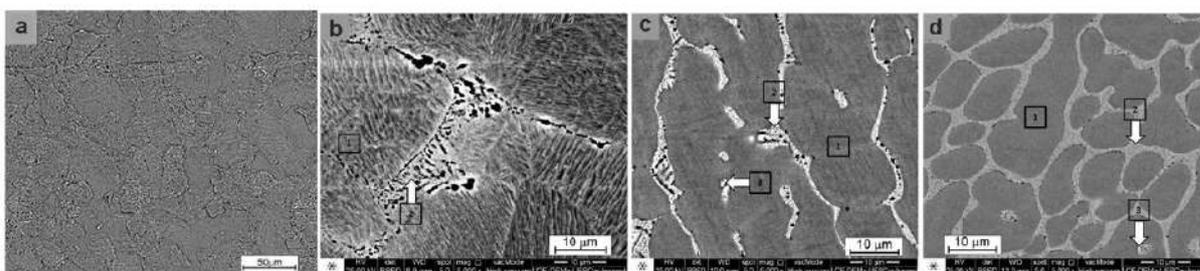


Figura 2.10 – Micrografias MEV das ligas (a) NiTi, (b) NiTi₃Nb, (c) NiTi₆Nb e (d) NiTi₉Nb, indicando os pontos escolhidos para as análises EDS: (1) matriz, (2) fase eutética, (3) partículas β -Nb.

Fonte: Adaptado de Cronemberger et al. (2020).

Os difratogramas resultantes das análises de DRX (figura 2.11), obtidos para as diferentes composições, apresentam uma fase primária NiTi austenítica (B2) e martensítica (B19'), em todas as amostras. Além das fases primárias, a liga binária NiTi também apresenta duas fases secundárias, incluindo Ni₄Ti₃ rica em Ni e NiTi₂ rica em Ti. Com a adição do Nb os picos dessas fases são suprimidos, sendo que apenas a fase NiTi₂ pode ser observada com baixa intensidade na amostra contendo 3at.% Nb. A amostras das ligas contendo 6at.% Nb e 9at.% Nb não apresentam picos correspondentes às fases secundárias. Nestes casos, além da matriz NiTi (B2 e B19'), a fase β -Nb pode ser observada.

A partir da análise de DSC (figura 2.12), percebe-se que a liga contendo 3at.% Nb não apresenta picos exotérmicos ou endotérmicos, não havendo variações no fluxo de calor não permitindo a identificação da temperatura de transformação característica. As ligas NiTi e NiTi₉Nb exibem transformação de fase em uma etapa (B2 \rightarrow B19'), em que o pico exotérmico no resfriamento representa a transformação da austenita, B2, para a martensita, B19', e o pico endotérmico no aquecimento está relacionado à transformação inversa de martensita, B19', em austenita, B2. Segundo Tong et al. (2014), a ausência de

uma transformação de fase intermediária (fase R) em ligas ternárias pode estar relacionada à quantidade significativa de Nb em solução sólida na matriz, aumentando a barreira energética para a transformação de fase intermediária. No entanto, na curva para a liga com 6at.% Nb, dois picos foram observados tanto para o processo de resfriamento quanto para o aquecimento, o que sugere que esta liga exibe uma transformação em duas etapas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$). O primeiro pico, no resfriamento, representa uma transformação de B2 para R e o segundo pico, na temperatura mais baixa, indica uma transformação de R para B19'. Dentre as razões para tal efeito está o menor teor de Nb em comparação com amostra NiTi₉Nb, não sendo significativa o suficiente para aumentar a barreira energética para a transformação da fase R.

A transformação martensítica para a liga com 6at.% Nb inicia em -16 °C (M_i), enquanto na liga com 9at.% Nb a temperatura inicial para a transformação martensítica é -53 °C , sendo ambos os valores consideravelmente mais baixos do que os obtidos para a liga NiTi (5 °C) (CRONEMBERGER et al., 2020). Resultados semelhantes foram obtidos por Fu, Huang e Du (2011) e Jiang et al. (2016), que relataram que quanto maior o teor de Nb, menores as temperaturas de transformação martensítica, sendo relacionado ao fato de que os átomos de Nb geralmente substituem os átomos de Ti, alterando a razão Ni/Ti na matriz e resultando na redução de M_i , o que confirma os resultados de DSC, figura 2.14. Além disso, a temperatura inicial da transformação reversa (A_i) foi reduzida de 17 °C para -28 °C para as amostras contendo 6at.% e 9at.% de Nb, respectivamente. No entanto, a magnitude da histerese de transformação térmica das ligas ternárias não foi alterada significativamente com o teor de Nb.

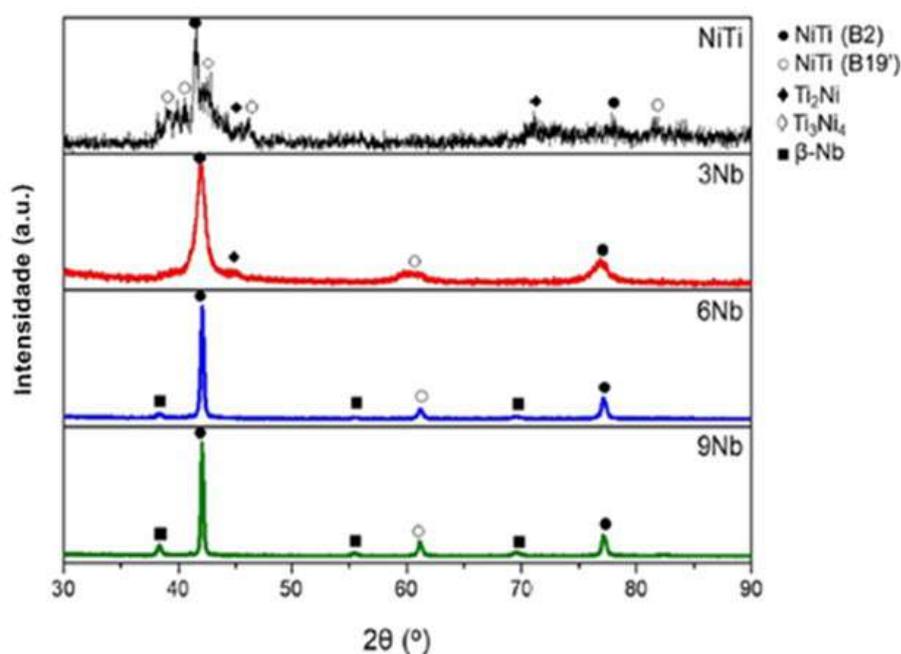


Figura 2.11 – Difratogramas das ligas NiTi e NiTiNb com diferentes quantidades de Nb.

Fonte: Cronemberger et al. (2020).

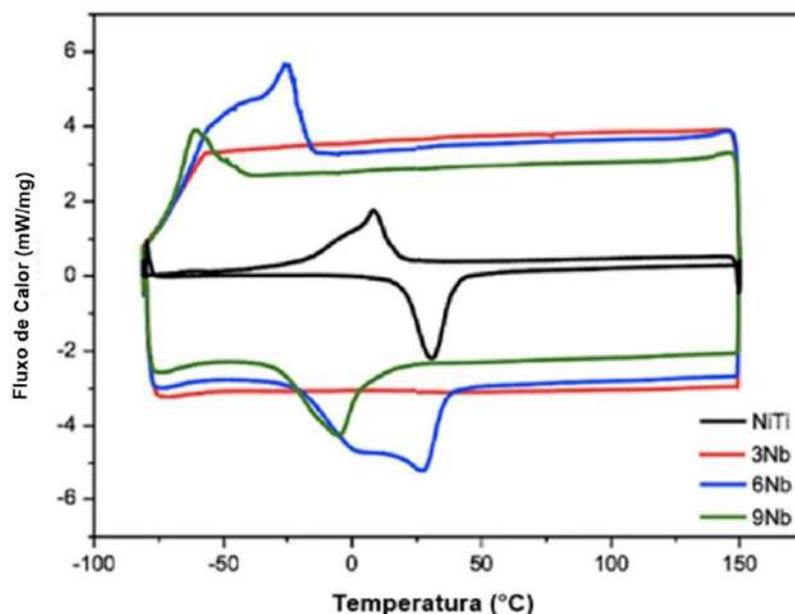


Figura 2.12 – Curvas de DSC para as ligas NiTi e NiTiNb, com diferentes teores de Nb.

Fonte: Cronemberger et al. (2020).

2.2 Metalurgia do pó para a produção de ligas a base de NiTi

A obtenção de ligas a base de NiTi tem sido realizada por meio de uma variedade de métodos, sendo a fundição a técnica comumente empregada. No entanto, o aumento no nível de impurezas tem sido uma consequência indesejável deste método, devido à sua alta temperatura de processamento, como também a facilidade de formação de segregações na estrutura. Outra limitação deste método é a necessidade de pós-usinagem para obter peças com formas finalmente precisas (PACHAURI et al., 2021).

Nas últimas décadas, estudos têm se concentrado no uso de processos de metalurgia do pó como métodos de fabricação de peças NiTi para reduzir a contaminação por impurezas, segregação e a necessidade de pós-usinagem. Produtos de NiTi fabricados por processos de metalurgia do pó, quando comparados aos obtidos por fundição, apresentam propriedades físicas e mecânicas superiores, e sua usinabilidade devido à microestrutura mais fina e homogênea também é aprimorada. Dois modos básicos e eficazes de se obter ligas NiTi por metalurgia do pó são: por meio de pós elementares de Ni e Ti, que serão submetidos a mistura, prensagem e sinterização; ou através do emprego do pó da própria liga NiTi (PARVIZI et al., 2021).

2.2.1 Sinterização reativa

A sinterização é um processo de consolidação obtida por meio de difusão acompanhada por crescimento de grão, diminuição de porosidade e aumento de densidade. A consolidação se dá por ligação de partículas originalmente em contato. É um processo

físico termicamente ativado, que faz com que um conjunto de partículas de determinado material obtenha resistência mecânica. A força motriz para a sinterização é a diminuição do excesso de energia livre superficial. Essa diminuição pode ocorrer de duas formas. Uma delas ocorre pela redução da área superficial total devido ao aumento do tamanho médio das partículas (“*coarsening*”). A outra se dá pela eliminação das interfaces sólido/vapor e pela criação de interfaces sólido/sólido na área de contorno de grãos que a seguir crescem promovendo densificação (SANTOS, 2011).

A sinterização reativa é uma técnica de sinterização na qual as reações químicas dos materiais de partida e a densificação ocorrem em uma única etapa de queima. Esta técnica pode ser econômica devido aos pós de partida baratos e à temperatura de sinterização relativamente baixa, e leva à possibilidade de densificar os materiais com menos aditivos ou mesmo sem aditivos (HONG, 2009).

Neste processo, pós de metais puros ou outros precursores adequados são misturados e prensados. As fases intermediárias são formadas por reações químicas termicamente ativadas dos componentes do pó durante a sinterização da mistura. Durante o processamento, as reações de Sinterização a Alta Temperatura com Autopropagação (*Self-propagating High-temperature Synthesis* - SHS) ocorrem entre os componentes da mistura do pó, transformando os pós no composto desejado. Essas reações são fortemente exotérmicas gerando uma propagação da reação através do material (NOVÁK et al., 2009; NOVÁK et al., 2010).

Dentre as fontes de alta energia utilizadas nesta técnica se encontram o micro-ondas, bobina de tungstênio, laser e plasma, que servem para desencadear localmente uma reação entre os componentes dos pós elementares geralmente na forma de um corpo verde, para auxiliar na formação da liga e subsequente sinterização (SILVA; ALVES-JÚNIOR, 1998). Vale salientar, que o uso desta técnica, dependendo das características dos pós pode utilizar atmosfera protetora contra oxidação e consequente contaminação das peças. Na figura 2.13 é apresentado o esquema da sinterização reativa.

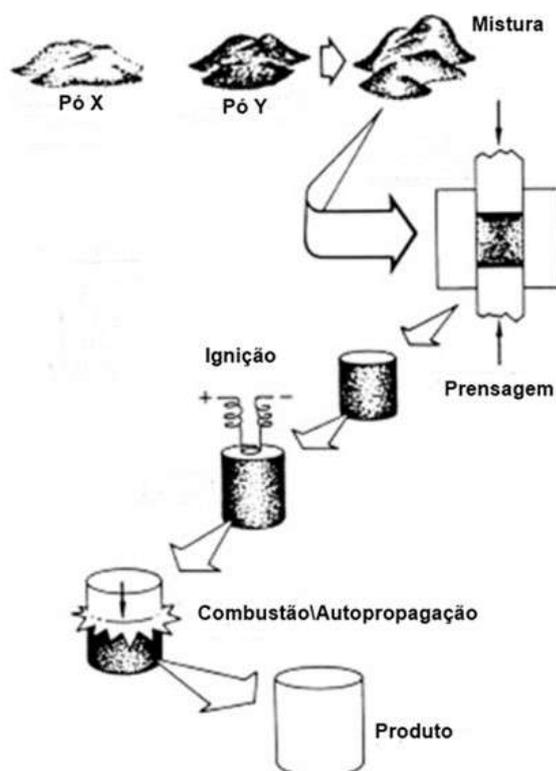


Figura 2.13 – Esquema do processo de sinterização reativa.

Fonte: Adaptado de Frankhouser et al. (1985).

As principais vantagens da sinterização reativa consistem em evitar a fusão de intermetálicos e na obtenção de produtos de alta pureza. Uma vez que as ligas binárias como NiTi, por exemplo, possuem uma forte dependência entre as suas temperaturas de transformação e propriedades mecânicas com a quantidade de impurezas, esta técnica tem sido vantajosa para a produção destas ligas. Essas impurezas geralmente são adicionadas nestas ligas durante processamentos metalúrgicos convencionais como fusão (ELAHINIA et al., 2012). Nesse sentido, uma alternativa moderna a rotas convencionais de produção que promete produzir materiais puros, é a metalurgia do pó, sendo a sinterização reativa uma das tecnologias de produção mais atrativas nesse sentido. Além da pureza, em alguns sistemas, a sinterização reativa pode levar a produtos porosos devido aos fenômenos associados às mudanças na rede cristalina e difusividades desequilibradas dos constituintes. Este efeito pode ser útil na produção de materiais autolubrificantes ou substitutos ósseos, como as ligas NiTi (DONG et al., 2010; NOVÁK et al., 2013).

A fabricação de ligas NiTi equiatômicas por meio da sinterização reativa tem sido o assunto de várias pesquisas, algumas das quais datam de mais de 20 anos (WHITNEY; CORBIN; GORBET, 2008). Muitos destes estudos se concentraram na produção de ligas a base de NiTi de alta densidade (KRONE et al., 2004). No entanto, mais recentemente um maior interesse no uso dessas ligas para aplicações biomédicas levou a investigações de ligas NiTi porosas. A necessidade de altos níveis de porosidade em áreas biomédicas

também levou a um aumento no uso de SHS para fabricar ligas NiTi porosas (ZHU et al., 2004). Nesse processo, a mistura prensada de pós elementares de níquel e titânio é transformada na fase intermetálica de NiTi por reação exotérmica termicamente ativada. Esta reação pode ser iniciada por aquecimento de toda a mistura de reação (modo de explosão térmica) ou por ignição de um lado do pó prensado por uma fonte localizada de calor, como laser por exemplo (NOVÁK et al., 2017).

Estudos realizados por Novák et al. (2015) analisaram a formação de intermetálicos no sistema NiTi por sinterização a 500 e 650 °C por 3, 6, 24 e 48 h de sinterização sob atmosfera de argônio, além de observar em que condições se dava a sinterização reativa. As micrografias de MEV das diferentes condições de processamento são apresentadas nas figuras 2.14 e 2.15. Para as amostras comprimidas de NiTi₄₆ (%p.) a 500 °C (figura 2.14), percebe-se que não houve nenhuma reação detectada para os tempos de sinterização de 3 e 6 h, onde as amostras apresentaram uma estrutura composta de titânio e níquel não reagidos (figura 2.14 (a-b)). Nos tempos de 24 e 48 h, uma fina camada de fase NiTi₂ surge na superfície das partículas de titânio (figura 2.14 (c-d)), indicando indícios de alguma sinterização reativa pelo composto formado.

Na figura 2.15, são apresentadas as micrografias referentes às amostras sinterizadas de NiTi₄₆ a 650 °C. Percebe-se que a fase NiTi₂ é observada já após 3 h de sinterização reativa junto com a fase NiTi (figura 2.15 a). Após 6 h de sinterização reativa, Ni₃Ti surge na amostra (figura 2.15 b). Com o prolongamento da duração do processo (24 e 48 h) o tamanho das áreas dos intermetálicos aumenta e a fração da área do titânio residual diminui (figura 2.15 c-d). As reações foram determinadas como sendo controladas por difusão, e a formação de Ni₃Ti contribuiu para a evolução da porosidade durante a produção de sinterização reativa da liga NiTi.

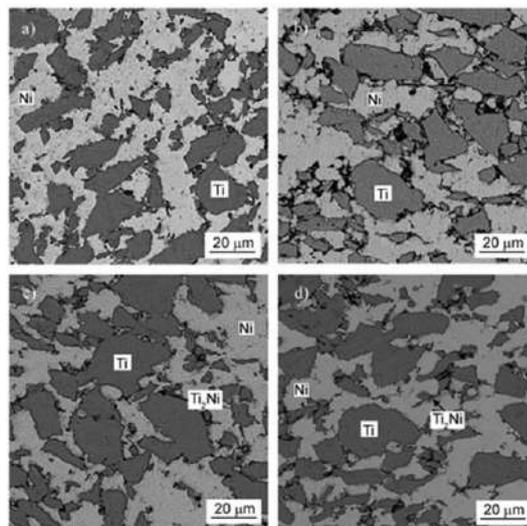


Figura 2.14 – Microestrutura de misturas de pó compactado de NiTi₄₆ (%p.) processados por sinterização reativa a 500 °C por a) 3 h, b) 6 h, c) 24 h, d) 48 h.

Fonte: Adaptado de Novák et al. (2017).

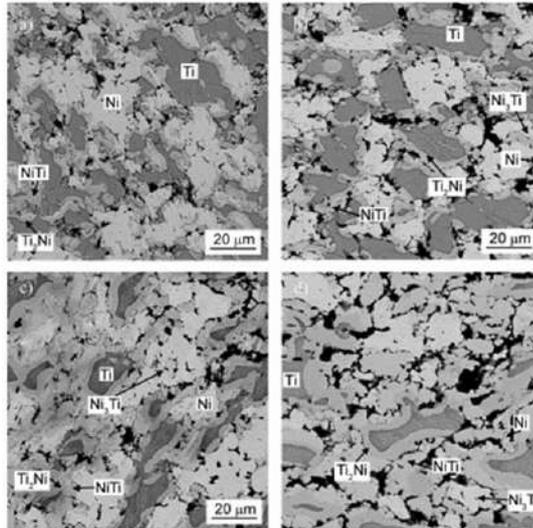


Figura 2.15 – Microestrutura de misturas de pó compactado de NiTi₄₆ (%p.) processados por sinterização reativa a 650 °C por a) 3 h, b) 6 h, c) 24 h, d) 48 h .

Fonte: Adaptado de Novák et al. (2017).

Lucaci et al. (2011) analisaram a possibilidade de produção de ligas com efeito memória de forma NiTi (56,06 e 43,94%p. de Ni e Ti, respectivamente) e NiTiCu (32,5, 44,13 e 23,41%p. de Ni, Ti e Cu, respectivamente), via sinterização reativa a partir de pós elementares, bem como avaliaram suas propriedades após o processamento.

As amostras foram sinterizadas reativamente a 950, 1000 e 1050 °C por 2 h em atmosfera de argônio ultra-puro. Através da análise de DRX, figura 2.16, os autores perceberam que ambas as amostras processadas por sinterização reativa, são do tipo multifásicas, apresentando fases com estrutura cristalina cúbica e monoclinica, que correspondem à fase austenita (B2) e martensítica (B19') respectivamente, características das ligas a base de NiTi. No entanto, a amostra NiTi apresentou além das fases mencionadas, a fase Ni₃Ti, enquanto a liga NiTiCu não apresentou essa terceira fase. Diante disso, os autores confirmaram a possibilidade de produção da liga binária NiTi e ternária NiTiCu com efeito memória de forma via sinterização reativa, como forma mais vantajosa do ponto de vista técnico e econômico. Além disso, a liga NiTiCu se mostrou mais eficiente entre as ligas, uma vez que a inexistência da fase Ni₃Ti não suprimiu a quantidade de fase que é transformada, como aconteceu na liga binária NiTi.

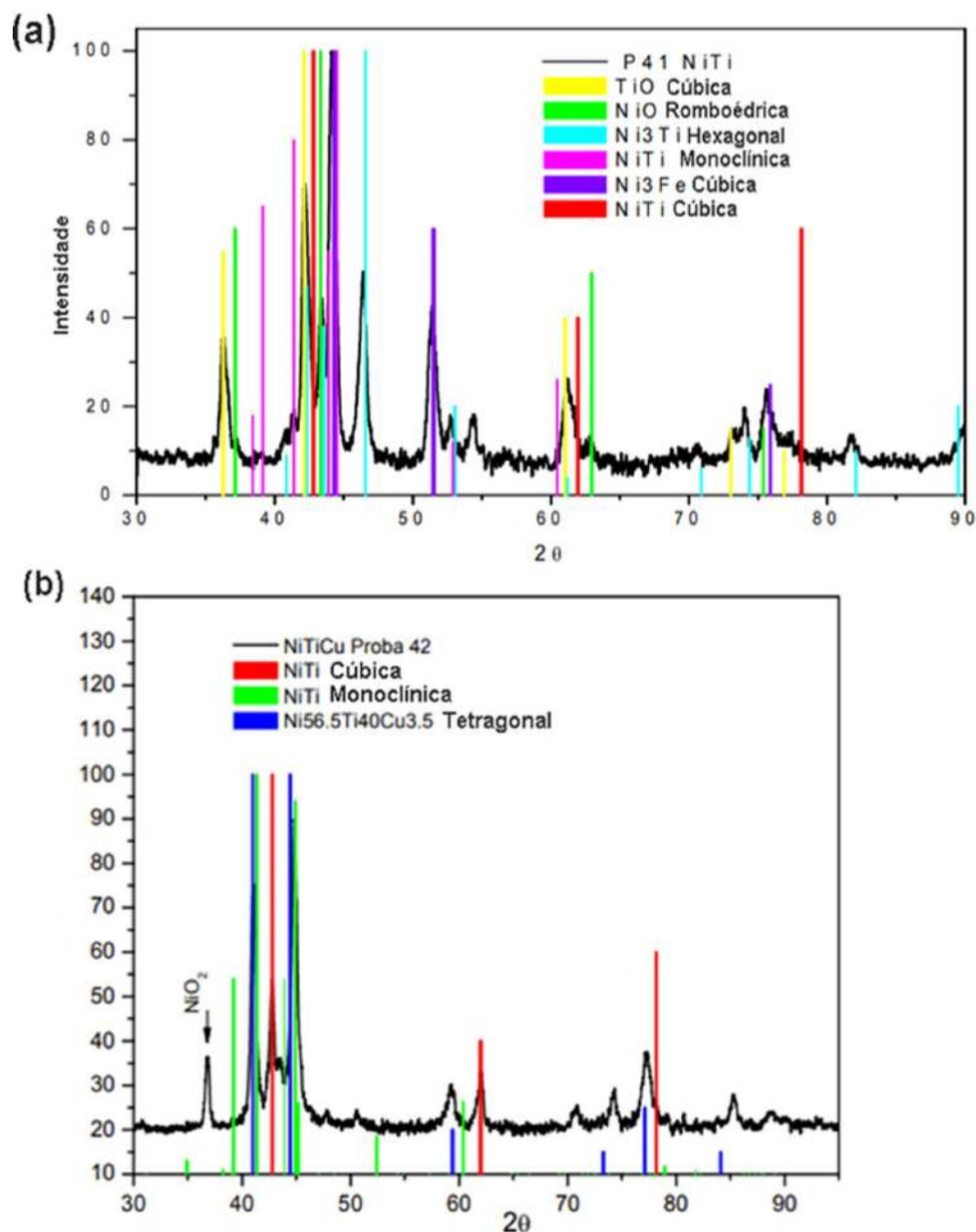


Figura 2.16 – Difratoogramas das ligas (a) NiTi e (b) NiTiCu.

Fonte: Adaptado de Novák et al. (2015).

2.2.1.1 Manufatura Aditiva

A chamada quarta revolução industrial refere-se a um conjunto de tecnologias que se beneficia da redução dos limites ou barreiras entre as pessoas e o mundo digital e físico, permitindo que as máquinas e os seres humanos trabalhem e se comuniquem de maneira colaborativa, o que promove a eficiência, minimiza a ociosidade e o desperdício, além de possibilitar a criação de processos e mercados. Este novo conceito de indústria, chamada de 4.0, pode ser vista como um mosaico que é composto por tecnologias que têm modificado os diversos setores da sociedade, as chamadas tecnologias habilitadoras (FERREIRA et al., 2001).

O conjunto de tecnologias habilitadoras, possibilita que as linhas de produção sejam ágeis e atendam o consumidor final de maneira personalizada, sem prejudicar sua produtividade. Segundo o relatório do BCG (*Boston Consulting Group*), são nove as principais tecnologias da indústria 4.0, sendo estas determinantes da produtividade e crescimento das indústrias. Tais tecnologias estão evidenciadas na figura 2.17 e consistem em: Robótica; Manufatura aditiva; Simulação Digital; Integração horizontal e vertical de sistemas; Internet industrial; *Big Data e Analytics*; Computação em Nuvem; Segurança cibernética e Realidade aumentada (“*Augmented Reality*”) (FERREIRA et al., 2001).



Figura 2.17 – Tecnologias habilitadoras da indústria 4.0.

Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (2001).

Nesse contexto, tem-se destaque a Manufatura Aditiva (*Additive Manufacturing - AM*) cujo termo surgiu em 2010, quando a Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (*American Society for Testing and Materials - ASTM*) definiu o nome desse processo produtivo para melhor descrever os potenciais dessa tecnologia. O conceito produtivo da manufatura aditiva consiste na construção de uma geometria tridimensional (3D) de um objeto com base em um modelo computacional através da adição de material camada sob camada. Outras denominações como prototipagem rápida, deposição multicamada, impressão 3D e manufatura rápida podem ser usadas para se referir à manufatura aditiva (BOSE et al., 2018).

Todavia, de acordo com a norma de terminologia ASTM 52900:2015, o termo prototipagem rápida, refere-se exclusivamente à manufatura aditiva para a construção de protótipos, ou seja, produtos fabricados em pequena escala usados para testes, análises e avaliações (ASTM, 2014).

Atualmente, o termo prototipagem rápida tem sido substituído por manufatura aditiva, uma vez que, não apenas protótipos podem ser criados com a técnica, mas produtos em sua forma final (GIBSON, 2015; WONG; HERNANDEZ, 2012).

Essa técnica de fabricação tem viabilizado nas últimas décadas o processamento de inúmeros materiais, sejam eles metálicos, poliméricos ou cerâmicos. Dentre os metais, a produção de ligas NiTi por AM foi uma grande conquista, uma vez que essa técnica contornou muitos dos desafios associados aos métodos convencionais de produção destas ligas (VOLPATO, 2017). Isso está relacionado a grande dificuldade de fabricação de peças de NiTi, devido à sua elevada reatividade e ductilidade, o que resulta em dificuldades no processamento e na usinagem. Esses desafios, limitaram por muitos anos a aplicabilidade destas ligas à dispositivos com geometrias simples, como: barras, fios, tubos e chapas (ELAHINIA et al., 2012). Com a AM houve a possibilidade da confecção de peças com geometrias tridimensionais e complexas com dimensões variáveis que seriam difíceis ou impossíveis de se obter através de outros processos (VOLPATO, 2017). Exemplos de estruturas complexas constituídas de NiTi produzidas por manufatura aditiva podem ser observados na figura 2.18.

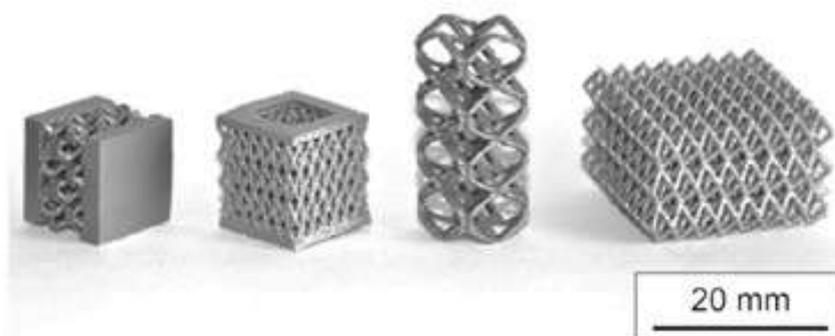


Figura 2.18 – Estruturas complexas de NiTi produzidas pela técnica AM.

Fonte: Adaptado de Haberland et al. (2013b).

Atualmente as técnicas de AM para produção de ligas NiTi se concentram em tecnologias baseadas em leito de pó como Fusão Seletiva a Laser (*Selective Laser Melting* - SLM), ou métodos baseados em fluxo, como Fabricação próxima a forma final obtida com laser (*Laser Engineered Net Shaping* - LENS). No entanto, outras técnicas capazes de produzir tais ligas estão sendo desenvolvidas nos últimos anos, como: Sinterização seletiva a laser (*Selective Laser Sintering* - SLS); Sinterização direta de metais (*Direct Metal Sintering* - DMLS); Fusão por feixe de elétrons (*Electron Beam Melting* - EBM); Fabricação de luz direta (*Direct Light Fabrication* - DLF); Consolidação a Laser (*Laser Consolidation* - LC); Revestimento a laser (*Laser Cladding*) e Manufatura de forma por deposição (*Shape Deposition Manufacturing* - SDM) (ELAHINIA et al., 2016; ELAHINIA et al., 2012).

Dentre as tecnologias baseadas em leito de pó, a Fusão Seletiva a Laser tem ganhado destaque devido, dentre outros fatores, a facilidade de criação de peças complexas (ELAHINIA et al., 2012). Como observado na figura 2.19, neste processo, o leito de pó é formado por uma fina camada de pó, que é espalhada de forma nivelada pela lâmina do espalhador sobre a plataforma de construção, e aplica-se um feixe de laser de infravermelho, que irradia a superfície do leito e funde as partículas do pó. Após a fusão, uma próxima camada de pó é depositada, fundida e mesclada à camada anterior. Este procedimento continua até que a peça 3D seja criada (ANDANI et al., 2014; VOLPATO, 2017). O nível de oxigênio deve ser controlado para a produção de peças de NiTi através do preenchimento da câmara com gás inerte como o argônio para minimizar a possibilidade de oxidação (ANDANI et al., 2014).

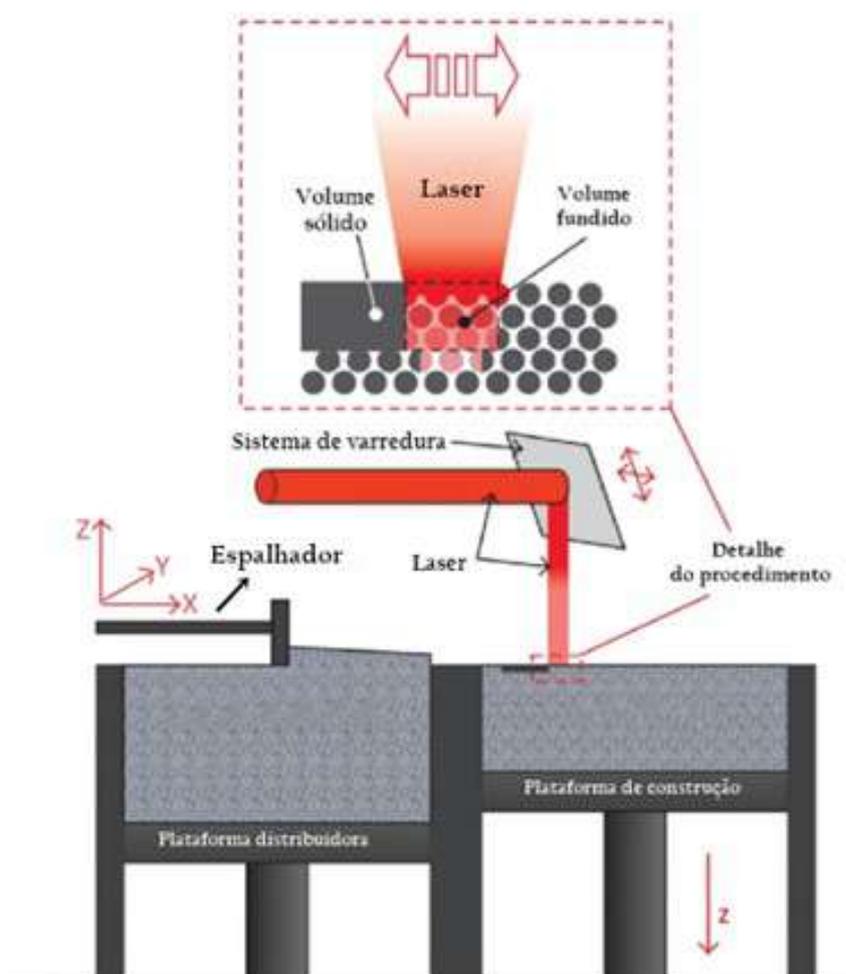


Figura 2.19 – Esquema representativo da técnica fusão seletiva a laser.

Fonte: Adaptado de Tsouknidas (2011).

Estudos como o de Saedi et al. (2018) analisaram a produção da liga $\text{Ni}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$ (at %) por fusão seletiva a laser variando os parâmetros de potência e velocidade de varredura do laser e nível de energia, com o intuito de observar variações na microestrutura

e propriedades desta liga. As principais observações foram realizadas em dois lotes de amostras denominados B e C, sendo empregados 100 W e 250 W de potência do laser, para cada lote, respectivamente. As amostras também foram numeradas de 1 a 4, onde 1 infere maior nível de energia (J/mm^3) empregado, e 4 infere o menor nível de energia. Neste trabalho, os parâmetros selecionados para o lote B resultaram em maior densidade de energia, menor tamanho de grão, picos significativamente mais altos, sugerindo a formação de uma textura mais forte (figura 2.20), maior dureza e, eventualmente, melhor resposta superelástica (figura 2.21) de modo que, o uso de alto nível de energia impulsionado por baixa potência do laser e baixa velocidade de varredura é sugerido para a fabricação via fusão seletiva de NiTi.

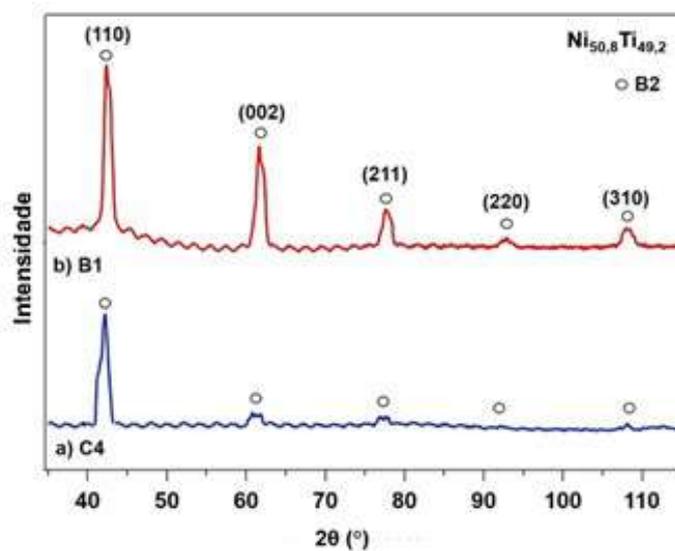


Figura 2.20 – Espectros de DRX para FSL à temperatura ambiente.

Fonte: Adaptado de Saedi et al. (2018).

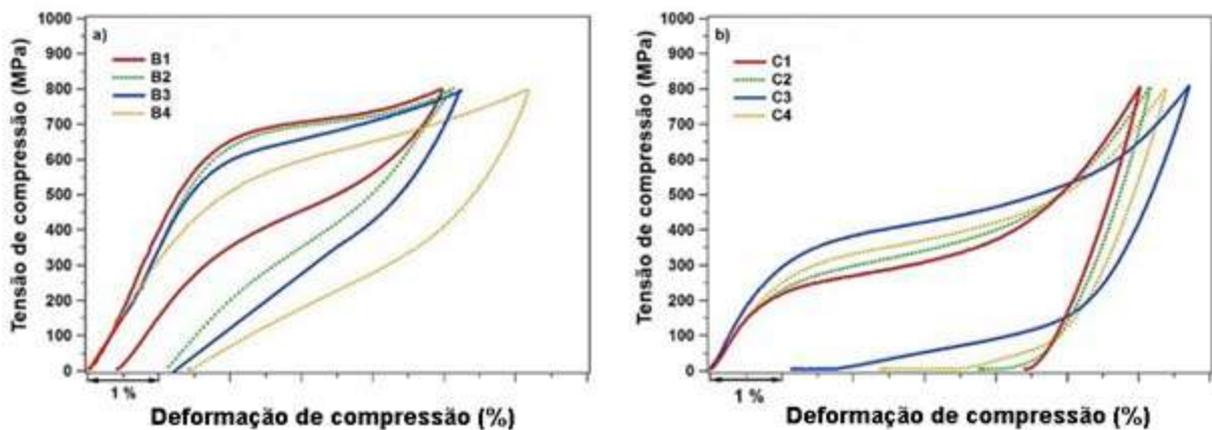


Figura 2.21 – Resposta superelástica em temperatura ambiente das amostras: a) 100 W e b) 250 W.

Fonte: Adaptado de Saedi et al. (2018).

Shiva et al. (2019) estudaram a produção de três ligas com memória de forma TiNiCu com diferentes composições ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{(50-x)}\text{Cu}_x$ ($x = 10, 20$ e 30)) usando a técnica de manufatura aditiva a laser (*Laser Additive Manufacturing* - LAM). Através das micrografias de MEV, figura 2.22, percebe-se que para as três amostras a morfologia das superfícies mostra uma deposição homogênea livre de trincas, a presença de porosidade não é detectada e as partículas estão fechadas e compactadas. Percebe-se que a amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$, figura 2.22 (a), apresenta uma superfície grosseira com a presença de pequenos precipitados. Na figura 2.22 (b), observa-se na superfície da amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ a presença de certa quantidade de precipitados, formando saliências na superfície. Por fim, na figura 2.22 (c), referente à superfície da amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$, apresenta uma superfície com grande quantidade de precipitados. Pela natureza das superfícies, espera-se que as amostras $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ e $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$ apresentem maior fragilidade. Através dos ensaios de dureza, figura 2.23, tal informação foi confirmada, onde a amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ foi a que apresentou menor dureza e consequente maior ductilidade entre as amostras. Os resultados de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) mostraram que o tamanho de grão do $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ é de 20,12 nm, o menor entre as amostras.

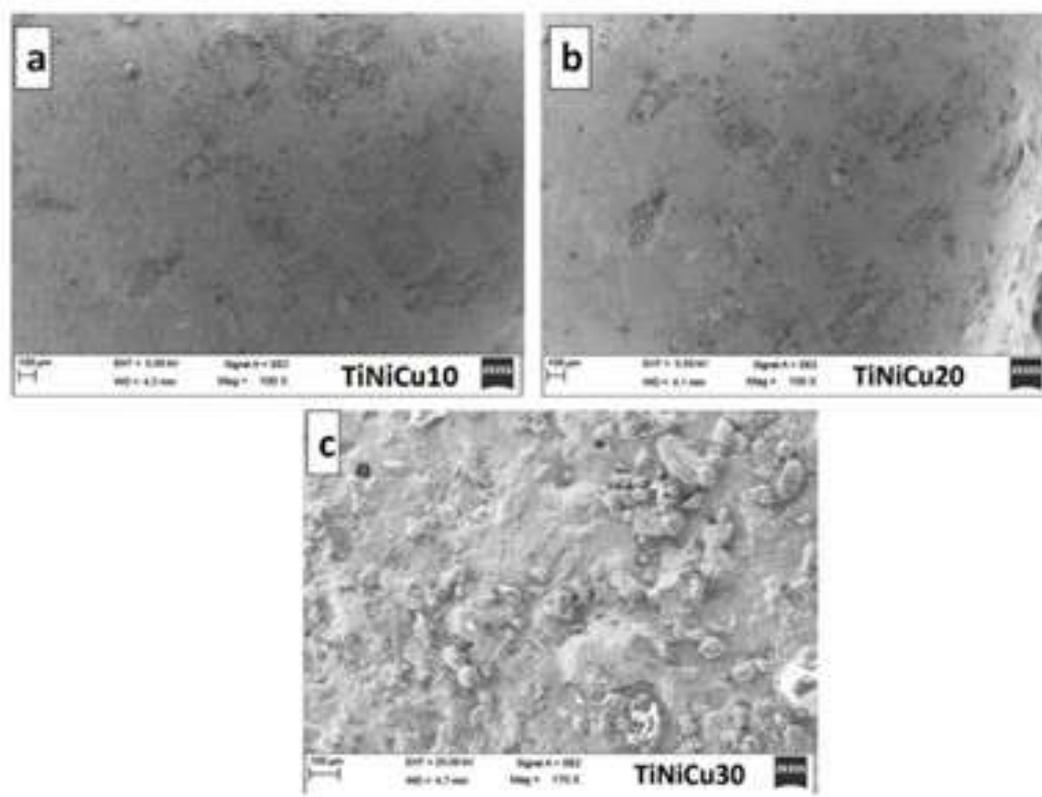


Figura 2.22 – Imagens de MEV mostrando a morfologia da superfície das amostras TiNiCu formadas.

Fonte: Adaptado de Shiva et al. (2019).

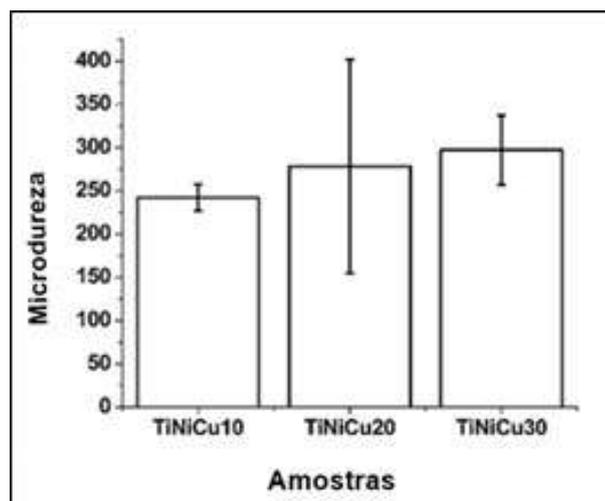


Figura 2.23 – Resultados de microdureza de $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}$ e $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}$.

Fonte: Adaptado de Shiva et al. (2019).

A partir da análise de DSC foi possível obter as temperaturas de transformação (A_i , A_f , M_i e M_f) das três ligas. Os resultados mostraram que as temperaturas de transformação são completamente diferentes para as três amostras, onde tais temperaturas aumentaram de acordo com o incremento do teor de Cu. Isso pode ser atribuído aos efeitos de composição e à formação de fases secundárias durante a manufatura aditiva a laser. Diante dos resultados, os autores concluíram que o processo LAM foi considerado uma metodologia de sucesso na produção de ligas com efeito memória de forma TiNiCu, onde as propriedades da amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ foram consideradas as melhores entre as amostras desenvolvidas.

Com relação a literatura envolvendo técnicas de manufatura aditiva na produção de ligas ternárias NiTiNb, percebe-se que a produção de trabalhos neste tema ainda é limitada, onde o desenvolvimento de tais ligas por AM quase não foi abordado. Estudos como Liu et al. (2020) têm sido pioneiros neste tema. Esses autores estudaram a produção de ligas NiTiNb através da fusão de leito de pó a laser (*Laser Powder Bed Fusion - LPBF*). Pós de NiTi esféricos pré-ligado (50at.% Ni) e pó de Nb puro não esférico foram misturados por 1 h, onde a composição química nominal do pó misturado foi $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{12}$ (%at.). Em seguida amostras foram produzidas por LPBF, sendo algumas destas amostras recozidas em atmosfera de argônio a 850 °C e mantidas em um forno por 0,5 h.

Conforme observado nas análises de DSC na figura 2.24, a amostra produzida por LPBF sem ser recozida apresentou uma transformação de estágio único no estágio de aquecimento ($B_{19}' \rightarrow B_2$), e uma transformação de dois estágios durante o resfriamento ($B_2 \rightarrow R \rightarrow B_{19}'$). As amostras recozidas a 850 °C exibem uma transformação de fase única, sem nenhuma transformação de fase R em ambas as fases durante o aquecimento e resfriamento. Em relação as temperaturas de transformação houve uma redução drástica das amostras que foram recozidas em comparação com as amostras que não foram recozidas. Os autores perceberam ainda através das imagens de MEV, figura 2.25, que quase nenhum

poro ou trinca são observados nas amostras e que a amostra recozida apresentou uma microestrutura mais homogênea, como já esperado. Diante disso, os autores concluíram que o LPBF pode ser uma técnica promissora para produção de ligas com efeito memória de forma NiTiNb.

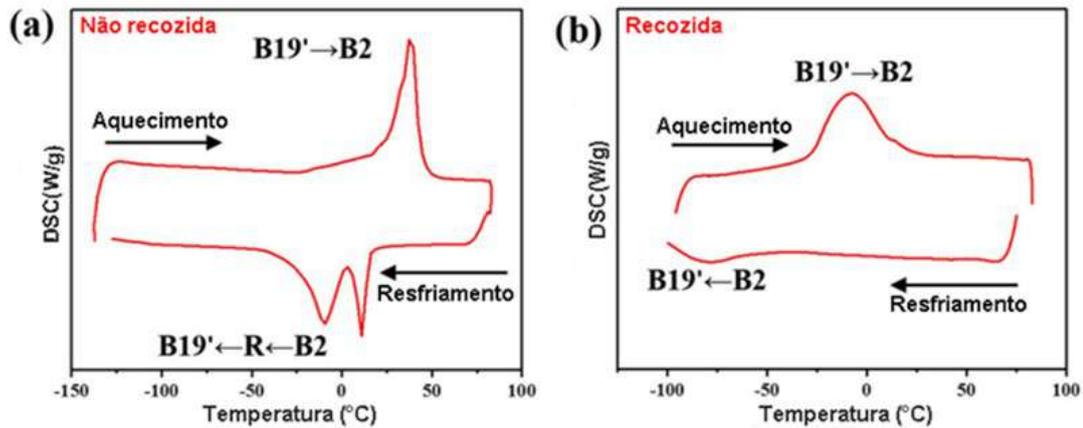


Figura 2.24 – Curvas de DSC da liga $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{12}$ na condição (a) não recozida e (b) recozida.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2020).

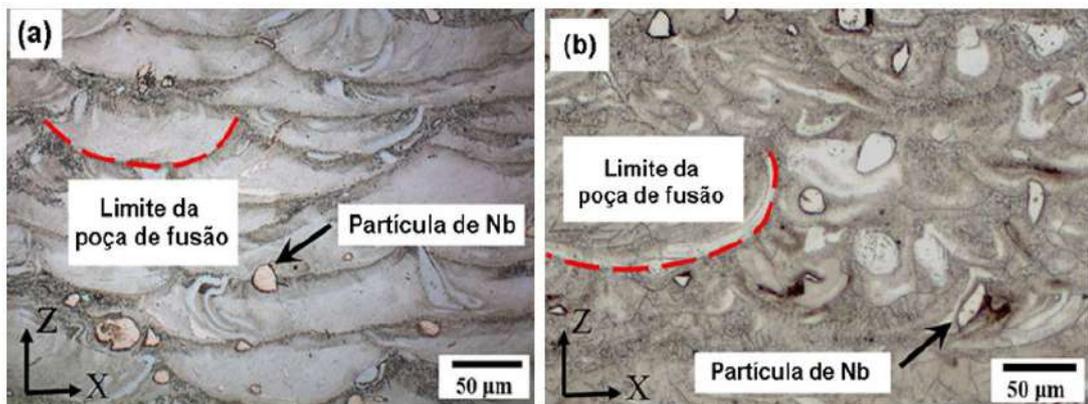


Figura 2.25 – MEV da liga $\text{Ni}_{44}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_{12}$ na condição (a) não recozida e (b) recozida.

Fonte: Adaptado de Liu et al. (2020).

Para a produção de ligas (binárias ou ternárias) de NiTi através da AM com qualidade e capazes de serem aplicadas no mercado, alguns fatores devem ser levados em conta. Como os parâmetros de processamento, pois os parâmetros ideais são metodicamente desenvolvidos para garantir que, dentre outras propriedades, a peça final apresente uma densidade adequada a aplicação e baixos níveis de impurezas. Este quesito está atrelado ao desempenho mecânico do produto final e, conseqüentemente, ao sucesso da sua aplicação (HABERLAND et al., 2013a; HABERLAND et al., 2014).

Além dos fatores supracitados, a atmosfera inerte durante o processamento é algo extremamente importante. Geralmente, utiliza-se o gás argônio durante todo o

processamento para minimizar efeitos indesejados, como oxidação e formação de impurezas. Como resultado, tem-se a melhoria na qualidade da superfície da peça, na densidade e um comportamento funcional semelhante as ligas de NiTi processadas convencionalmente (MEIER; HABERLAND; FRENZEL, 2011).

Todavia, é importante ressaltar que, os resultados obtidos dos componentes fabricados por manufatura aditiva dependem de uma série de fatores, como características e propriedades da matéria-prima, técnica utilizada e parâmetros de processo. Com isso há a necessidade de se explorar e avaliar os parâmetros de manufatura de forma mais detalhada, como observado no próximo subtópico.

2.2.1.2 Parâmetros de Manufatura a Partir de Pós Metálicos

Dentre os principais fatores que influenciam o processamento e a qualidade final dos componentes fabricados por manufatura aditiva estão os parâmetros de processo, estratégia de varredura/deposição e as características da matéria-prima, que neste estudo compreende pó metálico (CAO et al., 2020; JHABVALA et al., 2010). Neste contexto, a compreensão desses fatores por meio da avaliação das suas principais características e influência na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades das peças produzidas, se faz de fundamental importância. Portanto, neste tópico serão abordados conceitos básicos a respeito de cada um dos fatores supracitados.

No que diz respeito as características da matéria-prima na forma de pós metálicos, a qualidade dos mesmos está diretamente associada com o tipo de processo utilizado para sua obtenção. Uma grande variedade de processos de fabricação de pós metálicos como moagem, condensação, decomposição térmica, redução, eletrólise e atomização estão disponíveis no mercado, cada um com suas características e resultados intrínsecos (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013).

De acordo com a norma ASTM F3049 (ASTM, 2014), para que se tenha a produção de componentes consistentes, com propriedades conhecidas e previsíveis, a determinação das propriedades do pó é uma das etapas fundamentais do processo produtivo. Os testes de medidas das propriedades do pó se iniciam pela amostragem que, de acordo com a norma ASTM B215-20 (ASTM, 2020a), tem o objetivo de se coletar uma pequena quantidade de pó da maneira mais representativa possível. Além disso, demais testes como determinação do tamanho de partícula, caracterização da morfologia, análise de composição química, determinação da taxa de fluxo e densidade também são comumente realizados na manufatura de pós metálicos.

A determinação do tamanho e morfologia das partículas pode ser feita através de técnicas de microscopia, como microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). No entanto, a utilização dessas técnicas para a determinação da morfologia não segue uma norma específica. A forma da partícula depende da tecnologia,

na qual um pó foi produzido. A forma esférica e esferoidal é mais específica para as tecnologias de atomização; a forma angular é típica de fresamento mecânico e mechanical alloying; partículas dendríticas, em bastão, em forma de agulha e com vazio interno são obtidas por eletrólise e processos químicos; e pó em forma de placa e em flocos pode ser produzido por moagem mecânica no modo de cisalhamento (SOUZA, 2021).

A influência do tamanho da partícula, forma e rugosidade da superfície nos processos de fusão em leito de pó foi observada em vários estudos para concluir que as propriedades morfológicas do pó afetam a densidade do pó após a deposição na plataforma de construção, sinterização cinética entre as partículas e a rugosidade da superfície e densidade das peças fabricadas (KIMINAMI; CASTRO; OLIVEIRA, 2013). Deste modo, é fundamental que as propriedades do pó sejam estudadas e controladas para garantir a confiabilidade e a repetibilidade dos componentes que são produzidos. A norma ASTM B243-20 (ASTM, 2020b) descreve os tipos de formato que podem ser encontrados para as partículas de pós metálicos, conforme observado na figura 2.26.



Figura 2.26 – Esquema das diferentes formas de pós metálicos.

Fonte: Adaptado de Shishkovsky (2016).

Na Figura 2.27 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura de pós com diferentes formatos. A morfologia esférica é sempre o formato alvo para trabalhos de manufatura aditiva. No entanto, apesar de este ser o formato ideal, nem sempre todas as partículas têm este formato (SHISHKOVSKY, 2016). De acordo com Cao et al. (2020) o formato esférico garante uma melhor fluidez para que os pós sejam distribuídos de maneira uniforme e propicia o aumento da densidade de empacotamento, gerando grande impacto na qualidade da peça fabricada manufatura aditiva. O uso de grandes partículas e aglomerados pode produzir vazios indesejados devido a uma densidade de empacotamento reduzida no leito de pó, possibilitando a produção de peças com porosidade. Com o intuito de maximizar a fluidez e aumentar a densidade do leito de pó, distribuições estreitas de tamanho de partícula que contêm partículas esféricas com pequenas deformidades superficiais são frequentemente empregadas.

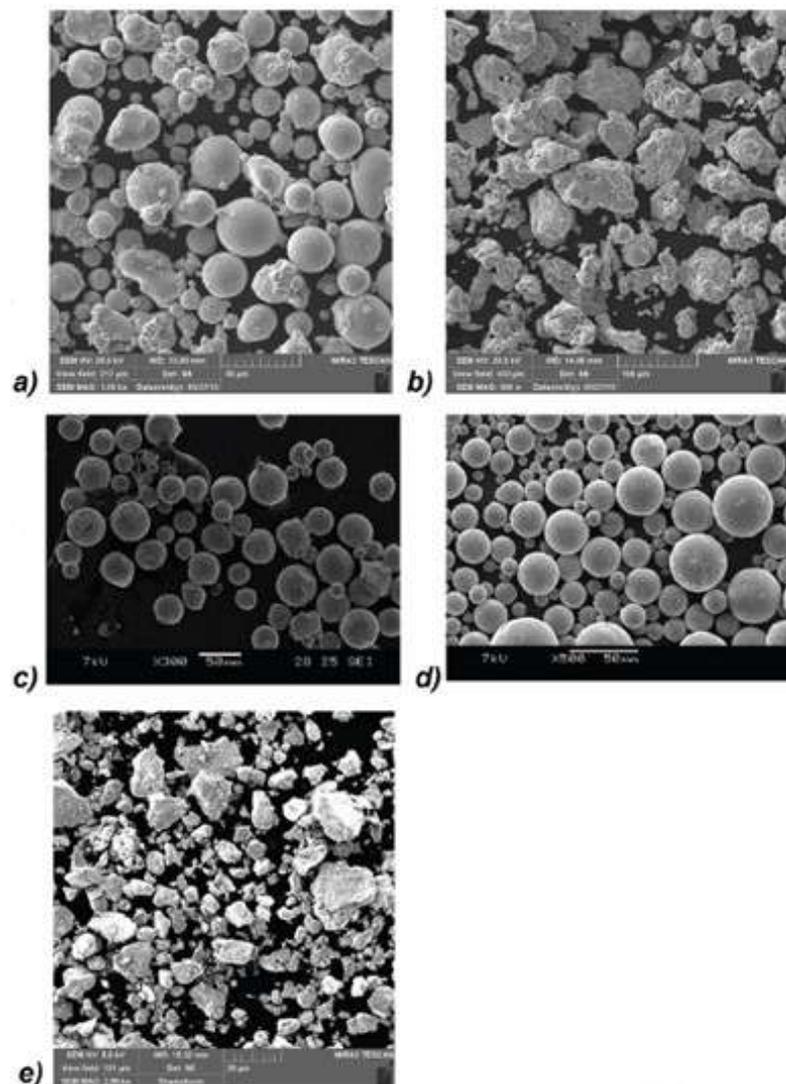


Figura 2.27 – Imagens MEV de pós obtidos por diferentes tecnologias. (a) In718 atomizado com gás; (b) redução química Fe; (c) Ti-6Al-4V atomizado a gás; (d) Ti-6Al-4V atomizado a plasma; e (e) Fe-18Cr-8Ni-12Mn-N mecanicamente ligado.

Fonte: Shishkovsky (2016).

Os parâmetros de processo são cruciais na qualidade final dos componentes produzidos por manufatura aditiva. Os principais parâmetros de processo, reportados na literatura, são a estratégia de varredura, potência do laser, velocidade de varredura, espaçamento entre as varreduras, espessura da camada de pó e o *spot size* (diâmetro do feixe laser) (MUTUA et al., 2018; VOLPATO, 2017; YAP et al., 2015). Na figura 2.28 é ilustrado de forma elucidativa alguns dos parâmetros mencionados.

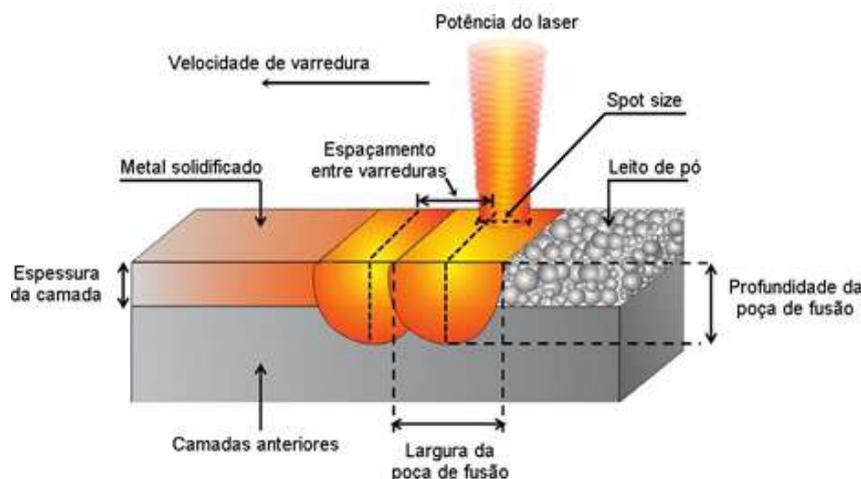


Figura 2.28 – Diagrama esquemático do processo fusão seletiva a laser e seus principais parâmetros.

Fonte: Adaptado de Sola e Nouri (2019).

A estratégia de varredura envolve a forma como será utilizado o vetor de velocidade de varredura do laser sobre a superfície a ser fundida. A potência do laser e a velocidade de varredura na superfície do leito de pó definem a energia a ser aplicada pelo feixe do laser na fusão do material, isso por sua vez, influencia diretamente nas propriedades do componente final (VOLPATO, 2017). No estudo de Walker (2014) por exemplo, os autores apontam que para baixas velocidades do laser, o feixe incide por mais tempo em uma mesma região o que acarreta em maior aporte térmico, gerando regiões (poça de fusão) de material fundido com instabilidade e superfícies irregulares. Essas regiões podem afetar a deposição de pó da camada subsequente e, por conseguinte, a criação de cavidades (vazios/poros) no interior dos componentes.

A densidade relativa é uma das características mais avaliadas em peças fabricadas por manufatura aditiva e pode ser afetada por diversos parâmetros de processo como, potência do laser, velocidade de varredura, spot size e espaçamento entre as varreduras (SOUZA, 2021). Mutua et al. (2018) mostraram em seu estudo que uma potência de laser e velocidade de varredura de 300 W e 700 mm/s, respectivamente, geraram componentes produzidos por FSL com densidade relativa de 99,8%, valor superior ao encontrado para menores potências de laser. Isso confirma a perspectiva de que maiores valores de potência levam ao aumento da energia inserida no pó metálico, favorecendo a fusão do material e

melhor densificação. Vale ressaltar que, para obtenção de componentes com propriedades ideais deve-se analisar a combinação do conjunto de parâmetros do processo. A escolha da combinação destes parâmetros define uma série de características do componente fabricado, como o tamanho da poça de fusão, o tempo total de manufatura da peça, a qualidade superficial, porosidade e as propriedades mecânicas, além de influenciar diretamente na presença de efeitos indesejáveis no processamento como empenamentos, dentre outros (VOLPATO, 2017).

Nesse contexto, uma importante combinação entre os parâmetros do processo é a densidade de energia do laser (J/mm^3), que também pode ser encontrada em unidade de área como J/mm^2 . Esse parâmetro é utilizado quando se deseja estudar a influência de alguns parâmetros de processo na microestrutura e propriedades dos componentes produzidos por manufatura aditiva (CASALINO et al., 2015). A densidade de Energia do Laser relaciona parâmetros como potência do laser (P), velocidade de varredura (V), espaçamento entre as varreduras (H do inglês -*Hatch distance*) e espessura da camada de pó (L do inglês - *Layer thickness*) através da Equação 2.1 (ZHOU et al., 2020).

$$E = \frac{P}{V + H + L} \quad (2.1)$$

Uma série de propriedades podem ser afetadas pela densidade de energia do laser, entre elas, estão a densidade relativa (SUZUKI et al., 2019), rugosidade da superfície (TAN et al., 2018), dureza (MUTUA et al., 2018) e profundidade da poça de fusão (SUZUKI et al., 2019). Estudos realizados por (WALKER, 2014) afirmam que o aumento da densidade de energia (menor velocidade de varredura do laser ou maior potência do laser) geram componentes com densidade relativa elevada. Saedi et al. (2018), por sua vez, analisaram o impacto da potência do laser (P) e velocidade de varredura variando entre 100 e 250 W, mantendo espaço de varredura, espessura da camada e velocidade de varredura constantes em ligas de NiTi fabricadas via fusão seletiva a laser. Como resultado, observou-se que para velocidades de varreduras constantes, menores valores de potência gerou amostras com menor densidade e presença de poros esféricos e irregulares. Os autores relataram que tal efeito ocorreu em decorrência da presença de gás retido na poça de fusão formado por material fundido ou pela evaporação do Ni, que podem estar associados a instabilidade da poça de fusão ou devido à falta de fusão completa do material. Por outro lado, as amostras produzidas com maior potência apresentaram maior densidade e microestrutura mais uniforme.

Alguns estudos na literatura se concentraram na avaliação dos parâmetros de processo da FSL na obtenção de componentes com efeito memória de forma a base de NiTi. Khoo et al. (2018), por exemplo, observaram que a influência dos parâmetros de processos, como a densidade de energia, influencia drasticamente nas características de transformação, propriedades mecânicas, porosidade e características geométricas dos componentes de liga

NiTi produzidos via FSL. Além disso, evidenciaram que peças fabricadas por este processo podem apresentar comparável efeito memória de forma e superelasticidade de peças de NiTi fabricadas por rotas convencionais.

Estudos como o de Oliveira (2019) avaliaram o efeito da potência do laser e da velocidade de varredura para produção de pequenos cilindros a partir da simples mistura de pós de Ni e Ti HDH via FSL. Foram mantidos constantes dois parâmetros de processo, a saber, espaço de varredura e espessura da camada. Uma série de combinações de parâmetros de processo foram realizadas, e percebeu-se que a ocorrência de trincas e vazios foi reduzida com o incremento na potência do feixe. No entanto, ao aumentar a potência e ultrapassar a densidade de energia de 30 J/mm^3 , efeitos como empenamento dos cilindros e fraturas à meia altura foram observados. Por essas razões os autores escolheram três combinações de potência e densidade de energia, sendo elas, $95 \text{ W} - 21,32 \text{ J/mm}^3$, $125 \text{ W} - 30 \text{ J/mm}^3$ e $150 \text{ W} - 30 \text{ J/mm}^3$.

De acordo com o estudo percebeu-se que a amostra com menor potência de laser e menor densidade de energia (95 W e $21,32 \text{ J/mm}^3$) apresentou poros bem distribuídos, de tamanhos diversos e áreas de significativa ausência de material. Ao incrementar a potência do feixe para 125 W e densidade de energia para 30 J/mm^3 , notou-se a redução no tamanho médio dos poros que também se apresentaram em tamanhos diversos, ocasionando no aumento da densidade média. Com o incremento da potência do laser para 150 W e sem modificação na densidade de energia, foi observada uma redução na formação de poros, ressaltando-se que os poros não apresentaram tamanho e geometria homogêneos. Ainda, cabe salientar a presença de trincas, principalmente na região do topo da amostra. Comparativamente ao cilindro de 95 W , o de 150 W apresentou maior número de trincas, provavelmente em virtude do alívio das tensões ocasionadas pela maior densidade de energia. No entanto, esse incremento da densidade de energia promoveu uma fusão mais efetiva, formando uma matriz mais homogênea e com poucas regiões de vazios. Resultados semelhantes foram observados em estudos como o de Walker (2014), onde observou que o aumento da densidade de energia gerou amostras com porosidade inferior (elevada densidade média) em comparação com amostras produzidas com menor densidade de energia.

Notou-se uma redução da porosidade (aumento da densidade média) com incremento de densidade de energia em $8,68 \text{ J/mm}^3$, comparando-se as amostras com potência de laser de 95 W e 125 W . Por outro lado, ao comparar as amostras de 125 W e 150 W , foi possível verificar uma redução da densidade média de $6,14\%$ na amostra de 150 W . Tal constatação pode estar associada à conjugação dos efeitos do incremento de potência do laser em 20% e da velocidade de varredura em $19,95\%$, pois de acordo com Walker (2014), uma das correlações observadas nos processos de FSL é o efeito da menor velocidade ou aplicação de maior potência do laser para gerar amostras mais densas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais de partida empregados nesse estudo consistiram em pós elementares, de elevada pureza, sendo o níquel produzido via rota de oxirredução e fornecido pela empresa JB Química. O titânio foi produzido através da moagem de uma barra de titânio hidretado, seguido de uma posterior desidratação do pó hidretado moído, a fim de se obter o pó hidretado-dehidretado (HDH), sendo este fornecido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Já o nióbio foi fornecido pela Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração (CBMM) e o cobre pela empresa Pós Metálicos Especiais Ltda.

A composição química dos pós, proveniente das certificações emitidas pelos fabricantes é apresentada na tabela 3.1, cujo percentual médio em peso dos pós disponibilizados é de 99,56% de Ni, 99,5% de Ti, 99,12% de Nb e 99,94% de Cu.

Tabela 3.1 – Composição química (% em peso) dos pós elementares utilizados, segundo fabricante.

Pós elementares	C	H	O	N	Fe	Pb	Zn	Si	Ni	Ti	Nb	Cu
Ni	0,07								99,56			
Ti*	0,08	0,02	0,18	0,03	0,20					99,50		
Nb	0,01		0,30		0,10						99,12	
Cu					0,01	0,01	0,01	0,03	0,01			99,94

*Composição da barra de titânio antes de realizar o processo HDH para produção do pó.

3.2 Métodos

Os procedimentos experimentais que foram empregados neste trabalho seguiram o esquema simplificado representado na figura 3.1, onde visou-se a caracterização dos materiais de partida (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios X (DRX), e a caracterização das amostras processadas via sinterização reativa e fusão seletiva a laser (microscopia óptica (MO)) e MEV em conjunto com espectrometria de Raios X por energia dispersiva (EDS), além da caracterização da texturização do substrato adotado nesta fusão seletiva (rugosímetro).

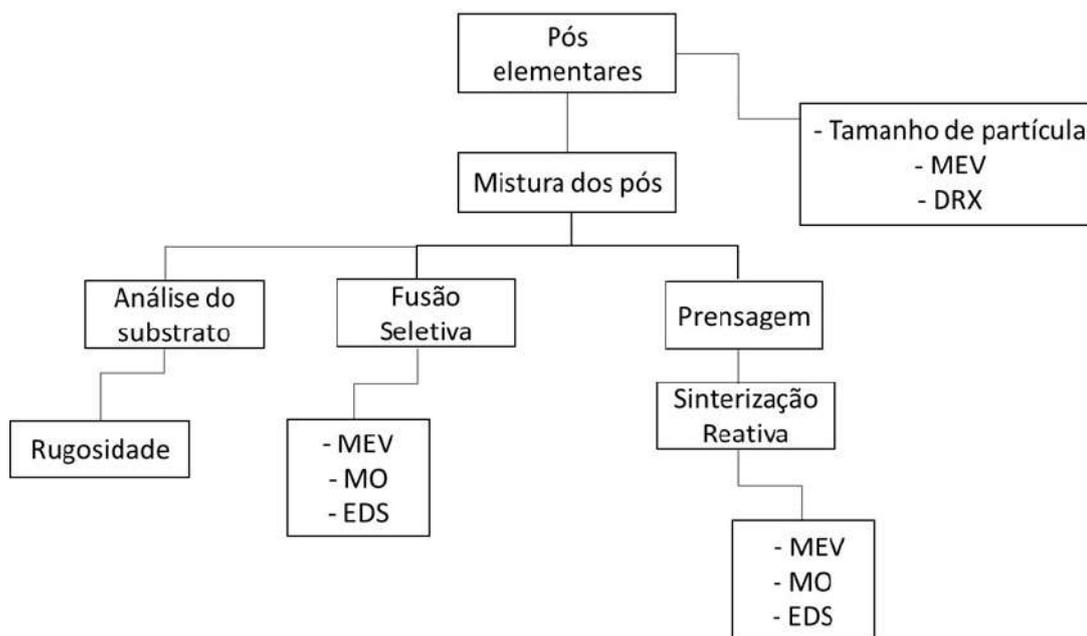


Figura 3.1 – Fluxograma dos processamentos e caracterizações que foram empregados neste estudo.

Fonte: Próprio Autor.

3.2.1 Mistura dos Pós Elementares

Para a realização da mistura dos pós elementares objetivando uma composição equiatômica dos pós elementares de níquel e titânio HDH, os pós foram colocados em um vaso fechado, sem uso de bolas, para serem homogeneizados em um moinho de rolos, instalado no laboratório de Cerâmicos do IME, com rotação constante por 10 minutos.

A fim de se obter a mistura de pó associada as composições das ligas ternárias deste estudo, os pós individuais dos elementos foram balanceados nas proporções de $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ e $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, ambas em %at., e submetidos ao processo de simples mistura conforme supracitado.

Neste tipo de mistura tem-se majoritariamente a força gravitacional ao invés de força centrífuga, o que propicia a mistura em cascata e contribui para coesividade e homogeneização dos pós elementares (ZIMMERMANN, 1998).

3.2.2 Caracterização dos pós e das amostras após processamento com laser

3.2.2.1 Tamanho de partículas

Devido a possibilidade de contornos de partículas pequenas apresentarem considerável irregularidade ou apresentarem inviabilidade de representação por figuras geométricas, são utilizados os diâmetros estatísticos de Feret e Martin (Figura 3.2). O diâmetro de Feret considera a distância entre duas tangentes em lados opostos da partícula averiguada.

O diâmetro de Martin é a distância entre lados opostos medida transversalmente em uma linha que divide a área projetada (COOKE; SLOTWINSKI, 2012).

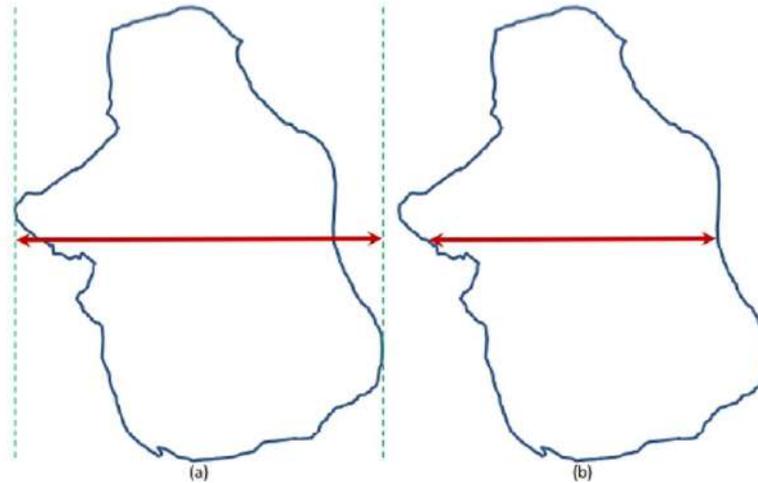


Figura 3.2 – Ilustração do (a) diâmetro de Feret e (b) diâmetro de Martin.

Fonte: Cooke e Slotwinski (2012).

Os resultados da distribuição do tamanho de partícula são geralmente apresentados em termos de circularidade, do tamanho médio da partícula e da razão de aspecto de Feret, através das equações 3.1, 3.2 e 3.3.

Define-se por circularidade a razão entre o eixo de menor dimensão (T_{GV}) e o de maior dimensão (T_{GL}), equação 3.1, tendendo a 1 para projeções circulares classificadas como ideais.

$$\frac{T_{GV}}{T_{GL}} \quad (3.1)$$

A fim de se evitar discrepâncias significativas, adotou-se o cálculo do tamanho médio da partícula (T_{GM}):

$$T_{GM} = \frac{T_{GV} + T_{GL}}{2} \quad (3.2)$$

A razão de aspecto também é uma aproximação comumente empregada em análises de forma, a qual considera a razão entre o eixo de maior dimensão (T_{GL}) e o eixo de menor dimensão (T_{GV}), onde o valor encontrado para uma esfera ideal é 1 (COOKE; SLOTWINSKI, 2012).

$$\frac{T_{GL}}{T_{GV}} \quad (3.3)$$

Para realização das medições dos pós, foram obtidas micrografias com auxílio do MEV JEOL em 6 regiões distintas para o pó de Cu e em 40 regiões distintas para o pó de Nb devido as suas maiores dimensões, através da simples deposição destes pós na fita de carbono condutora dupla face, a qual estava aderida na superfície de stub com o diâmetro de 1/2", totalizando 235 medições de número de partículas para cada material.

Para validação dos resultados do tamanho de partícula dos pós de Nb e de Cu, estes foram confrontados com os resultados das medições de Sénéchal (2021) referente aos pós de Ni e de Ti em estudo, que adotou a mesma metodologia aplicada no presente trabalho. Sénéchal (2021) destacou em seu trabalho que a amostra de pó de Ni, em virtude da sua alta propriedade magnética que promove sua aglomeração e interação com o feixe de elétrons do MEV, não possibilita a obtenção de micrografias com alta resolução das suas partículas individuais. Para resolver este problema, Sénéchal (2021) indicou ter sido necessário fazer uso da simples mistura de pós de Ti e de Ni, o que permitiu que as partículas individuais de Ni se depositem na superfície das partículas de Ti. Assim, para medição do tamanho de partícula do pó de Ni tornou-se necessário utilizar o pó de Ti como substrato. Os pós foram diferenciados em virtude da morfologia e do tamanho da superfície dos grãos característicos de cada elemento.

Posteriormente foram coletadas as dimensões de comprimento e largura das partículas para realização do cálculo da circularidade, do tamanho de grão médio e da razão de aspecto de Feret, através da relação entre a escala da micrografia com a escala de análise de imagens LC Micro, a partir de imagens das amostras dos pós obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL.

3.2.2.2 Análise microestrutural

Com o intuito de caracterizar os aspectos morfológicos dos pós e das amostras processadas pelas técnicas de sinterização reativa e fusão seletiva a laser, além da composição química elementar das amostras processadas, foram realizadas análises de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uso dos detectores de elétrons secundários (SE), Retroespalhados (BSE) e espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS).

As análises de MO, referentes às amostras da sinterização reativa e fusão seletiva a laser, foram conduzidos no microscópio Olympus, modelo BX53M, com câmera digital instalada e software de aquisição e análises de imagens LC Micro, instalado no laboratório de Metalografia do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

As análises de MEV (SE), referentes as imagens para quantificação do tamanho de partículas dos pós elementares de Cu e de Nb, foram realizadas no MEV JEOL com filamento de tungstênio (modelo JSM-5800 LV), instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro/RJ – Brasil.

As análises de MEV (SE/BSE/EDS), referentes às amostras da sinterização reativa e fusão seletiva a laser, foram realizadas no MEV FEG Quanta 250 da FEI no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro/RJ - Brasil. As análises foram conduzidas com os seguintes parâmetros:

- MEV FEG, detectores de SE e BSE, tensão de 10 kV, abertura 5, distância de trabalho de 10 mm e spot size de 5,0;
- MEV FEG, espectrômetro de EDS, tensão de 20 kV, abertura 5, distância de trabalho de 10 mm e spot size de 5,0.

3.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Os ensaios de difração de raios X foram realizados com o objetivo de se identificar as fases presentes referentes aos pós elementares (Ni, Ti HDH, Nb e Cu). Foi utilizado o difratômetro PANalytical, modelo X'PERT PRO MRD, instalado no Laboratório de Difração de raios X, do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro / RJ - Brasil, com anodo de Co $K\alpha$, filtro de Fe, tensão do tubo de 45 kV, corrente de 40 mA, Theta/2Theta acoplado, passo de 0,050° e varredura de 30 a 70°. As análises qualitativas foram realizadas com auxílio do programa X'Pert HighScore Plus, para identificação dos picos associados aos planos das seguintes fases: níquel ((111) e (200) - ficha JCPDS 04-0836); titânio ((100), (002), (101) e (102) - ficha JCPDS 05-0682); nióbio ((110) - ficha JCPDS 35-0789) e; cobre ((111) (200) - ficha JCPDS 01-070-1849).

3.2.2.4 Rugosidade do substrato

Esta análise foi realizada para verificar a rugosidade superficial das chapas de titânio texturizadas com ação do laser e empregadas como substrato para realização da fusão seletiva a laser. A rugosidade é um parâmetro que exerce influência na aderência das partículas de pó fundidas na superfície do substrato, principalmente quando da formação da primeira camada de leito de pó no processo de fusão seletiva a laser. A análise de rugosidade da superfície foi realizada com emprego do equipamento Zygo 3D system, modelo *NewView* 7100, instalado no laboratório de Biomateriais do IME.

3.2.3 Sinterização reativa

A partir dos pós dispersos de simples mistura, a prensagem a verde foi realizada para obtenção das pastilhas de cada liga em estudo. Para isso, utilizou-se de 5 g de cada composição, a fim de se obter o chamado corpo ou pastilha verde (Figura 3.3). Foi empregada matriz metálica de 20 mm de diâmetro interno e cargas de 7 toneladas para as amostras de $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ni_{45}Ti_{50}Cu_5$ e $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$.

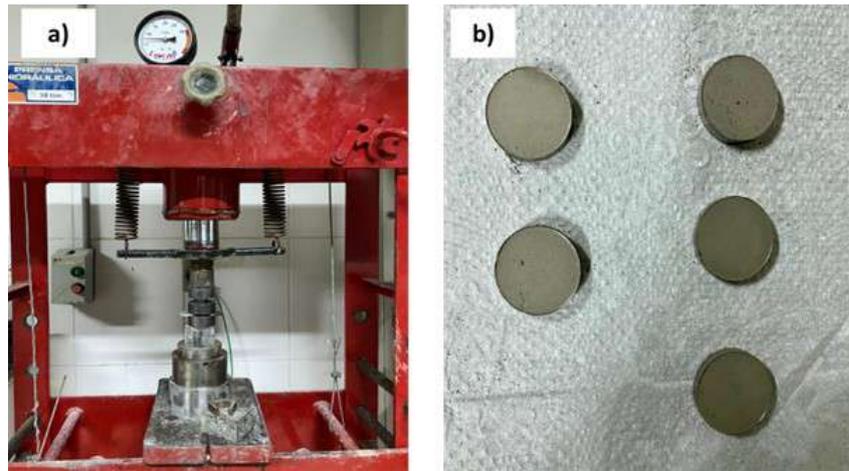


Figura 3.3 – a) Prensagem dos pós após simples mistura; b) pastilhas prensadas para o presente trabalho.

Fonte: Próprio Autor.

Posteriormente, a sinterização reativa das pastilhas se deu utilizando uma fonte de laser do tipo Yb:fibra (IPG, Modelo YLR-2000), com diâmetro de feixe de 2 mm, potência do laser de 80 W e velocidade de soldagem de 5 mm/s. Empregou-se gás argônio para proteção das amostras contra possível oxidação com um fluxo constante, ao longo da ação do laser na superfície das pastilhas prensadas e apoiadas em mesa dotada de movimentação com sistema CNC. Esta sinterização ocorreu no Laboratório Multiusuário de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Ótica (DEDALO) da Divisão de Fotônica (EFO) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) que é uma das instituições participantes do projeto CAPES Pró-Defesa IV no qual esta dissertação está inserida. Na figura 3.4, verifica-se o processo de sinterização reativa com a fonte laser localizada acima da pastilha verde.

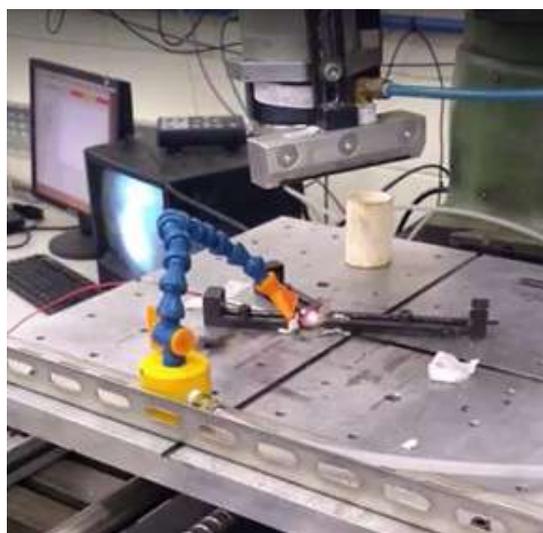


Figura 3.4 – Imagem real da sinterização reativa com fonte de laser.

Fonte: Próprio Autor.

Após a sinterização, foi realizado o corte transversal das pastilhas, para análise de uma das partes na seção transversal e outra na superfície irradiada pelo laser, e embutimento das pastilhas para posterior preparação metalográfica completa (embutimento, lixamento e polimento). As amostras foram embutidas em resina acrílica de cura a frio e lixadas com lixas d'água de granulometrias de 400, 800, 1200, 2000 e 4000 mesh. O polimento foi realizado em duas etapas, na primeira utilizou-se um pano de polimento de dureza equivalente ao DP-Dur e uma solução composta por: 300 mL de água destilada + 6 g de pasta de alumina $1\ \mu\text{m}$ + 60 mL peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na segunda etapa utilizou-se um pano de polimento de dureza equivalente ao DP-Mol e solução composta de: 300 mL de lubrificante rosa + 30 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e pasta de diamante de $3\ \mu\text{m}$.

Com o intuito de melhor compreensão da atuação do laser durante o processo de sinterização, foi feita a caracterização microestrutural (MO e MEV) da seção transversal baseada em três repartições: na espessura próxima a face incidente do laser, a meia espessura (na região de transição entre a pastilha verde e o início da região sinterizada) e na face oposta, tais regiões são denominadas, respectivamente, por A, B e C, representadas conforme o esquema da figura 3.5.

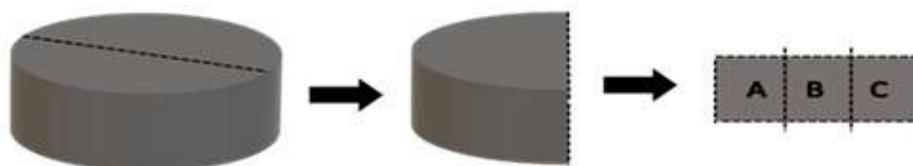


Figura 3.5 – Esquema de obtenção da seção transversal das amostras analisadas a partir de uma das metades resultantes do seccionamento da pastilha após corte. A: Região de incidência do laser; B: região central da pastilha e C: face oposta.

Fonte: Próprio Autor.

3.2.4 Fusão Seletiva a Laser

A manufatura aditiva por fusão seletiva a laser foi realizada em um equipamento instalado no IEAv, sob supervisão e orientação do professor Getúlio de Vasconcelos (D.Sc.), vinculado ao IEAv e também participante do projeto CAPES Pró-Defesa IV.

Devido à reatividade dos pós elementares à exposição ao ar atmosférico sob altas temperaturas, a sensibilização do leito de pó ocorreu em uma câmara construída no IEAv especificamente para este fim. Esta última trata-se de um vaso cilíndrico de aço inoxidável, fechado por uma tampa de acrílico dotada de uma janela metálica de material transparente ao feixe do laser, nesse estudo foi empregada uma janela de seleneto de zinco (ZnSe), tendo em vista o emprego do laser utilizado.

As deposições foram realizadas em substrato de chapa laminada de titânio grau 2, após processamento de texturização com os seguintes parâmetros: 30% da potência do laser (50 W de potência média) na velocidade de 500 mm/s e distância entre as varreduras de 0,05 mm, utilizando o laser Coherent de Nd:YAG Q-switched, instalado no Instituto de Estudos Avançados da Aeronáutica – IEAv em São José dos Campos. Essa condição foi adotada com base no trabalho realizado por Lima (2021), que verificou nesses parâmetros resultados promissores em termos de formação da primeira camada depositada, em função dos valores superiores obtidos nas medidas de rugosidade entre as condições analisadas.

Os pós das três misturas (Ni-Ti, Ni-Ti-Cu e Ni-Ti-Nb) foram aspergidos sobre o substrato com o auxílio de uma peneira com malha próxima a 100 micrometros para as misturas de Ni-Ti e Ni-Ti-Cu, e malha entre 350 a 500 micrometros para a mistura de Ni-Ti-Nb devido a diferença granulométrica dos pós. Foi pré-depositada sob o substrato uma camada de cada mistura de pós, com espessura equivalente a $400 \pm 50 \mu\text{m}$, em função dos valores superiores de granulometria observados para o pó de Nb. Posteriormente, foi feita a irradiação do leito de pó utilizando um laser IPG Photonics Yb:fibra pulsado, localizado no Instituto de Estudos Avançados da Aeronáutica – IEAv em São José dos Campos.

O substrato foi dividido em três partes denominadas de quadrantes (1, 2 e 3) e foram adotadas três estratégias de deposição, ilustradas na figura 3.6, com base nos parâmetros inicialmente adotados para sinterização reativa deste estudo e no trabalho realizado por Lima (2021). Para todas as trilhas foi empregado 2 mm de diâmetro do feixe do laser, em função da condição adotada na sinterização reativa, e cada trilha foi irradiada com 10 mm de comprimento.

Na primeira estratégia de deposição (Quadrante 1) foram irradiadas 5 trilhas paralelas com 20% de diodo, potência de 80 W, distância entre trilhas de 525 micrometros, variando a velocidade de varredura, utilizando 5 e 10 mm/s. A velocidade de 5 mm/s foi empregada para fins de comparação com o processo de sinterização reativa. Visando a investigação dos mecanismos de fusão seletiva, ou seja, ação do laser sob o leito de pó e aderência deste no substrato após processamento, dobrou-se a velocidade de varredura utilizada (10 mm/s) empregando diferentes valores de potência e distância entre trilhas.

Em seguida, adotando somente a velocidade de varredura de 10 mm/s, fazendo uso da Quadrante 3 (Figura 3.6) do substrato, procedeu-se a irradiação de uma trilha para cada condição de potência (80 W, 100 W, 150 W, 200 W, 250 W e 300 W) com distanciamento entre as trilhas de 3 mm. Esta estratégia foi adotada para se avaliar o efeito do incremento da densidade de energia influenciada pelo incremento da potência do laser na ação deste sob o leito de pó e sua aderência no substrato após o processamento.

Deste modo, após observar a formação de uma linha contínua de fusão na superfície das trilhas processadas com potência igual ou maior a 200 W, para a terceira estratégia

de deposição (Quadrante 2) foram irradiadas 5 trilhas paralelas utilizando velocidade de varredura de 10 mm/s, variando-se a potência (200 W e 300 W) e a distância entre trilhas (1200 micrometros e 1350 micrometros para as potências de 200 e 300 W, respectivamente). As distâncias entre trilhas adotadas nos quadrantes 1 e 2 visou a ocorrência de sobreposição de trilhas para formação de uma camada fundida com uma determinada área via FSL.

Os valores de distâncias entre trilhas adotadas nos quadrantes 1 e 2 representados na Figura 33.6 foram definidos a partir de medidas de trilhas individuais obtidas para 1 camada de leito de pó da mistura de Ni-Ti processada por (LIMA, 2021) em potências iguais as adotadas nesta dissertação, porém com diâmetro do feixe de 1 mm, velocidade de varredura de 10 mm/s e uso de peneira de malha de $37 \mu\text{m}$ para proceder a formação da camada de leito de pó com espessura de $400 \pm 50 \mu\text{m}$.

Sendo importante registrar para fins de documentação que, no momento da execução do processamento de fusão seletiva a laser na camada do leito de pó da mistura de pós elementares de Ni-Ti-Cu, a execução que foi planejado para o quadrante 1 da Figura 3.6 ocorreu no quadrante 4, a do quadrante 2 se deu no quadrante 1 e, por fim, o que planejava ser no quadrante 3 se deu no quadrante 2. No que diz respeito a processamento das ligas de Ni-Ti e Ni-Ti-Nb tudo se deu conforme planejado (Figura 3.6 e Figura 3.7).

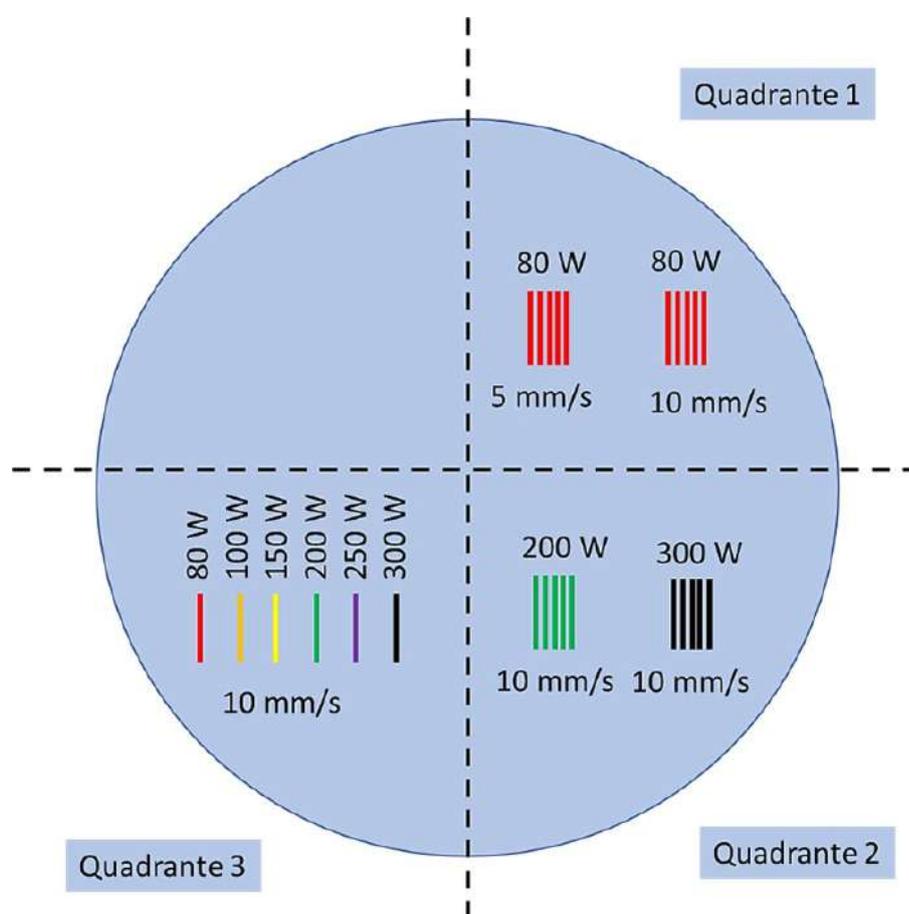


Figura 3.6 – Esquema de processo da fusão seletiva a laser.

Fonte: Próprio Autor.

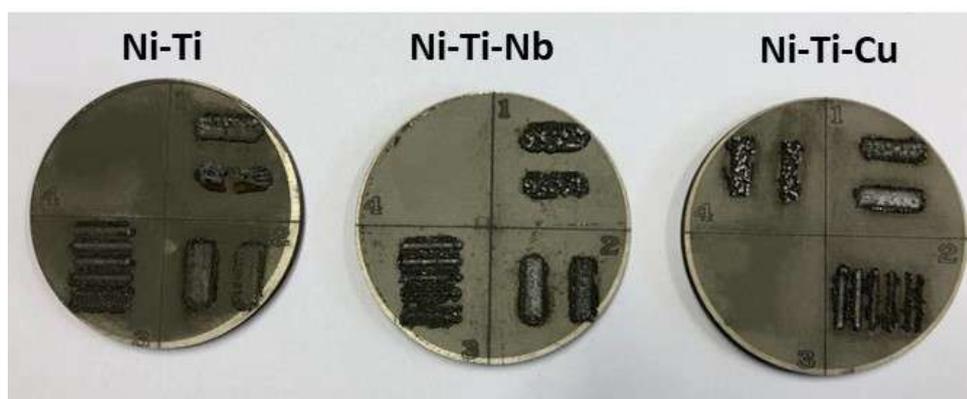


Figura 3.7 – Substratos de titânio com as trilhas de varredura para as amostras.

Fonte: Próprio Autor.

Para possibilitação das caracterizações microestruturais das seções transversais das amostras de FSL foi empregado um esquema de corte conforme ilustrado na figura 3.8. Obtidas as seções de interesse, foi realizado o embutimento, lixamento e polimento das amostras, seguindo as mesmas condições utilizadas nas amostras sinterizadas e supracitadas neste trabalho.



Figura 3.8 – Esquema de corte para obtenção da seção transversal.

Fonte: Próprio Autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos e a discussão correspondente e conduzida mediante as condições de processamento e caracterizações/análises realizadas com metodologia descrita no capítulo 3.

4.1 Caracterização dos Pós

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações referentes aos pós utilizados no presente trabalho.

4.1.1 Tamanho de Partícula

Os pós de Ni e Ti HDH utilizados neste trabalho, são os mesmos empregados por Sénéchal (2021) que observou para o pó de Ti HDH que o T_{GM} nas 6 regiões coletadas varia de 61,45 a 90,67 μm e o valor da média corresponde a 76,62 μm . Já para o pó de Ni houve uma variação do T_{GM} de 1,13 a 1,31 μm sendo o valor da média de 1,23 μm . A circularidade do pó de Ti HDH nas 6 regiões coletadas variou de 0,59 a 0,67 e a média obtida foi de 0,64. Já do pó de Ni notou-se que a variação da circularidade é de 0,82 a 0,86 e o valor da média corresponde a 0,83. Quanto a razão de aspecto Feret, a variação das 6 regiões coletadas permuta de 1,67 a 1,88 e a média corresponde a 1,74 para o pó de Ti HDH.

Aplicando a mesma metodologia adotada por Sénéchal (2021) constatou-se que a circularidade global dos pós de cobre e nióbio são equivalentes a 0,81 e 0,63 respectivamente. Quanto a razão de aspecto Feret, observa-se os valores médios de 1,29 e 1,81. Sabe-se pela literatura que a circularidade e a razão de aspecto Feret, com valores mais próximos de 1 significam que a partícula está mais semelhante a uma esfera ideal, logo os resultados obtidos indicam uma granulometria irregular quanto a forma para os pós de Ti e de Nb, e uma maior proximidade do aspecto esféricos para os pós de Ni e de Cu.

Observou-se no pó de nióbio que o tamanho do grão médio (T_{GM}) nas 40 regiões coletadas varia de 336,68 μm a 404,74 μm e a média corresponde a 375,35 μm . Já o pó de cobre apresenta variação do T_{GM} entre os valores de 8,63 μm e 14,37 μm com média equivalente a 10,41 μm (tabela 4.1). Devido a maior granulometria do pó de nióbio, foram coletadas quantidades superiores de regiões para realização dos cálculos e assim, igualar ao número de partículas de Nb medidas na população amostral ao número medida para os pós mais finos de Ni, de Cu e de Ti. Deste modo, tem-se o aumento da população dos dados amostrais a serem medidos que propicia menor desvio padrão e valor de erro

experimental (em função da magnitude do valor médio) que se aproxima ao observado nas medidas de pós mais finos. O que não seria observado caso se realiza-se a medida somente 6 regiões para o pó de Nb, como feito nos demais pós, visto que isto resultaria em um erro experimental superior quando comparado aos demais materiais.

Tabela 4.1 – Resultados da circularidade, razão de aspecto de Feret e tamanho médio de partículas.

	T_{GM}	Erro T_{GM}	T_{GV}/T_{GL}	T_{GL}/T_{GV}
Cu	10,41	0,43	0,81	1,29
Nb	375,35	5,94	0,63	1,81

Optou-se por esta metodologia devido a adversidades observadas na execução do peneiramento do pó de níquel nos trabalhos de Oliveira (2019) e Teixeira (2020). No decorrer do peneiramento constataram-se aglomerações na superfície das peneiras desse pó, devido ao comportamento magnético do Ni comprovado por ressonância magnética eletrônica.

Teixeira (2020) encontrou o T_{GM} na ordem de $2,04 \pm 0,03 \mu\text{m}$ através do método de análise via laser para mensuração do mesmo pó de Ni empregado neste trabalho. Faria (2017) utilizou o mesmo pó de cobre deste trabalho, verificando através da mesma metodologia, o T_{GM} na ordem $18,52 \mu\text{m}$ com desvio padrão de $17,30 \mu\text{m}$. Isto destaca que cada método de medida tem suas limitações em função das características de preparação das amostras e realização da medida propriamente dita, mas que os valores comparados entre diferentes métodos podem ser comparados em termos da magnitude observada, mesmo os valores absolutos não serem exatamente iguais.

4.1.2 Análise Microestrutural

Através das análises de MEV avaliou-se a morfologia dos pós elementares de partida Ni, Ti, Cu e Nb de forma individual. Percebe-se que as partículas de titânio oriundas da hidretação-dehidretação, figura 4.1(a), possuem aspecto facetado de geometria irregular e superfícies rugosas, que são características típicas do processo. A literatura reporta que esse aspecto irregular e rugoso o torna impróprio para o emprego em manufatura aditiva, uma vez que pode vir a comprometer o escoamento do pó nos sistemas de alimentação tradicionais de AM. No entanto, o processo HDH possui custo significativamente menor se comparado a atomização. Além disso, os resultados obtidos por (OLIVEIRA, 2019; NARRA et al., 2020; GUZMÁN et al., 2021; WU et al., 2021), com uso de pós de Ti HDH mostraram-se muito promissores. No que diz respeito ao pó de níquel observou-se que a geometria das partículas se apresenta de forma irregular, porém próxima ao formato esférico, e em conjunto com alguns aglomerados grosseiros facetados, conforme a figura 4.1(b). De acordo com o trabalho de Oliveira (2019), os resultados obtidos por meio

da análise da distribuição de partículas por MEV e por meio da ressonância magnética eletrônica, consolidam a tendência de aglomeração dos pós de níquel; este fenômeno é decorrente das propriedades magnéticas exibidas pelo material.

Em relação ao pó de Cu, figura 4.1(c), observam-se partículas de formatos majoritariamente esféricas constituídas por aglomerações de partículas menores. Além disso, percebe-se que o pó de Cu analisado possui partículas com diferentes tamanhos, sugerindo uma ampla faixa de distribuição do tamanho de partículas. A existência de uma ampla faixa granulométrica pode ser apontada como uma vantagem, pois os vazios entre as partículas maiores tendem a ser ocupados pelas partículas menores, o que diminui a porosidade do sistema e, conseqüentemente, produz um aumento na densidade do material (CHIAVERINI, 2001). Estudos como o de Shiva et al. (2016) confirmam este resultado, uma vez que a produção da liga $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$ via LAM, gerou um material com microestrutura uniforme com grãos compactados e sem poros. O formato e o tamanho das partículas encontrados são coerentes com o processo de fabricação eletrolítico utilizado, que dá origem a partículas de formato irregular ou dendrítico com tamanho médio de partículas entre 5 e $300 \mu m$ (ABREU, 2009).

Por fim, no que se refere ao pó de Nb, figura 4.1(d), a análise de MEV revelou partículas com dimensões superiores as partículas dos pós elementares de Ti, Ni e Cu e geometria irregular e facetada constituídas por distribuição granulométrica bem distinta, ou seja, verifica-se a ocorrência de partículas menores em conjunto com as mais grosseiras. Porém, observa-se que o formato do pó de Nb é semelhante ao pó de Ti em estudo, o que é um indicativo de o pó de Nb pode também ter sido produzido via processo HDH. A diferença de tamanho e formato dos pós estão intimamente relacionadas à facilidade ou dificuldade de prensá-los e, conseqüentemente, na facilidade ou dificuldade de formação da liga, e apesar do aspecto facetado pelos estudos mais clássicos ser indicado como uma desvantagem à manufatura aditiva, estudos mais recentes destacam resultados promissos com estes (NARRA et al., 2020; GUZMÁN et al., 2021),

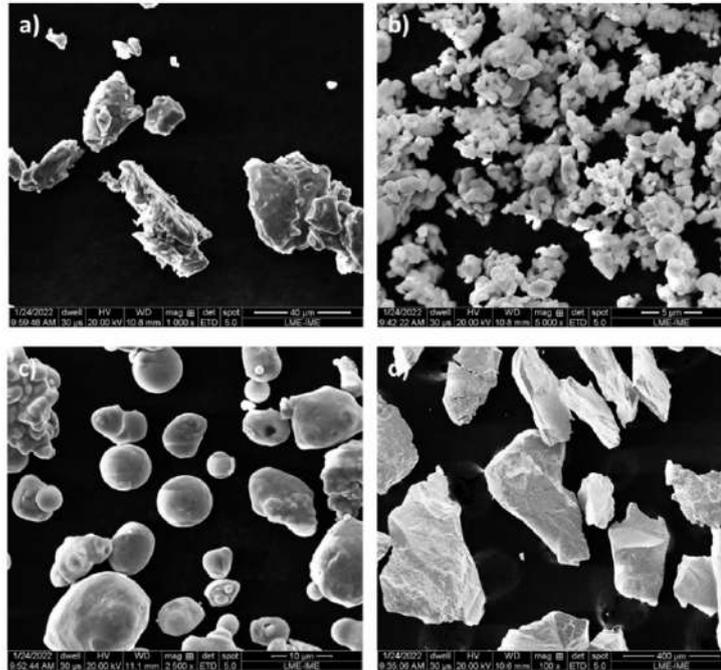


Figura 4.1 – Micrografias referentes às morfologias dos pós elementares: (a) Ti HDH, (b) Ni, (c) Cu e (d) Nb.

Fonte: Próprio Autor.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Ensaio de DRX foram conduzidos para os pós elementares (figura 4.2), a fim de confirmar a pureza dos mesmos. Não se evidenciou pico referente à outra fase cristalina que não fosse dos elementos níquel, titânio, cobre e nióbio para os respectivos pós elementares, indicando a alta pureza do material.

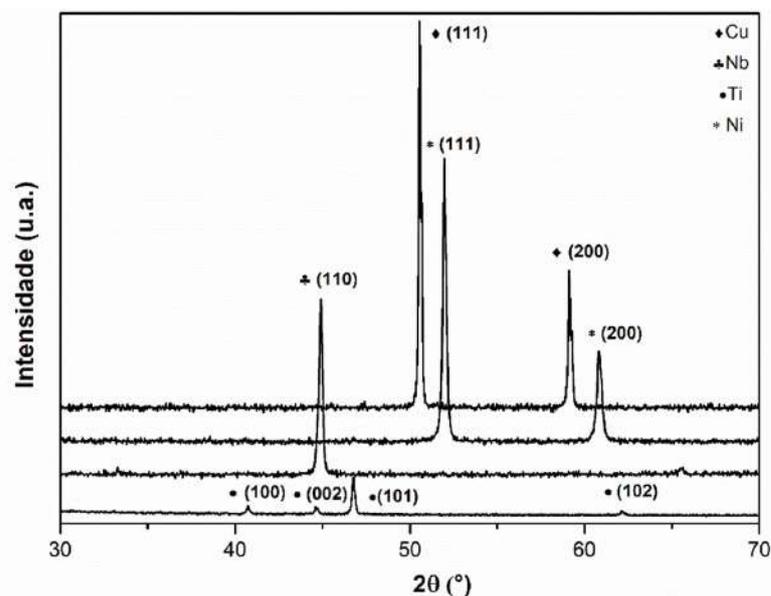


Figura 4.2 – Difratoograma dos pós elementares Ni, Ti, Cu e Nb.

Fonte: Próprio Autor.

4.2 Sinterização Reativa

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações referentes as amostras obtidas neste estudo.

4.2.1 Análise microestrutural via MO

Com intuito de avaliar a formação de poros nas pastilhas sinterizadas a laser, foram coletadas micrografia concernentes a região da seção transversal das amostras de cada liga, com aumento de 50x no microscópio óptico (figura 4.3). Na análise das micrografias, observa-se um aparente incremento na densificação de todas as amostras (da esquerda para a direita), bem como, um incremento no tamanho médio dos poros, de geometria variáveis, distribuídos de forma heterogênea na matriz, com formato irregular à esquerda modificando-se para esférico do centro para a direita. O incremento na densificação provavelmente ocorre devido o maior aporte térmico do laser durante o processo de sinterização em função da concentração de calor com percurso do laser.

Estudos feitos por Tay et al. (2008) inferem que o conceito de sinterização de misturas de pós elementares apresenta dificuldades no que diz respeito a atingir alta densidade e homogeneização. Geralmente, a porosidade final presente nos compactos sinterizados é produto de várias fontes, tais como:

- Porosidade original do corpo verde, ou seja, a porosidade de uma amostra sinterizada está relacionada à porosidade verde, que é dependente da pressão aplicada durante a compactação;
- Efeito Kirkendall, justificado por fenômenos associados às mudanças na rede cristalina e difusividades desequilibradas dos constituintes. Como exemplo, tem-se a difusão dos átomos de níquel no titânio que é muito mais rápida do que a difusão dos átomos de titânio na direção oposta, o que resulta em transportes de massas desequilibrados, levando à formação de poros;
- Possibilidade de desprendimento de gases na estrutura durante o resfriamento do material, que pode ocasionar a formação dos poros esféricos;
- Capilar líquido. Na temperatura eutética do diagrama de fase binário do sistema Ni-Ti, forma-se um líquido transiente que se espalha pelo compacto através das forças capilares, resultando na segregação das partículas e na criação de novos poros nos locais das partículas originais.

É importante ressaltar que, na ocorrência da síntese de autopropagação em alta temperatura (SHS), a temperatura dentro dos compactos de pós aumenta significativamente

em um curto período por autoaquecimento, o que resulta em uma pressão interna superior à externa. Esta diferença repentina de pressão gera uma onda explosiva e resulta na expansão da amostra. Deste modo, amostras sinterizadas via SHS são sempre porosas (SILVA; ALVES-JÚNIOR, 1998; WHITNEY; CORBIN; GORBET, 2008).

Através da análise comparativa das amostras de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ e $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$, nota-se que a amostra $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ teve um início de densificação tardia, possivelmente devido ao tamanho de partícula e ponto de fusão do nióbio serem superiores aos demais elementos contidos nas demais amostras, tornando necessário maior tempo de incidência do feixe de laser para propiciação da sinterização da pastilha de forma equivalente as amostras de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ e $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$.

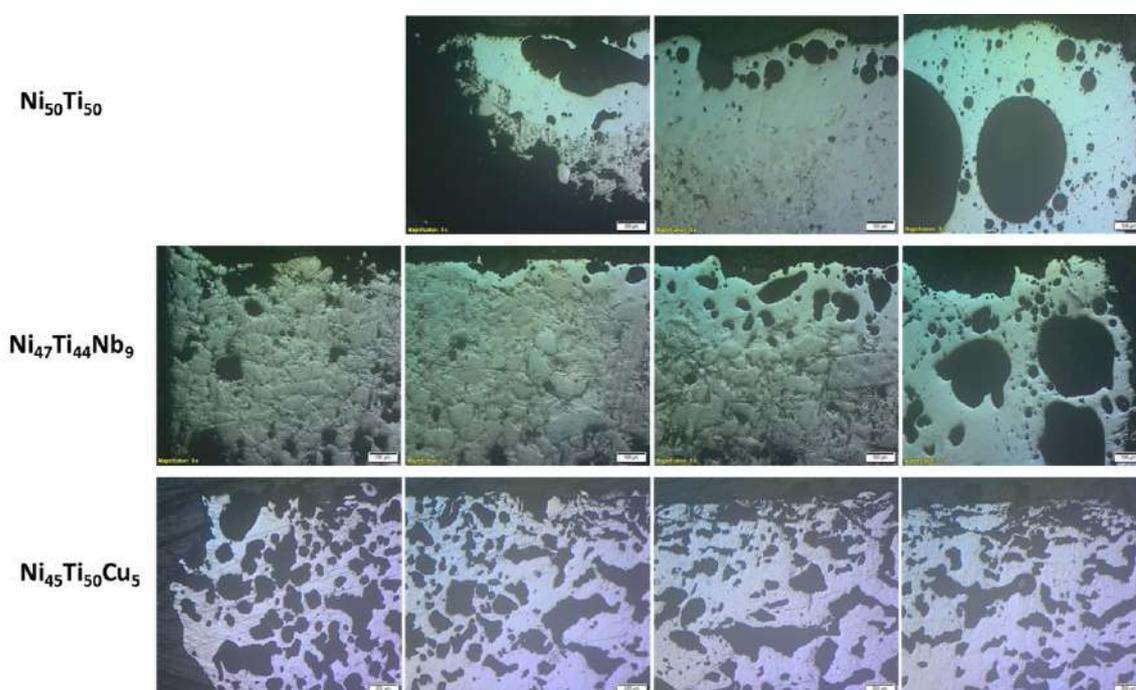


Figura 4.3 – Micrografias obtidas por microscopia óptica das pastilhas sinterizadas, com aumento de 50x.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.2 Amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$

4.2.2.1 Aspecto microestrutural via MEV

Através da análise por MEV foi avaliada a morfologia da microestrutura das amostras submetidas ao processo de sinterização reativa com ação do laser Yb:fibra. Com o intuito de melhor compreensão do aspecto morfológico, foram obtidas micrografias com maiores aumentos da seção transversal baseada em três repartições observando a espessura entre a superfície da face incidente do laser e a oposta a esta: na região associada ao início da varredura do laser, na região de transição (entre as áreas não sinterizada e sinterizada)

e na região final em que as modificações estruturais se deram de forma mais efetiva em função da propagação a energia associada a sinterização reativa.

Na amostra previamente prensada a partir da simples mistura equiatômica dos pós elementares de níquel e titânio, observa-se um gradiente de modificação estrutural, a partir de análises com 45x de aumento no MEV com auxílio dos detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e elétrons secundários (SE) (figura 4.4). Inicialmente, na micrografia obtida por elétrons secundários nota-se na região A, a falta de coalescimento entre os grãos das amostras, que tendem a se desagregar e gerar cavidades, exibindo aspecto de material prensado a verde.

Conforme a atuação do laser sobre a amostra, tem-se uma rápida propagação de calor que propicia uma reação em massa, sendo possível observar um incremento na densificação, apresentando aspecto mais massivo, a partir do centro da região B, fruto da contribuição da sinterização reativa. Ao final da região B e na região C, na micrografia obtida por elétrons retroespalhados, nota-se uma homogeneização da composição que infere a ocorrência de sinterização.

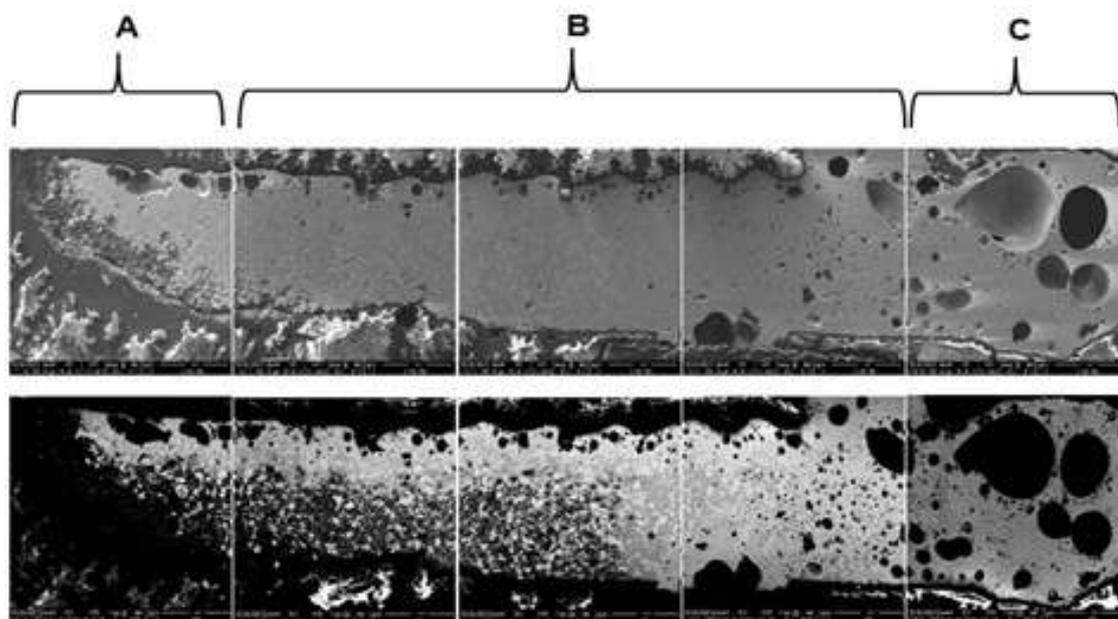


Figura 4.4 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra Ni₅₀Ti₅₀ sinterizada, com aumento de 45x.

Fonte: Próprio Autor.

Sabe-se que, as regiões mais escuras reveladas na técnica de análise empregada, no que se refere-se ao uso do detector de BSE no MEV, estão associadas a presença de elementos/compostos de menor peso atômico e, as regiões mais claras estão associadas a compostos de maior peso atômico. Deste modo, observa-se na área de incidência do laser (figura 4.5 - região A linha inferior) a presença de regiões mais claras, associadas à

presença de níquel e/ou de fases ricas em níquel (devido este elemento apresentar maior peso atômico), as regiões mais escuras e dispersas, estão associadas à presença de titânio e/ou de fases ricas em titânio.

Nas micrografias com maiores aumentos da região A, obtida por BSE (figura 4.5), nota-se a tonalidade de cinza claro, associada ao gradiente difusional dos elementos, inferindo a ocorrência de sinterização avançada local próxima a superfície superior de incidência do laser. Este aspecto microestrutural é similar ao obtido por Oliveira (2019), cujo trabalho empregou pós elementares de níquel e titânio simplesmente misturados e submetidos à sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering* - SPS) (figura 4.6).

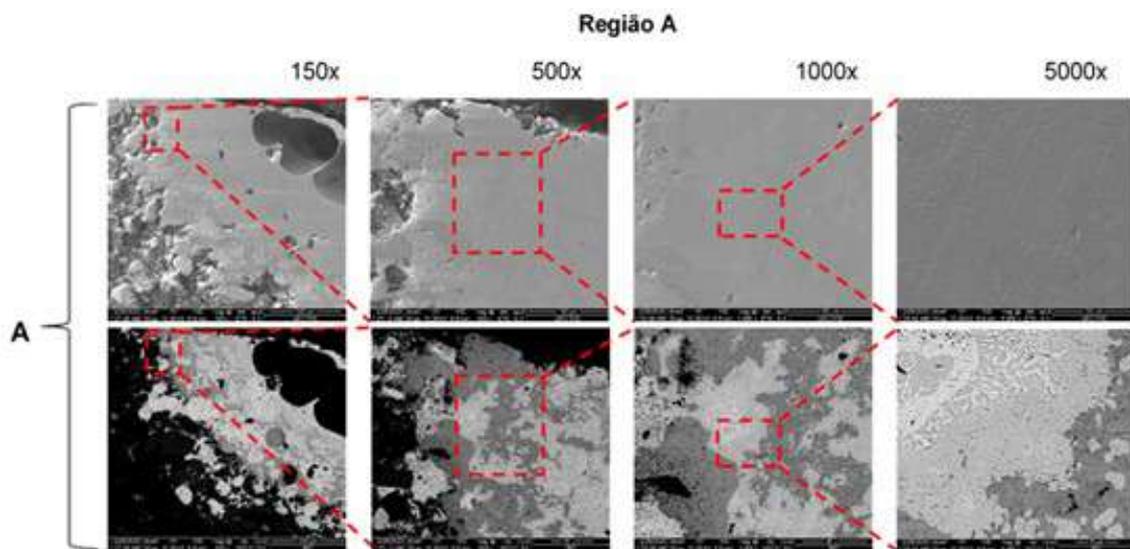


Figura 4.5 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da região A da amostra binária Ni₅₀Ni₅₀

Fonte: Próprio Autor.

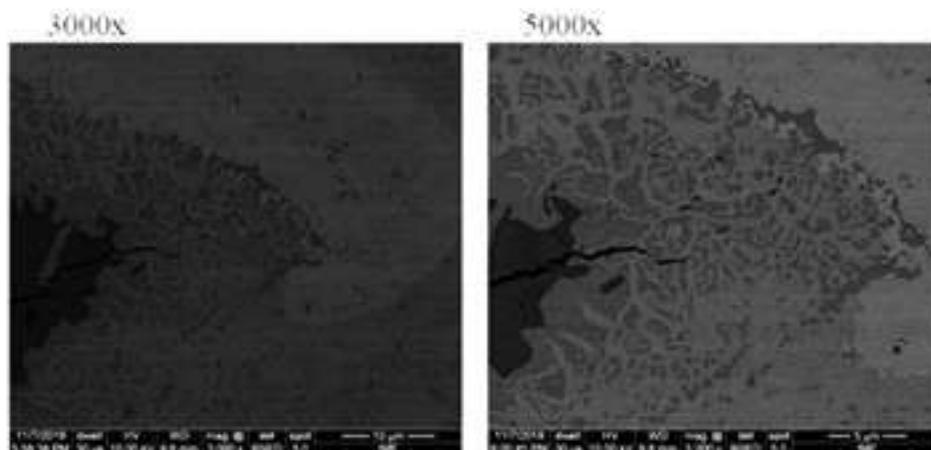


Figura 4.6 – Micrografias (MEV) da amostra após 5min de SPS.

Fonte: Adaptado de Oliveira (2019).

Ao se observar as regiões de transição (B) da amostra (figura 4.7), percebe-se o crescimento das ilhas compostas majoritariamente por titânio e/ou fases ricas em titânio, pela diferença de tonalidade observada com auxílio das micrografias de BSE. Sabe-se que faixas de composições e temperaturas, influenciam na presença de fases ricas em determinados elementos que podem precipitar no interior da matriz. Nesse contexto, ao observar a região C (figura 4.7), nota-se a presença de regiões mais escuras com geometrias facetadas dispersas em uma matriz homogênea. Este fenômeno está atribuído a precipitação de fases ricas em titânio.

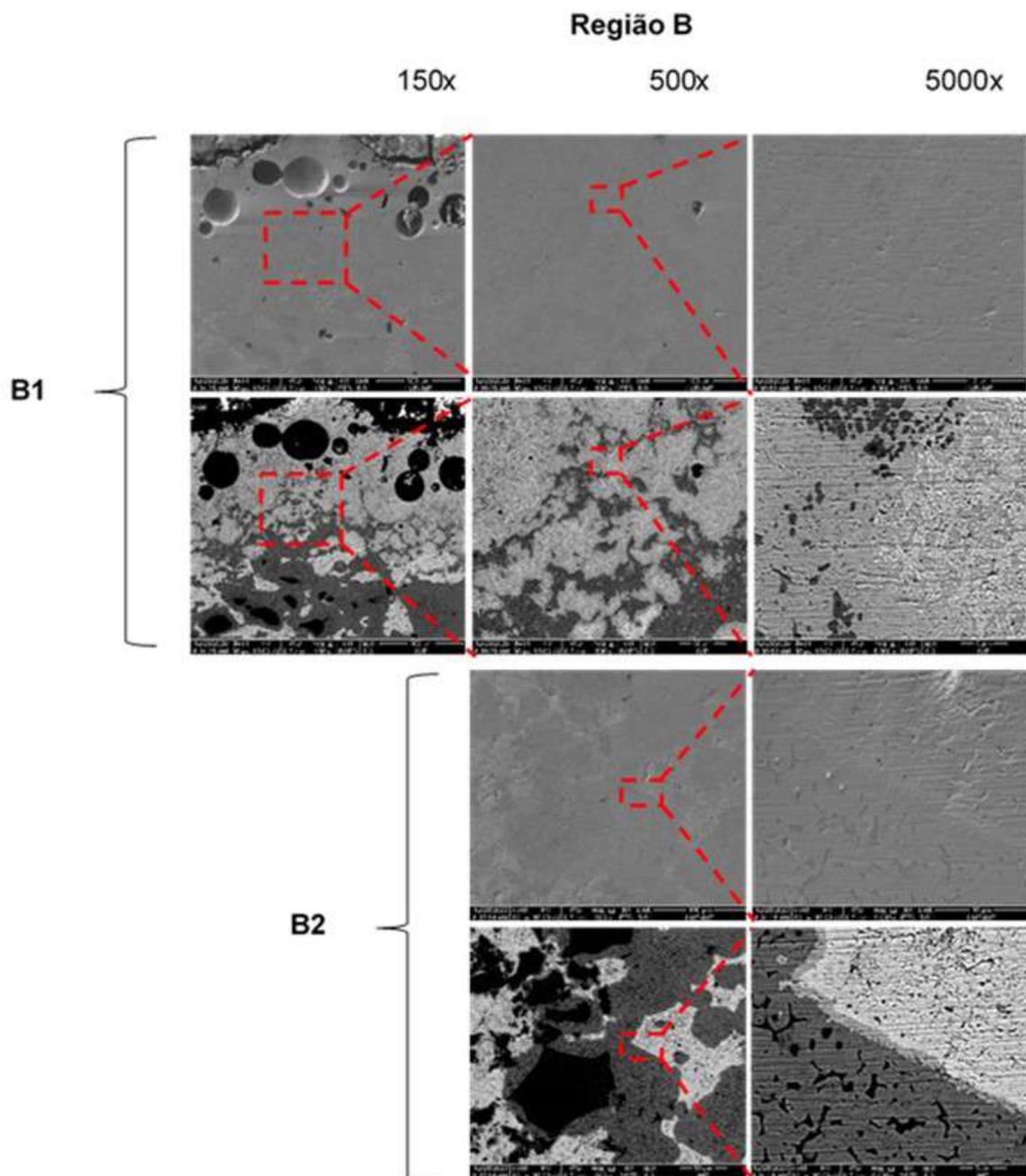


Figura 4.7 – Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B e C da amostra $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.2.2 Composição química elementar associada à microestrutura

Na figura 4.8 são apresentados os resultados referentes as análises das regiões observadas com o detector de elétrons secundários nas micrografias apresentadas anteriores para as regiões A e C (início e fim) da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, com análise pontual e em área via EDS em posições específicas da seção transversal das amostras produzidas via sinterização reativa. As medições foram realizadas em pontos distintos no início e final de cada amostra, como também, na área total de interesse para o aumento adotado. A região denominada como início é referente a região de início de incidência do laser, que por esse motivo é acometida com um menor aporte de calor e, particularmente associada a transição de aspecto entre o prensado verde e evidências de sinterização. A região denominada como final diz respeito a extremidade oposta das amostras, onde uma maior atuação do laser e maior aporte de calor são alcançados.

Por meio dos resultados obtidos, através da análise pontual, percebe-se que na região A, no ponto 1 (figura 4.8(a)), próximo a superfície superior de incidência do laser, tem-se uma composição que se aproxima à equiatômica, este resultado corrobora com a análise microestrutural via MEV que infere a ocorrência de sinterização avançada local. Nos pontos 2 e 3, notam-se composições majoritárias de titânio e níquel, respectivamente, evidenciando a falta de coalescimento entre os pós e aporte térmico insuficiente para a homogeneização composicional de toda a região. Partindo do mapeamento em área, observa-se o aspecto granular associados as partículas de titânio que não sinterizaram.

Ao se observar a região C (figura 4.8(b)) notam-se para as medidas realizadas em diferentes pontos de uma mesma área, composições químicas mais homogêneas, com pequenas distinções das composições almejadas, evidenciando melhor difusividade e repartição dos elementos químicos nas fases formadas. Isso pode ser explicado pela maior atuação do laser nessa região da amostra, que por sua vez, leva a um maior aporte de calor, propiciando maior quantidade de energia térmica por unidade de área, favorecendo a difusividade dos átomos e homogeneidade da composição química global da liga em comparação com as regiões iniciais da mesma. Através do mapeamento em área, observam-se regiões escuras associadas as fases ricas em titânio dispersas na matriz.

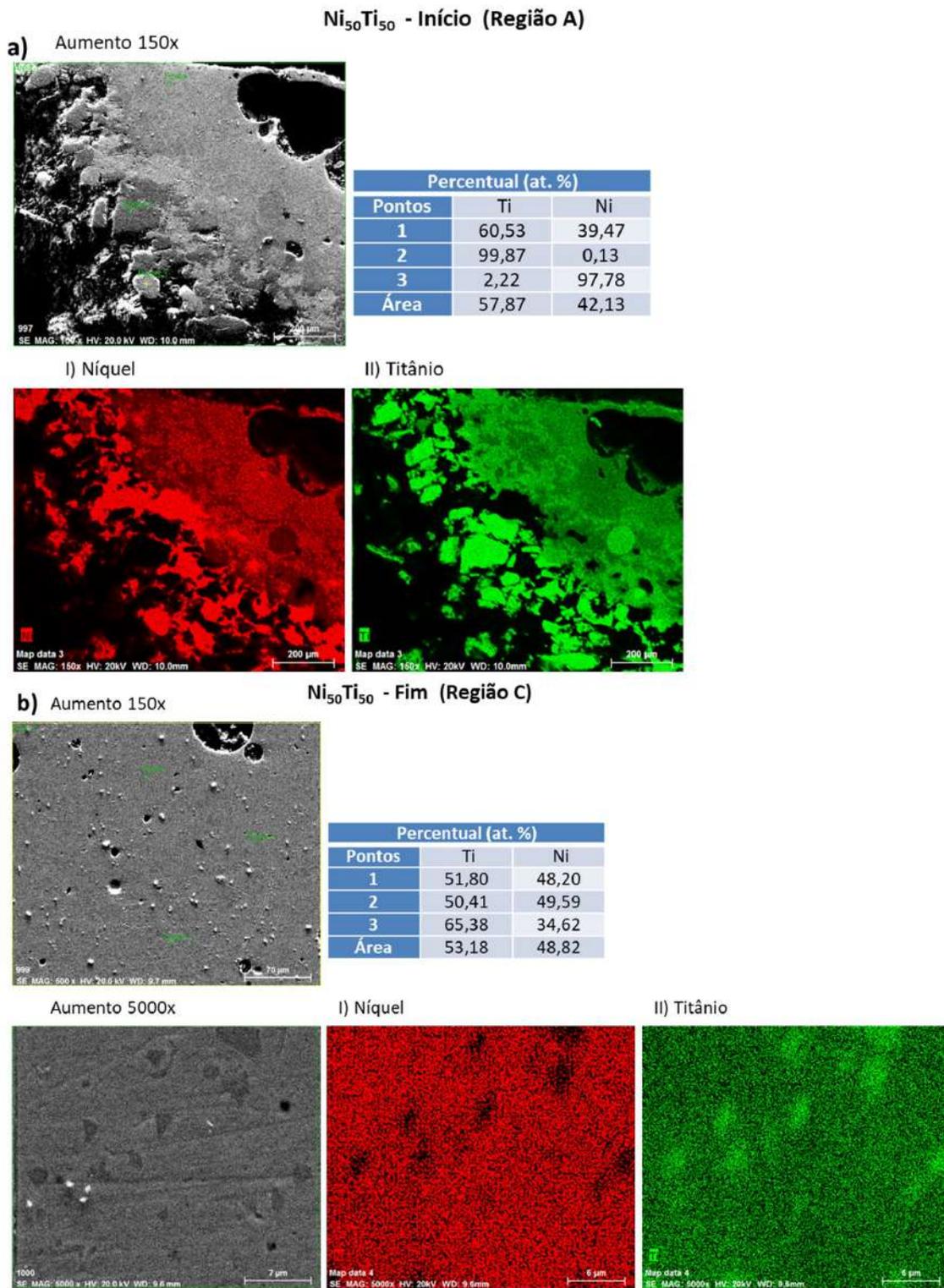


Figura 4.8 – EDS da seção transversal da liga Ni₅₀Ti₅₀ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.3 Amostra $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$

4.2.3.1 Aspecto microestrutural via MEV

A microestrutura da amostra sinterizada composta por $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ (figura 4.9) exhibe três zonas, similares ao aspecto obtido para a liga binária (composta por níquel e titânio), sendo estas: regiões contendo porosidade, regiões mais claras e regiões mais escuras. Observa-se nas micrografias de elétrons retroespalhados (figura 4.9), geometrias heterogêneas de coloração mais clara distribuídas ao longo matriz. As geometrias claras e dispersas na matriz correspondem as fases ricas em níquel. É possível notar um incremento na homogeneidade da matriz conforme a atuação do laser, bem como a dissolução das partículas associadas as geometrias mais claras.

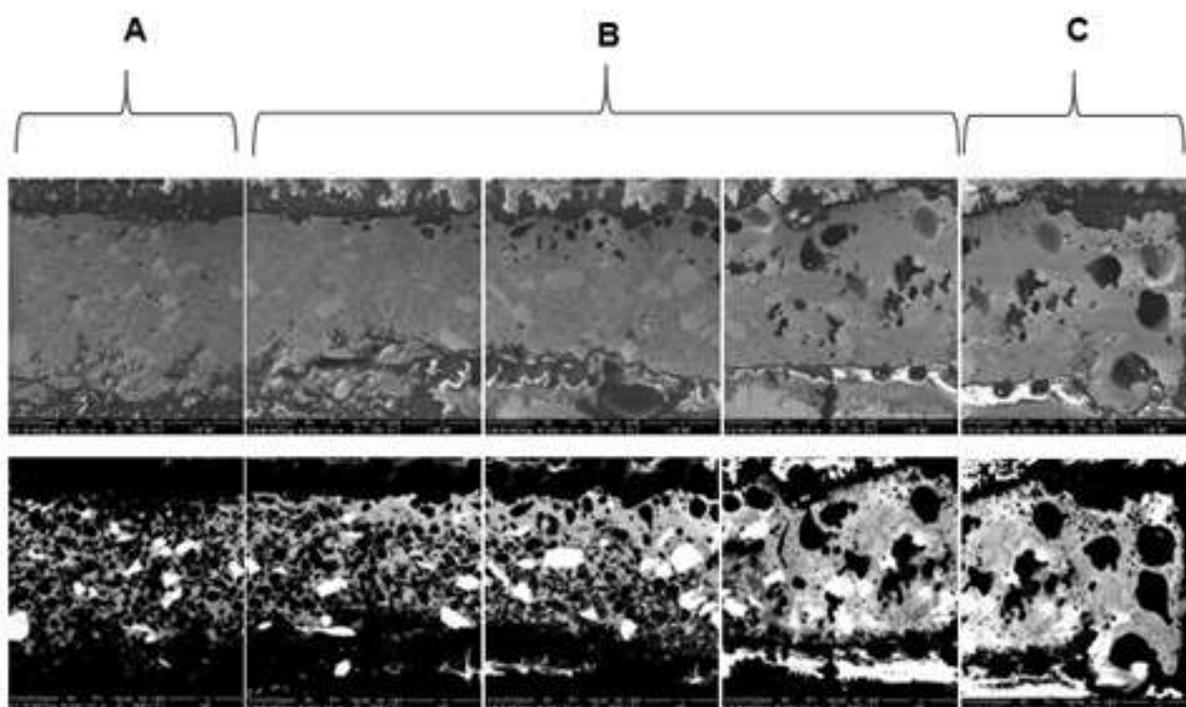


Figura 4.9 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ sinterizada com aumento de 45x.

Fonte: Próprio Autor.

No estudo realizado por Li et al. (2014) empregou-se pós elementares de Ni, Ti e Nb que foram sinterizados a temperatura de 1050 °C por 4 h, verificou-se que uma pequena quantidade de Nb é dissolvida na matriz NiTi por interdifusão de estado sólido, enquanto uma grande quantidade de Nb ainda está na forma de partículas β -Nb isoladas (figura 4.10). He et al. (2004) e Ying et al. (2011) também identificaram em seus trabalhos a presença de partículas β -Nb dispersas na matriz metálica.

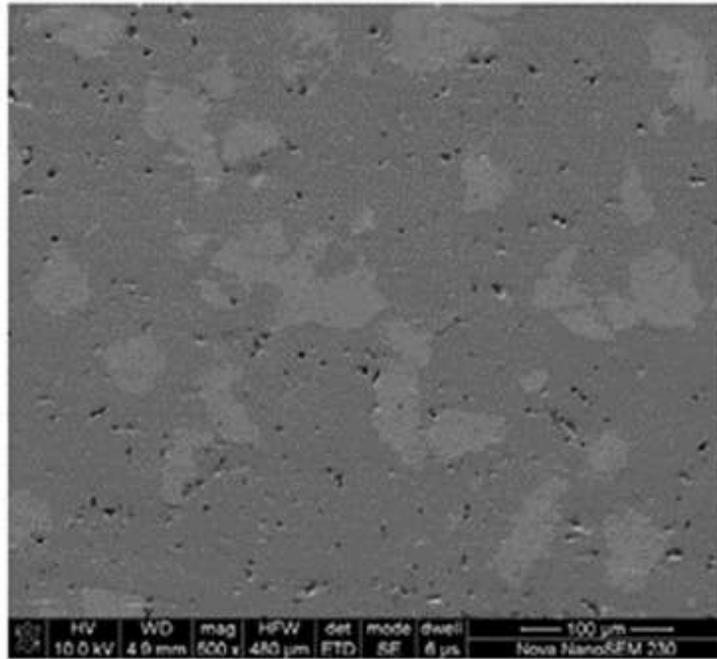


Figura 4.10 – Micrografia de MEV (SE/BSE) da liga $Ti_{50}Ni_{40}Nb_{10}$ sinterizada.

Fonte: Adaptado de Li et al. (2014).

A região de incidência do laser para a amostra $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ foi observada em maior ampliação (figura 4.11), sendo possível notar uma microestrutura composta por três colorações distintas, sendo apresentadas regiões mais claras, regiões de coloração intermediária e, regiões mais escuras, associadas à presença de Ti e/ou fases ricas em Ti dispersas na matriz.

Confrontando com a literatura, estes resultados se assemelham a microestrutura obtida por Zheng et al. (2008) após a sinterização das ligas $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ provenientes da combinação de pó binário de NiTi pré-ligado e pós elementares de Nb, Ni e Ti (figura 4.12), cuja temperatura empregada correspondeu a 1125 °C e com tempo de sinterização de 15 h, resultando em uma matriz homogênea, composta por uma camada intermediária (zona de transição) da composição $(Ti, Nb)_2Ni$. A microestrutura foi formada por interdifusão de estado sólido.

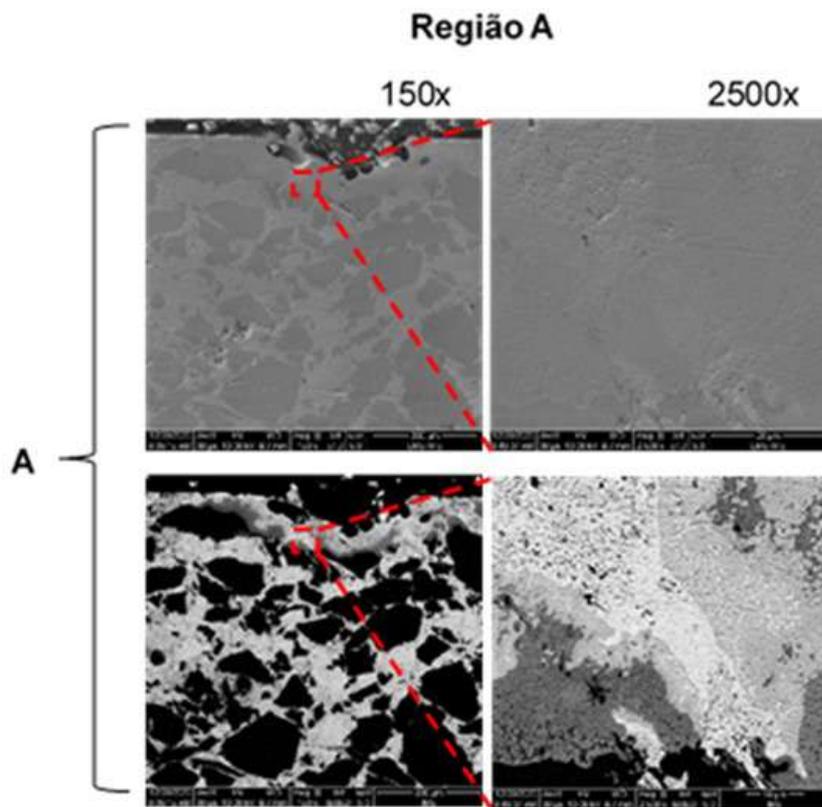


Figura 4.11 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da região A da amostra $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$.

Fonte: Próprio Autor.

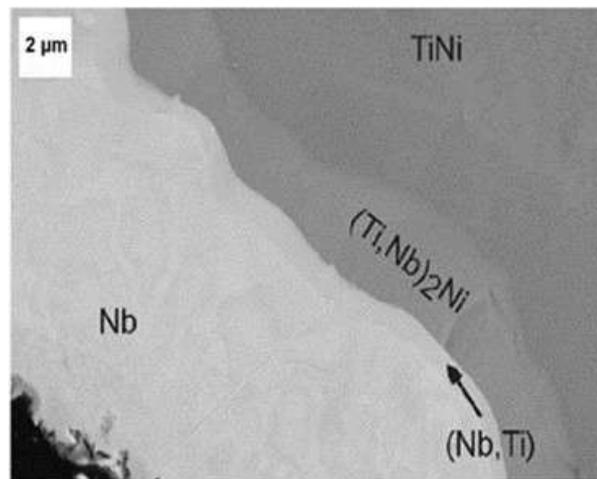


Figura 4.12 – Micrografia de MEV (SE/BSE) da liga $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$ sinterizada.

Fonte: Adaptado de Zheng et al. (2008).

As micrografias referentes a região B1 (figura 4.13) apresentam, em maior aumento, um aspecto microestrutural similar a uma estrutura de morfologia eutética uniformemente distribuída na matriz de coloração cinza claro. Também é possível notar na matriz a presença de precipitações de coloração mais escura, cujas características estão associadas à formação de precipitados ricos em titânio.

Ao se observar as regiões B2 da amostra (figura 4.13), nota-se a presença e o crescimento de ilhas mais escuras compostas por titânio e/ou fases ricas em titânio; regiões de coloração cinza claro, as quais inferem uma zona de transição (com composição intermediária) e; regiões mais claras, ricas em níquel e/ou fases ricas neste elemento. Avaliando a região C (figura 4.13), percebe-se um aspecto microestrutural similar ao analisado na região B1.

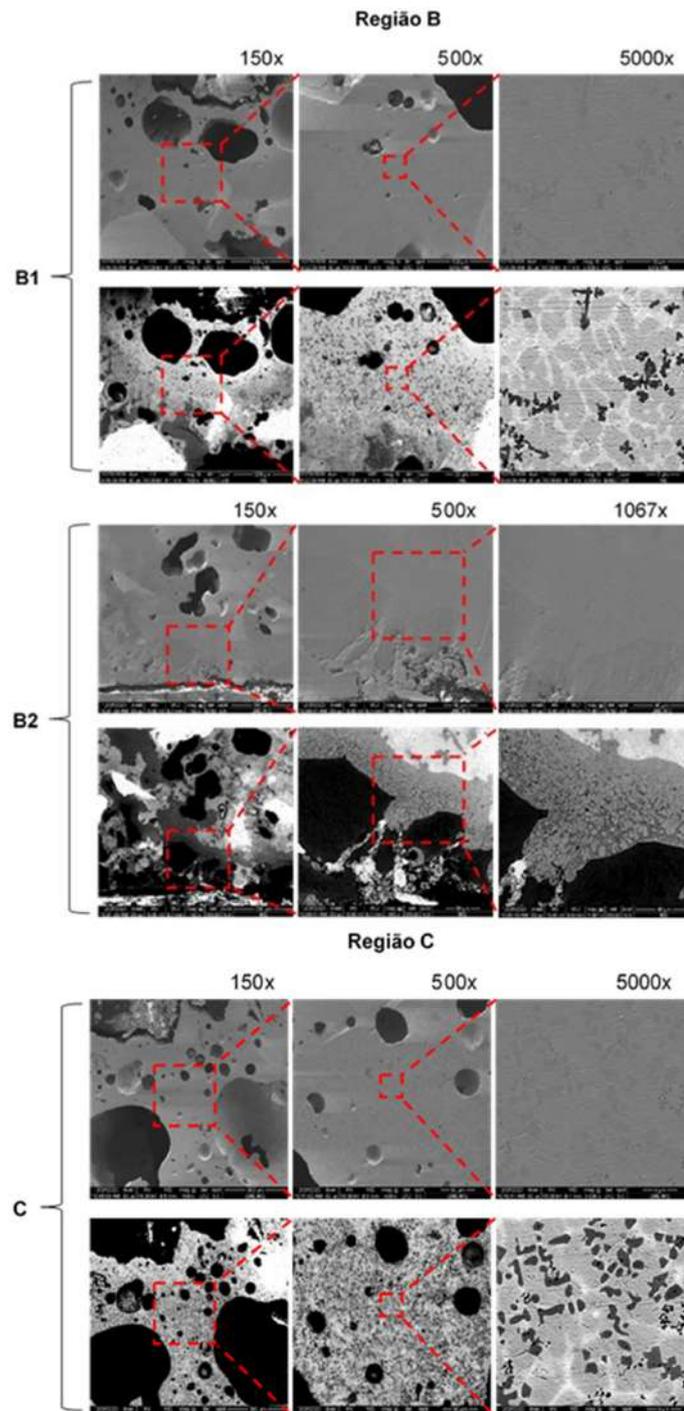


Figura 4.13 – Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B e C da amostra $Ti_{44}Ni_{47}Nb_9$.

Fonte: Próprio Autor.

É possível constatar que estes resultados se assemelham aos apresentados por Cronemberger et al. (2020) e Wang et al. (2016) os quais identificaram uma estrutura eutética após a fusão a arco de ligas ternárias. Cronemberger et al. (2020) averiguaram em ligas de NiTiNb uma matriz NiTi, identificada nas micrografias como uma região cinza escuro, circundada por uma estrutura eutética (β -Nb), revelada como uma região cinza claro nos contornos dos grãos. Também foi observado o aumento da fração volumétrica da estrutura eutética em virtude do aumento do teor de Nb nas ligas, constatando que o Nb não pode ser completamente dissolvido na matriz NiTi, conforme apresentado na figura 4.14. Os resultados obtidos por Wang et al. (2016) indicaram que a liga $Ti_{45}Ni_{45}Nb_{10}$ consistia principalmente da fase TiNi (região escura) e uma estrutura eutética composta por $\{\beta\text{-}(Nb, Ti) + TiNi\}$ (figura 4.15).

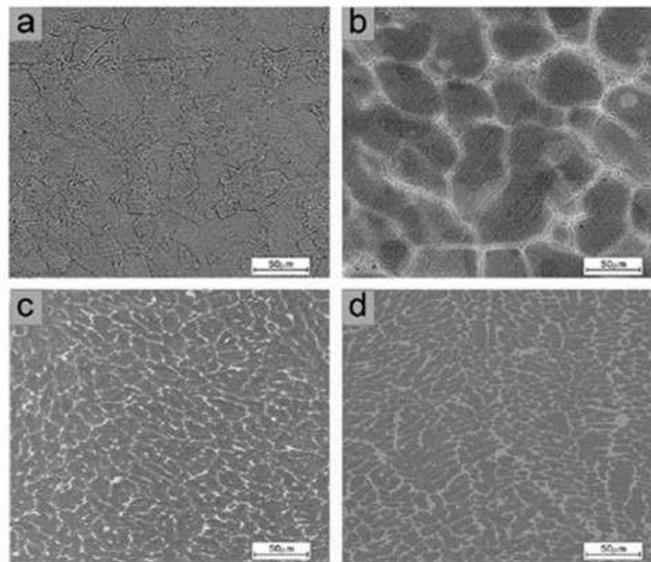


Figura 4.14 – Micrografia de MEV das ligas: (a) $Ni_{50}Ti_{50}$, (b) $Ni_{50}Ti_{47}Nb_3$, (c) $Ni_{49}Ti_{45}Nb_6$ e (d) $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$.

Fonte: Adaptado de Cronemberger et al. (2020).

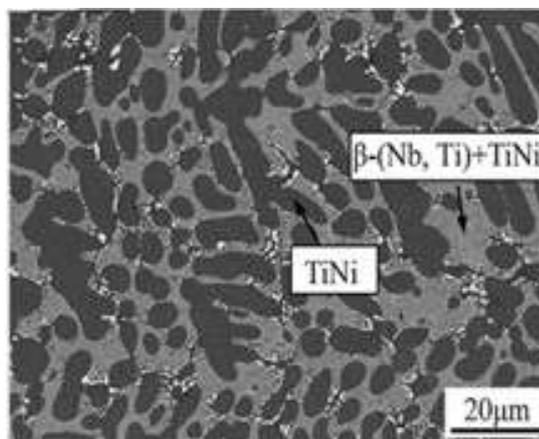


Figura 4.15 – Micrografia de MEV da microestrutura típica de $Ti_{45}Ni_{45}Nb_{10}$.

Fonte: Adaptado de Wang et al. (2016).

4.2.3.2 Composição química elementar associada à microestrutura

As análises de composição química elementar via EDS da microestrutura observada anteriormente com auxílio do MEV evidenciam por meio da análise de pontos (figura 4.16(a)) a falta de homogeneidade composicional na região de início de incidência do laser, devido ao menor aporte térmico a difusão entre os elementos não foi tão efetiva, sendo identificadas composições majoritárias de titânio (regiões de colorações mais escuras) e níquel (regiões de colorações mais claras). Isto é confirmado através do mapeamento da área em estudo, onde também se observa uma distribuição dispersa do nióbio. Entretanto, vale ressaltar que, apesar do uso de um espectrômetro de EDS de alta resolução e maior limite de detecção, mesmo aplicando os modelos de correção para quantificação esta técnica resulta em uma análise química elementar semi-quantitativa.

Na região C (figura 4.16(b)) nota-se por meio da análise de pontos, composições químicas mais homogêneas e, na análise por área, percebe-se pouca divergência da composição almejada para a liga, o que demonstra que o maior aporte térmico favoreceu a difusividade dos átomos e sinterização da liga.

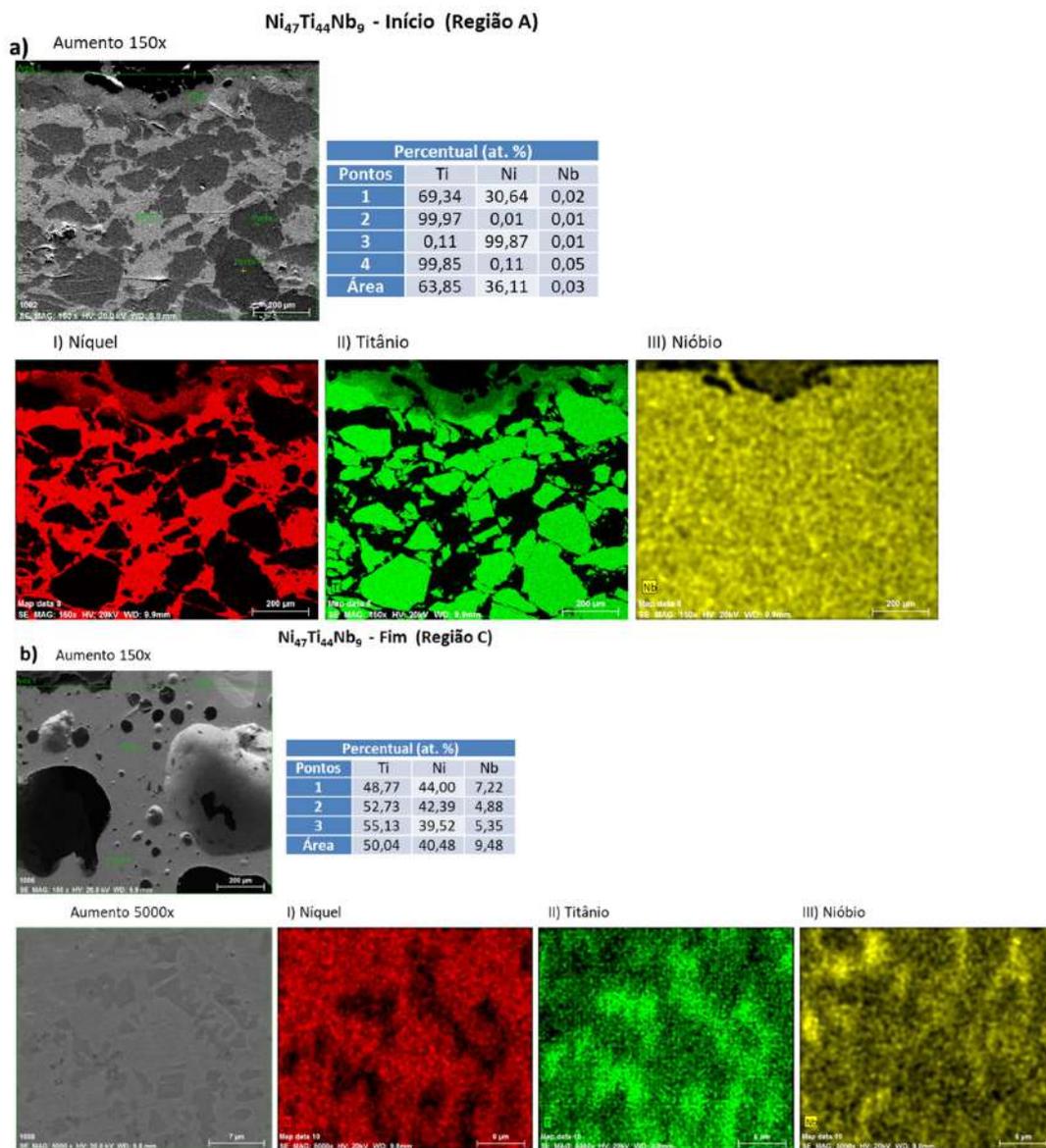


Figura 4.16 – EDS da seção transversal da liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.4 Amostra Ti₅₀Ni₄₅Cu₅

4.2.4.1 Aspecto microestrutural via MEV

A microestrutura da amostra composta por pós elementares de níquel, titânio e cobre após a sinterização, é apresentada na figura 4.17. Nota-se no aumento de 45x uma microestrutura caracterizada pela presença de poros com tamanhos e geometrias variáveis, dispersos de forma heterogênea na matriz, que apresenta coloração homogênea.

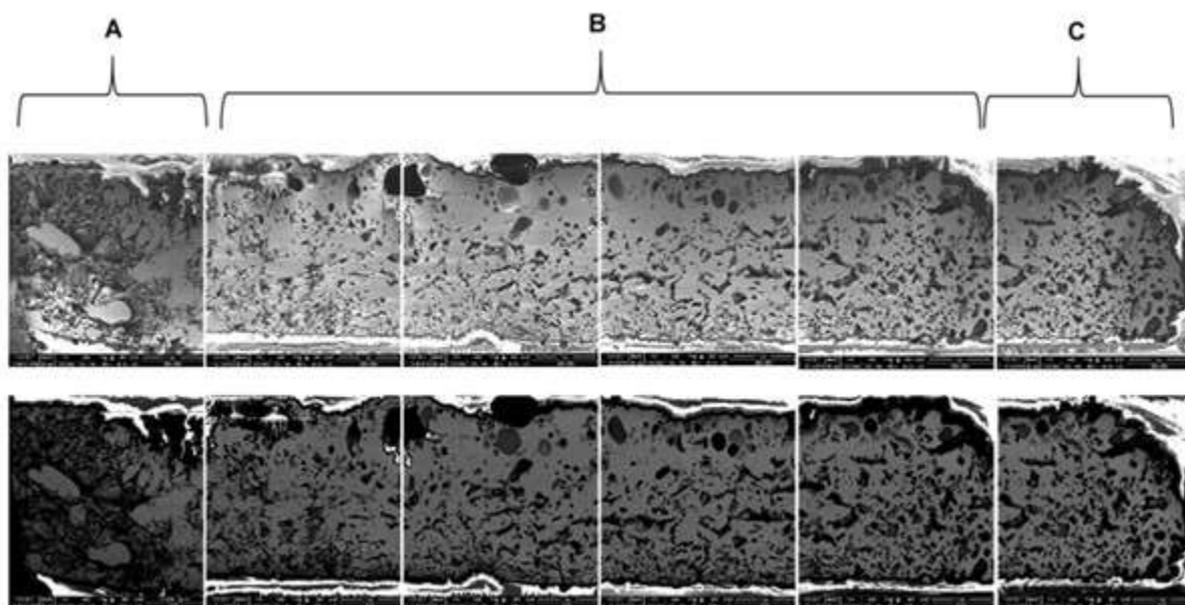


Figura 4.17 – Micrografias de MEV (SE/BSE) da seção transversal da amostra Ti₅₀Ni₄₅Cu₅ sinterizada com aumento de 45x.

Fonte: Próprio Autor.

Ao se avaliar a região de incidência do laser, percebe-se na micrografia em maior aumento, obtida por elétrons retroespalhados (figura 4.18 - região A), regiões de coloração mais escuras distribuídas na matriz, que estão atreladas à presença de precipitados de titânio e/ou fases ricas em titânio, aspecto similar é apresentado na região B1.

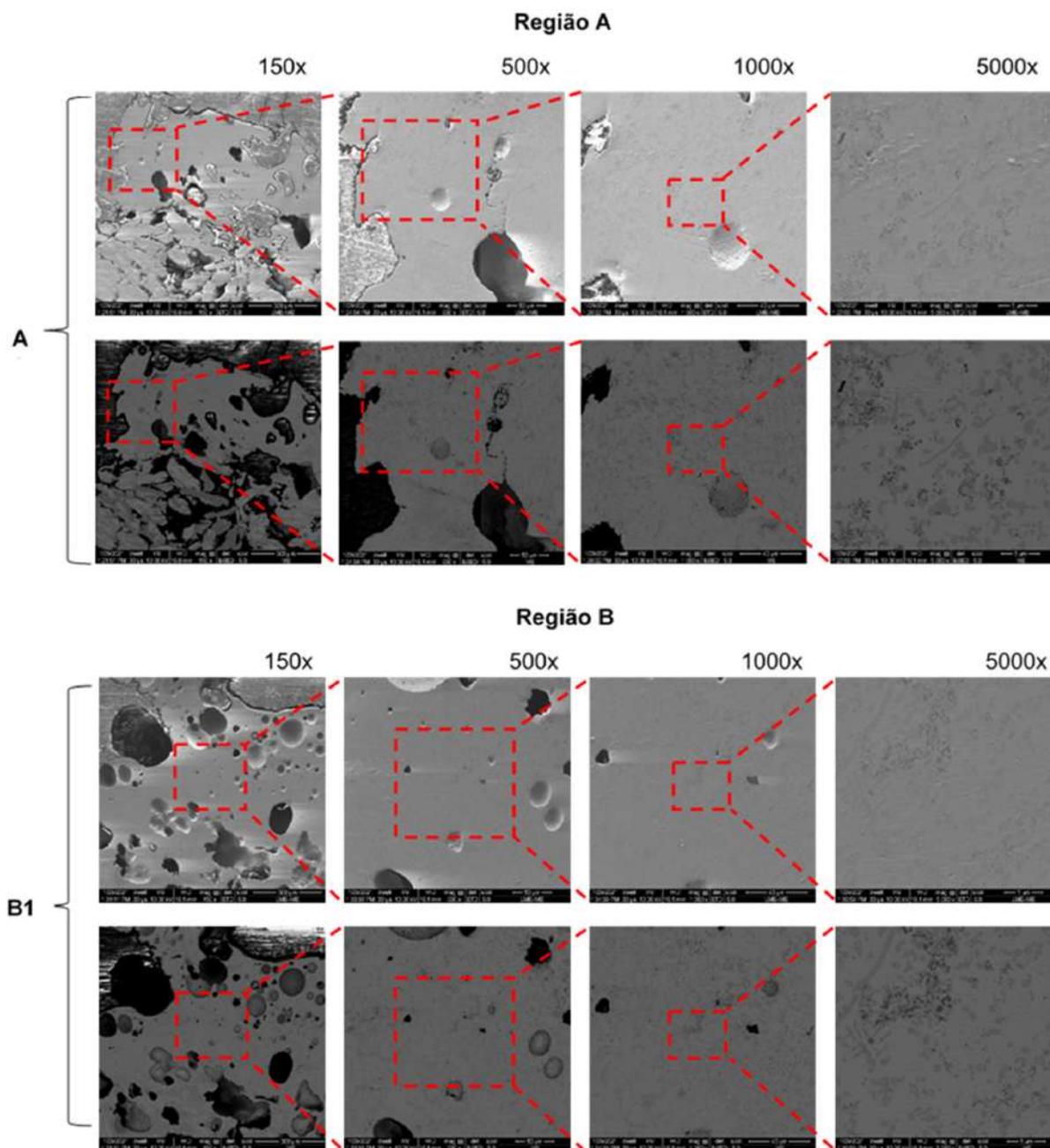


Figura 4.18 – Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões A e B1 da amostra $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$.

Fonte: Próprio Autor.

Na região B2 (figura 4.19), nota-se a presença de três zonas: regiões mais claras provavelmente associadas a presença de níquel e/ou fases ricas neste elemento, regiões mais escuras relacionadas à presença de titânio, conforme supracitado e, regiões de coloração intermediária atribuída a difusividade dos elementos. Na região C observa-se uma matriz homogênea sem a presença de tais zonas.

Ao se comparar o aspecto microestrutural desta amostra com a que foi anteriormente apresentada (contendo nióbio), percebe-se de forma geral, um aspecto microestrutural mais

homogêneo, sem a presença de partículas dispersas ao longo da matriz. Isso provavelmente ocorre devido as características físico-químicas e cristalográficas do cobre, tais como: menor ponto de fusão, maior condutividade térmica e, similaridade cristalográfica com o elemento níquel, fatores que favorecem a difusividade do cobre e resultam na obtenção de uma matriz homogênea.

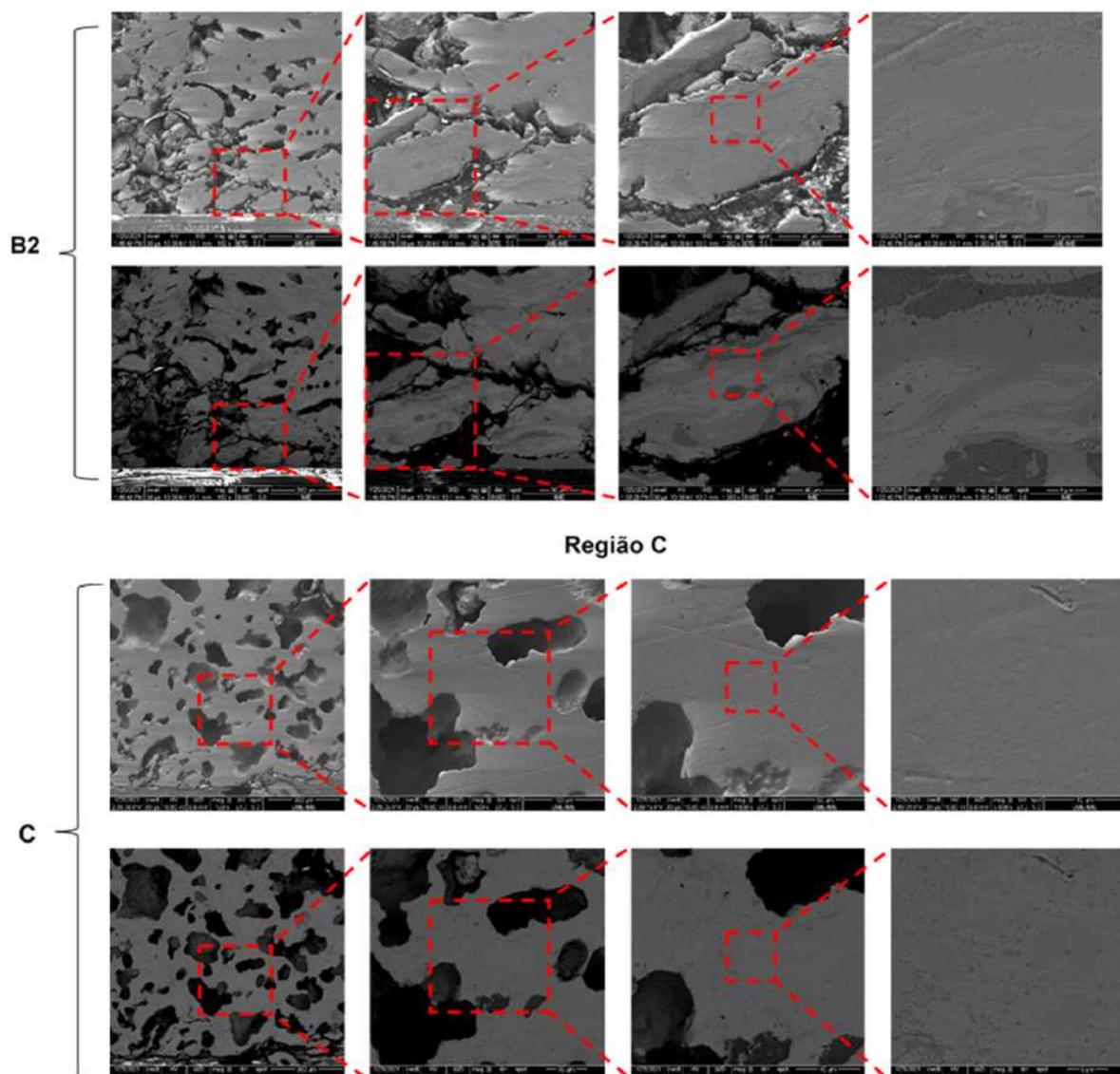


Figura 4.19 – Micrografias de MEV (SE/BSE) das regiões B2 e C da amostra $Ti_{50}Ni_{45}Cu_5$.

Fonte: Próprio Autor.

4.2.5 Composição química elementar associada à microestrutura

Observa-se por meio da análise pontual e de área, na região de incidência do laser (figura 4.20(a)) que a liga já apresenta composições próximas ao que foi mensurado neste estudo. Através mapeamento em área, observa-se aspecto homogêneo apenas na

região superior de incidência do laser. Na região C (figura 4.20(b)) nota-se por meio da análise de pontos e de área, composições químicas ainda mais assertivas, devido ao maior aporte térmico que favoreceu a difusividade dos átomos e sinterização da liga. Por meio do mapeamento em área percebe-se uma matriz homogênea com ausência de partículas não sinterizadas. Quando comparada as demais ligas, percebe-se que mesmo no início da incidência do laser já é possível se obter relativa homogeneidade composicional, provavelmente devido as características físico-químicas e morfológicas do cobre que facilitam a ocorrência da sinterização.

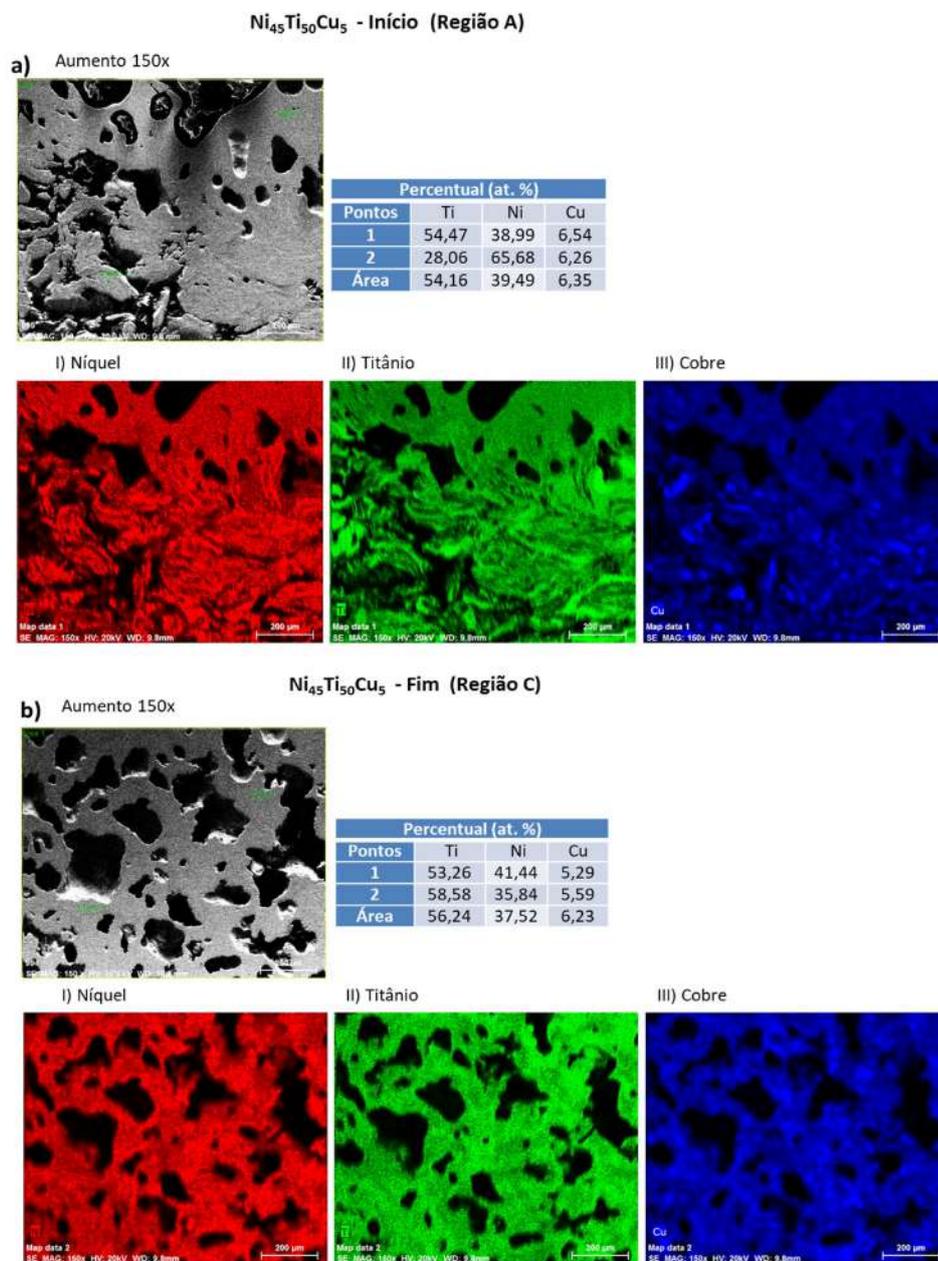


Figura 4.20 – EDS da seção transversal da liga Ni₄₅Ti₅₀Cu₅ via sinterização reativa a) em pontos e, b) em mapa composicional da amostra referente as regiões A e C.

Fonte: Próprio Autor.

4.3 Fusão Seletiva a Laser

4.3.1 Rugosidade do Substrato

As morfologias observadas na figura 4.21 são características da superfície dos substratos de chapas de titânio grau 2 submetidos a texturização a laser, conforme parâmetros descritos na seção de Materiais e Métodos, e que foram utilizados posteriormente como base para depósito da camada de mistura de pós de elementares a ser submetida a fusão seletiva a laser. As superfícies analisadas apresentaram morfologia topográfica com padrão de formação de picos e vales de geometrias uniformes e estrutura superficial relativamente homogênea.

Foi analisada a rugosidade média (Ra) da superfície dos substratos, esta rugosidade é a média aritmética dos valores absolutos das regiões de pico e vale em relação a linha média. Foram obtidos valores de rugosidade média, Ra, para o substrato da amostra de $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ de $4,785 \mu\text{m}$. Para o substrato da amostra de $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ foi medido o valor de rugosidade equivalente a $4,782 \mu\text{m}$ e para o substrato da amostra $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ o valor obtido foi $4,646 \mu\text{m}$. Não foram observadas alterações significativas na rugosidade superficial entre as chapas texturizadas utilizadas neste trabalho.

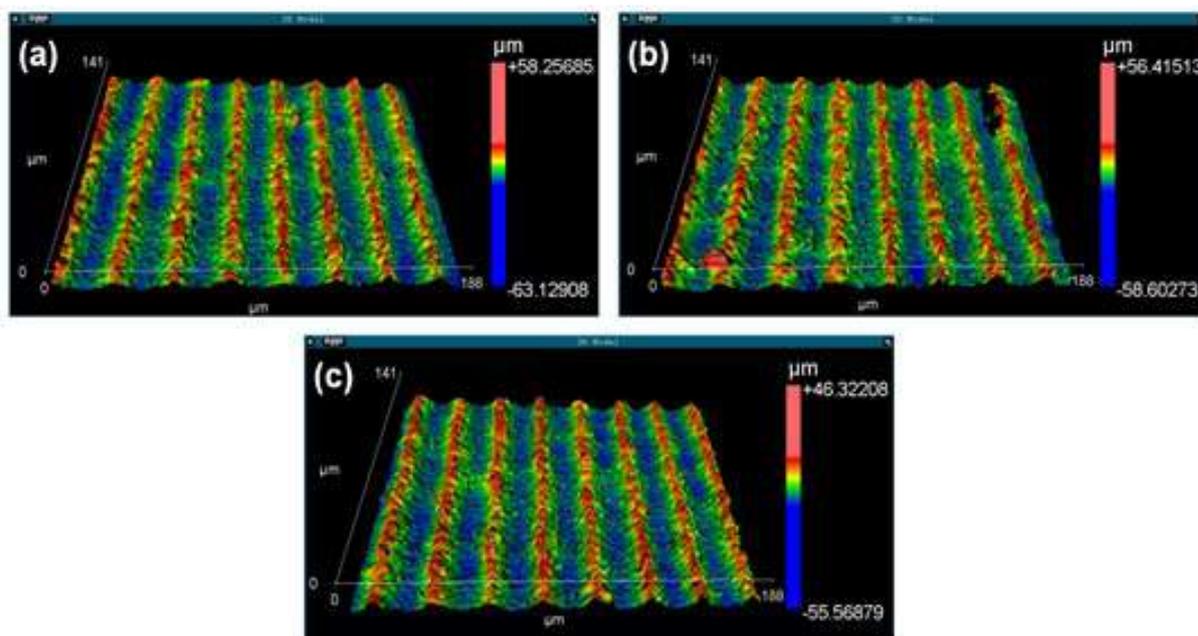


Figura 4.21 – Aspecto topográfico dos substratos de titânio texturizadas utilizadas na fusão seletiva da mistura de pós para produção das amostras ligas: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, (b) $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ e (c) $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$.

Fonte: Próprio Autor.

As rugosidades médias dos substratos empregados apresentaram valores condizentes com os encontrados por Lima (2021) que trabalhou com o mesmo tipo de substrato. Aladesanmi et al. (2021) obtiveram rugosidade média de $5,14 \mu\text{m}$ para o substrato de aço

empregado na execução de compósitos de matriz metálica fabricados a laser. No entanto, estes valores de rugosidade são:

- muito menores que a faixa granulométrica apresentada para o pó de Ti que se faz presente em fração considerável nas três misturas de pós, como também o pó de Nb presente na mistura de pós para a liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$;
- por outro lado, na mesma faixa de valores da distribuição granulometria apresentada para o pó de Ni que também faz presente em fração considerável nas três misturas de pós, como também o pó de Cu presente na mistura para a liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$.

4.3.2 Fusão da Primeira Camada do Leito de Pó

4.3.2.1 Avaliação da velocidade de varredura do laser

Com base nos parâmetros adotados na sinterização reativa referente ao processamento a laser em pastilhas pré-prensadas das misturas de pós das ligas objetos de estudo, buscou-se avaliar o efeito da:

- Ação do laser sob uma camada com espessura definida de um leito de pó sobre um substrato titânio;
- Velocidade de varredura mantendo-se os demais parâmetros de processo constante.

Nesta primeira estratégia de deposição para fusão da primeira camada do leito de pó, para as três misturas de pós, foram feitas 5 trilhas paralelas e com sobreposição parcial, empregando 80 W de potência e velocidades de varredura de 5 e 10 mm/s. Notou-se a partir de análises com 45x de aumento no MEV com auxílio dos detectores de elétrons retroespalhados (BSE) (figura 4.22), que não houve fusão significativa de toda a área da camada de pó irradiada pelo laser, como também, uma insignificante fusão da interface camada de pó e substrato, mesmo com aumento da velocidade de varredura de 5 para 10 mm/s, provavelmente isso ocorreu devido à baixa potência empregada que resultou em baixa densidade de energia. Dentre as três composições analisadas, percebe-se que a liga contendo cobre apresentou depósitos mais expressivos quando comparada as demais ligas, provavelmente devido a menor temperatura de fusão da liga devido a adição deste elemento, quando comparada com as outras 2 ligas em estudo, conforme observado no diagrama de fase (figura 2.5).

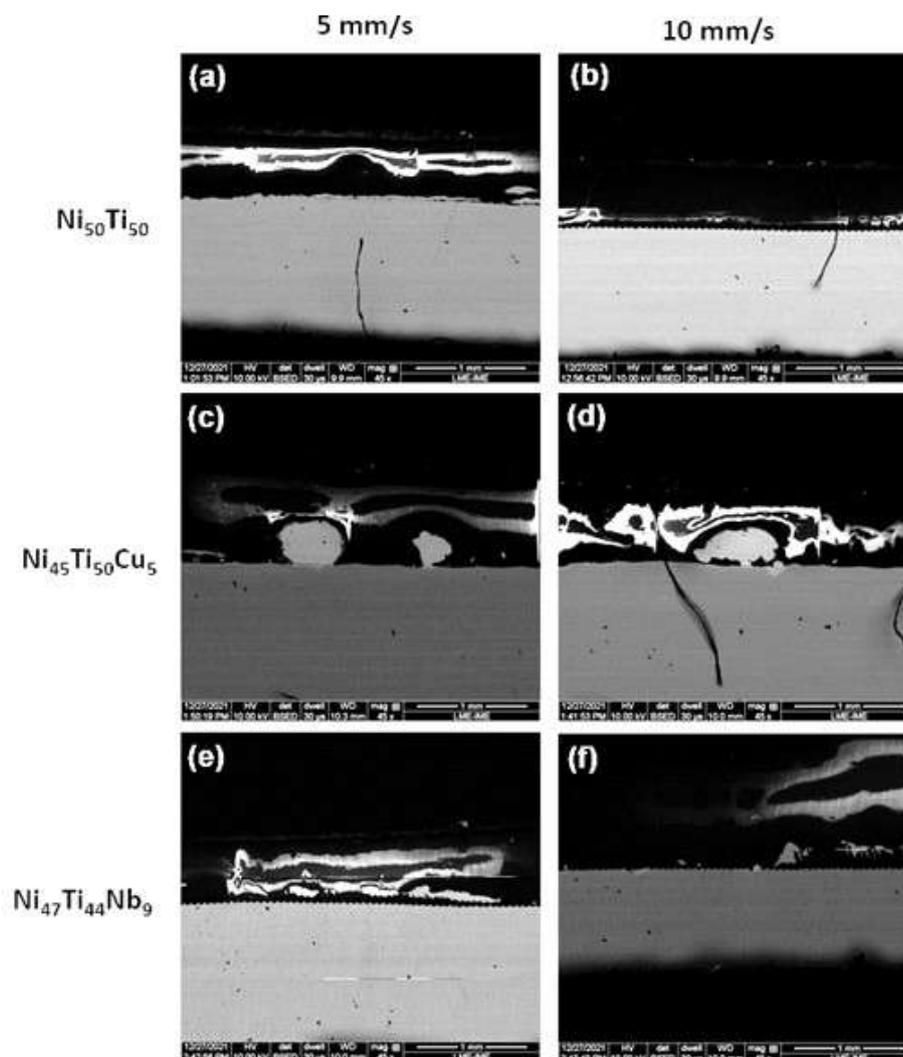


Figura 4.22 – MEV via BSE em aumento de 45x, da seção transversal do depósito de 5 trilhas paralelas e parcialmente sobrepostas das amostras produzidas via FSL com parâmetro de potência de 80 W e velocidades de varreduras de 5 e 10 mm/s.

Fonte: Próprio Autor.

4.3.2.2 Avaliação a potência do laser

Com base nos resultados observados anteriormente e as evidências que os depósitos resultantes da fusão seletiva a laser com a potência de 80 W nas velocidades avaliadas apresentaram pouca aderência ao substrato de titânio, elemento presente nas 3 misturas de pós, buscou-se avaliar o efeito do incremento da potência do laser (80 a 300 W) para formação desta primeira camada fundida com uso da velocidade de varredura de 10 mm/s.

Nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25 estão apresentadas as micrografias obtidas via microscopia óptica com aumento de 50x da seção transversal com destaque à trilha/substrato com depósitos da mistura de pós elementares referentes a cada composição e resultantes dos parâmetros de velocidade de varredura de 10 mm/s e potência do laser pulsado a Yb:fibra variando de 80 W a 300 W.

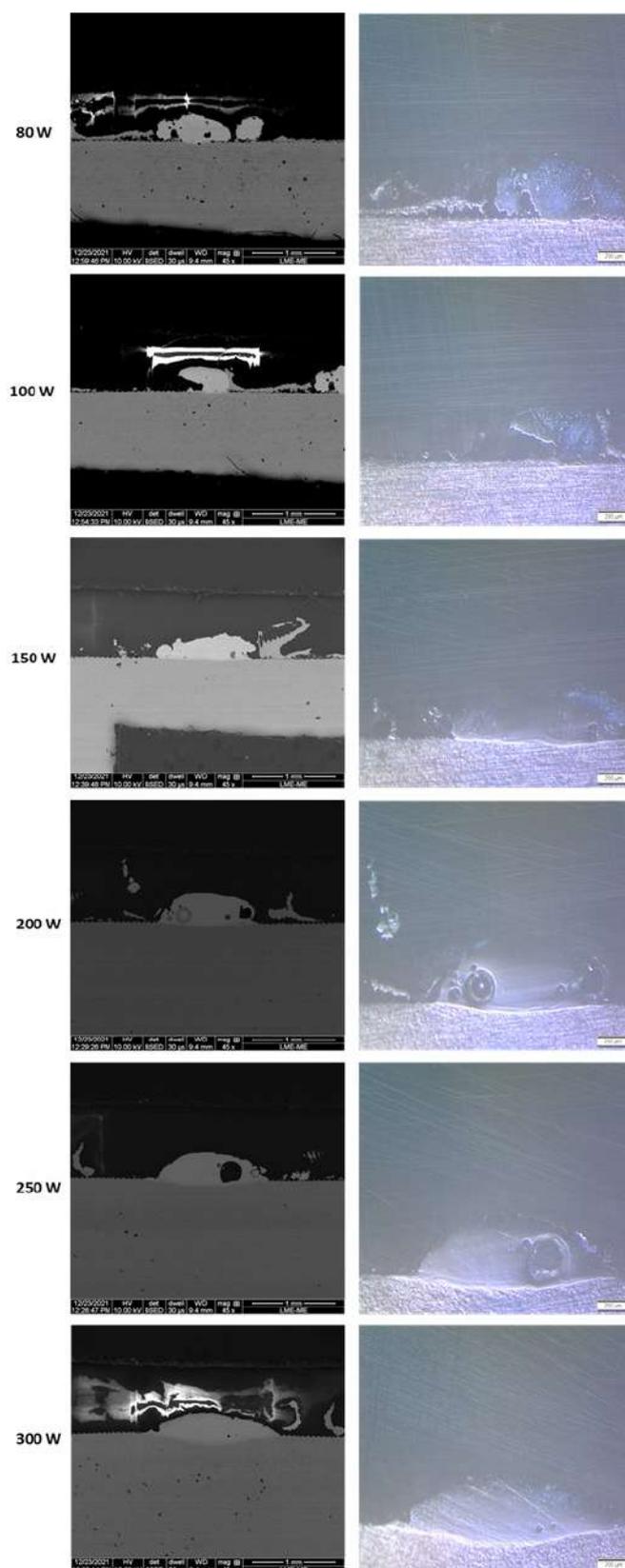


Figura 4.23 – MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $Ni_{50}Ti_{50}$ a partir da mistura dos pós elementares.

Fonte: Próprio Autor.

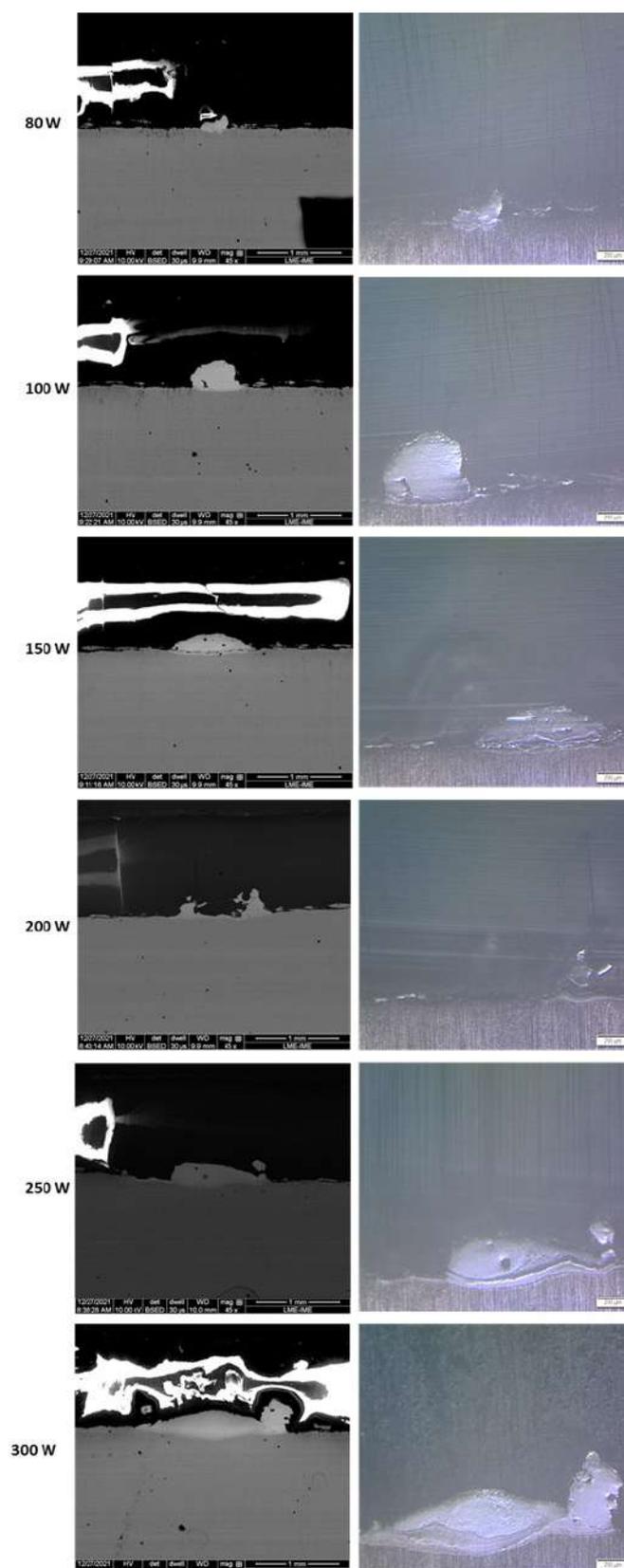


Figura 4.24 – MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ a partir da mistura dos pós elementares.

Fonte: Próprio Autor.

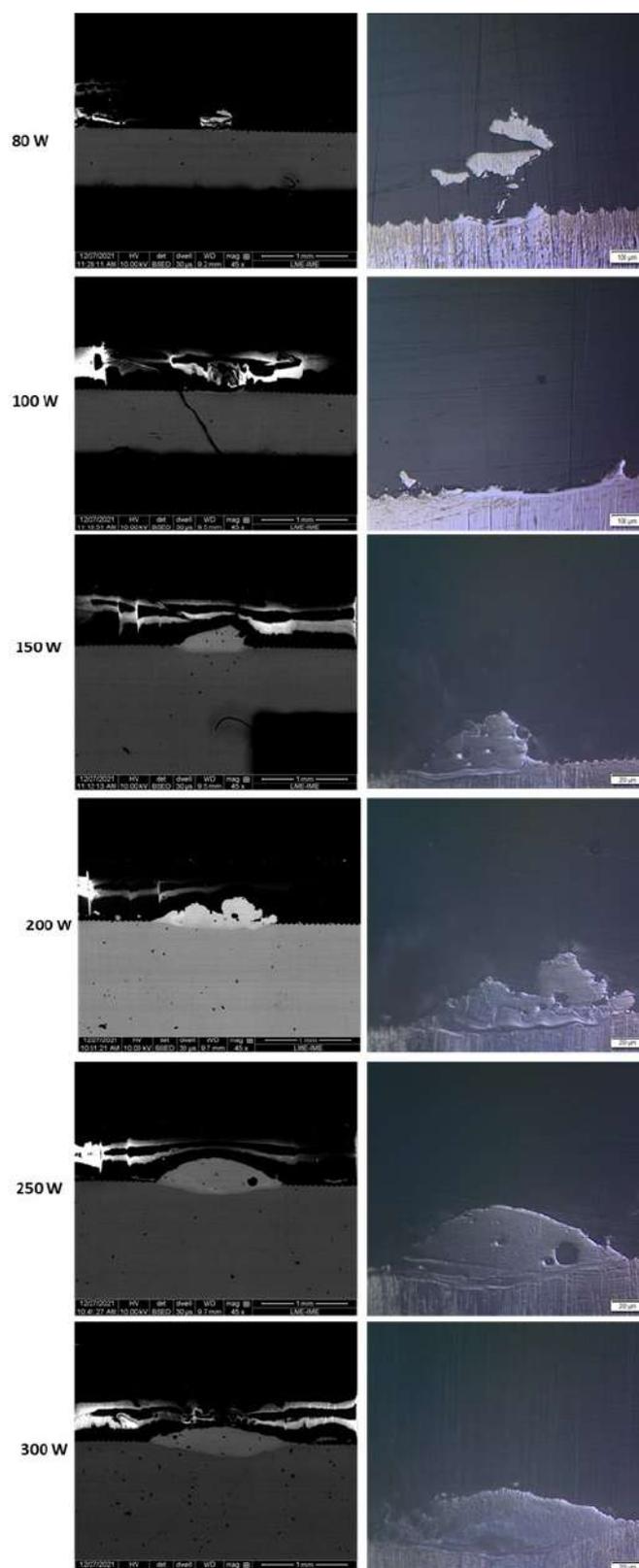


Figura 4.25 – MO com aumento de 50x e MEV com aumento de 45x para uma única trilha depositada com distintas potências por FSL objetivando a liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ a partir da mistura dos pós elementares.

Fonte: Próprio Autor.

Observam-se pelas micrografias obtidas que:

- Os depósitos apresentam aspecto com coloração clara e ausência de riscos, artefatos da preparação metalográfica, diferentemente da região inferior, referente ao substrato de titânio (coloração cinza e com riscos), em função dos distintos valores de resistência ao processo de desgaste por cisalhamento das superfícies quando submetidas as etapas de lixamento e polimento mecânico na preparação metalográfica adotada;
- Verificam-se poros arredondados nas regiões de depósitos, cuja morfologia infere a materiais metálicos fundidos;
- O incremento da molhabilidade do líquido fundido e formado pela mistura de pós sobre a substrato se intensifica com aumento da potência do laser irradiado sobre a mistura, devido ao incremento da densidade de energia;
- Na perspectiva de produção de peças tridimensionais via manufatura aditiva, com geometrias somente ancoradas no substrato durante o processo de construção, ou seja, que necessitam do uso de pilares de apoio e devem ser facilmente removíveis, seria mais adequado o uso de baixas potências, de modo que não haja forte aderência e interação química entre o substrato e a mistura, visando a facilidade de remoção da peça;
- Para a produção das peças propriamente ditas, através da adição camada por camada, se faz fundamental uma boa aderência e interação, sendo mais propício o emprego de potências mais altas.

Como a velocidade de varredura e espessura da camada para obtenção das trilhas individuais se mantiveram constantes, a densidade de energia foi influenciada diretamente pelos valores de potências empregados. Através das micrografias obtidas e apresentadas nas figuras 4.23, 4.24 e 4.25, foram feitas as medições de largura dos depósitos formados. Sabe-se que nas imagens obtidas neste tipo de análise, no modo de reflexão em campo claro em microscopia óptica, superfícies isentas de irregularidades resultam em uma reflexão especular dos feixes de luz que incidem sobre a mesma, ao contrário de regiões/superfícies com irregularidade que resultam em uma reflexão difusa, esse mecanismo pode interferir na obtenção das medidas das larguras de cada depósito através das micrografias e induzir ao erro. Deste modo, o emprego da técnica foi válido até certo ponto, pois para algumas regiões tornou-se necessária uma análise complementar com MEV, utilizando aumento de 45x, a fim de contribuir com a assertividade dos dados obtidos. Desta forma, os resultados expressos na tabela 4.2 são frutos das medições realizadas nas micrografias via MO, como também por vezes corrigidas, com as medidas via MEV.

Tabela 4.2 – Medições dos depósitos formados para as diferentes ligas estudadas.

P (W)	Largura dos depósitos (μm)		
	NiTi	NiTiCu	NiTiNb
80	987,23	1149,59	302,01
100	516,34	727,42	584,54
150	1139,84	1159,33	987,22
200	1253,50	1389,90	1448,35
250	1523,04	1682,16	1506,81
300	1698,40	1847,79	1883,50
Média	1186,39	1326,03	1118,73

Fonte: Próprio Autor.

Ao se avaliar os valores de largura obtidos para as ligas, percebe-se que, para as potências de 80, 100, 150 e 250 W as trilhas individuais da liga contendo cobre apresentaram maiores larguras, exceto nas potências de 200 e 300 W onde os maiores valores de largura foram das trilhas individuais da liga que continha nióbio.

Ao se comparar os valores de largura dos depósitos da liga binária com os obtidos por Lima (2021) contidos em anexo, nota-se que para as potências de 100, 200, 250 e 300 W as larguras obtidas na presente dissertação para a liga binária, apresentou valores inferiores, exceto para a potência de 150 W. É provável que isso tenha ocorrido devido a divergência do método de deposição do pó possivelmente houve perda de titânio e a liga desenvolvida por Lima (2021) ficou enriquecida em níquel (devido ao uso de uma peneira de malha inferior a granulometria das partículas do pó de Ti), apresentando menor temperatura de fusão e, conseqüentemente, maior largura de depósito fundido.

Haberland et al. (2014) relatam resultados semelhantes em seu estudo de fabricação de NiTi via manufatura aditiva, em que com o aumento da potência do laser (77 W e velocidade de 0,09 m/s) houve a expansão lateral das trilhas, e o emprego de menores potências (36 W e velocidade de 0,09 m/s) resultou em uma morfologia de trilha irregular, com faixas muito estreitas e parcialmente interrompidas.

4.3.2.2.1 Composição química elementar associada à microestrutura - FSL

Os resultados de EDS das trilhas individuais das amostras produzidas via FSL estão mostrados nas figuras 4.26, 4.27 e 4.28. Duas potências de laser foram utilizadas neste estudo (100 W e 300 W) a fim de verificar a ocorrência da fusão conjunta do substrato com a região de formação do depósito fundido da trilha, através da diluição do Ti do substrato na composição da liga associada a mistura de pós correspondentes. Contudo, devido a trilha formada no depósito de 100 W não apresentar uma linha contínua de fusão na amostra da seção transversal da liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ não havia depósito suficiente para este tipo de análise, utilizou-se neste caso, a potência de 150 W em substituição a de 100

W. Estes valores de potências foram selecionados, pois ao se observar cada uma das trilhas de topo (figura 3.8) nota-se que somente a partir da potência de 200 W se tem uma linha de fusão contínua ao longo do comprimento das trilhas, ou seja, abaixo da potência de 150 W (inclusive) a fusão não foi a nível contínuo ao longo do comprimento da trilha.

Ao analisar as figuras 4.26, 4.27 e 4.28 percebe-se para todas as trilhas das amostras analisadas para as misturas de pós das ligas estudadas, que entre o segundo e o antepenúltimo ponto das medidas de EDS, o aumento da potência do laser levou a uma maior poça de fusão formada em função do incremento da densidade de energia, o que resultou em maior homogeneidade composicional na liga formada a partir da mistura de pós. Maiores potências e, conseqüentemente, maiores aportes de calor podem ser considerados como os responsáveis pela maior homogeneidade da distribuição dos elementos químicos nas ligas em questão. Verificou-se que quanto maior a proximidade com o substrato, maior a concentração de titânio, devido fusão conjunta da camada superficial do substrato e diluição desta com a massa fundida das misturas de pós do leito sob ação do laser.

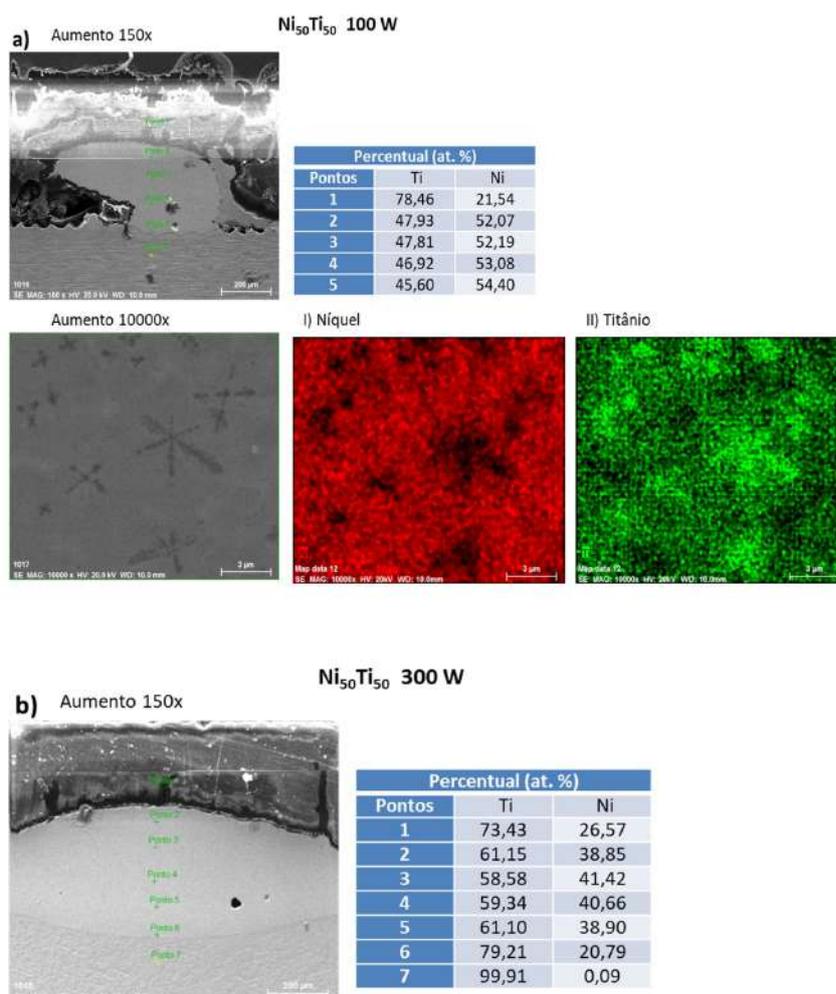


Figura 4.26 – EDS da seção transversal da liga binária via FSL com parâmetros de potências de 100 W (a) e 300 W (b).

Fonte: Próprio Autor.

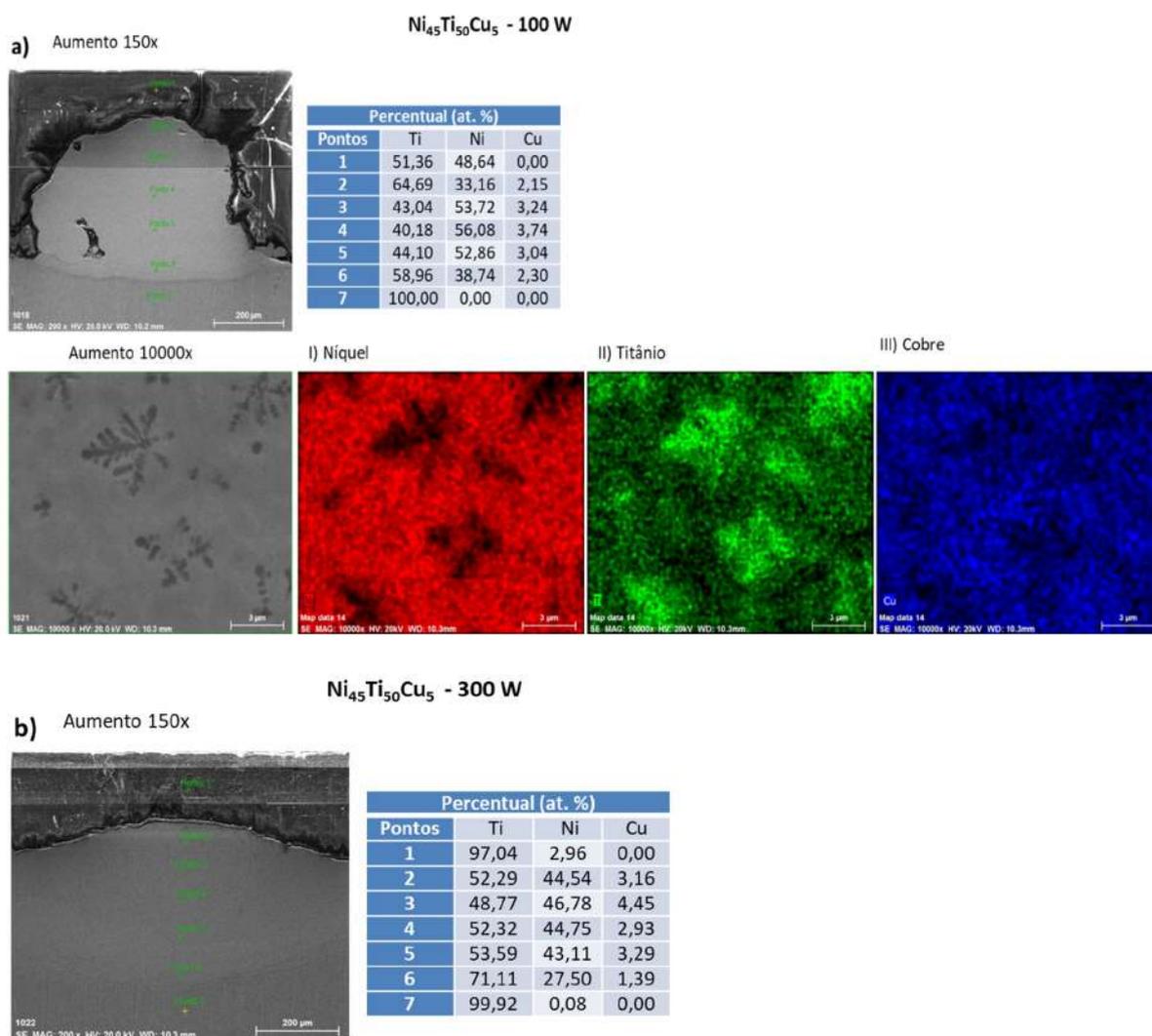


Figura 4.27 – EDS da seção transversal da liga Ni₄₅Ti₅₀Cu₅ via FSL com parâmetros de potências 100 W (a) e 300 W (b).

Fonte: Próprio Autor.

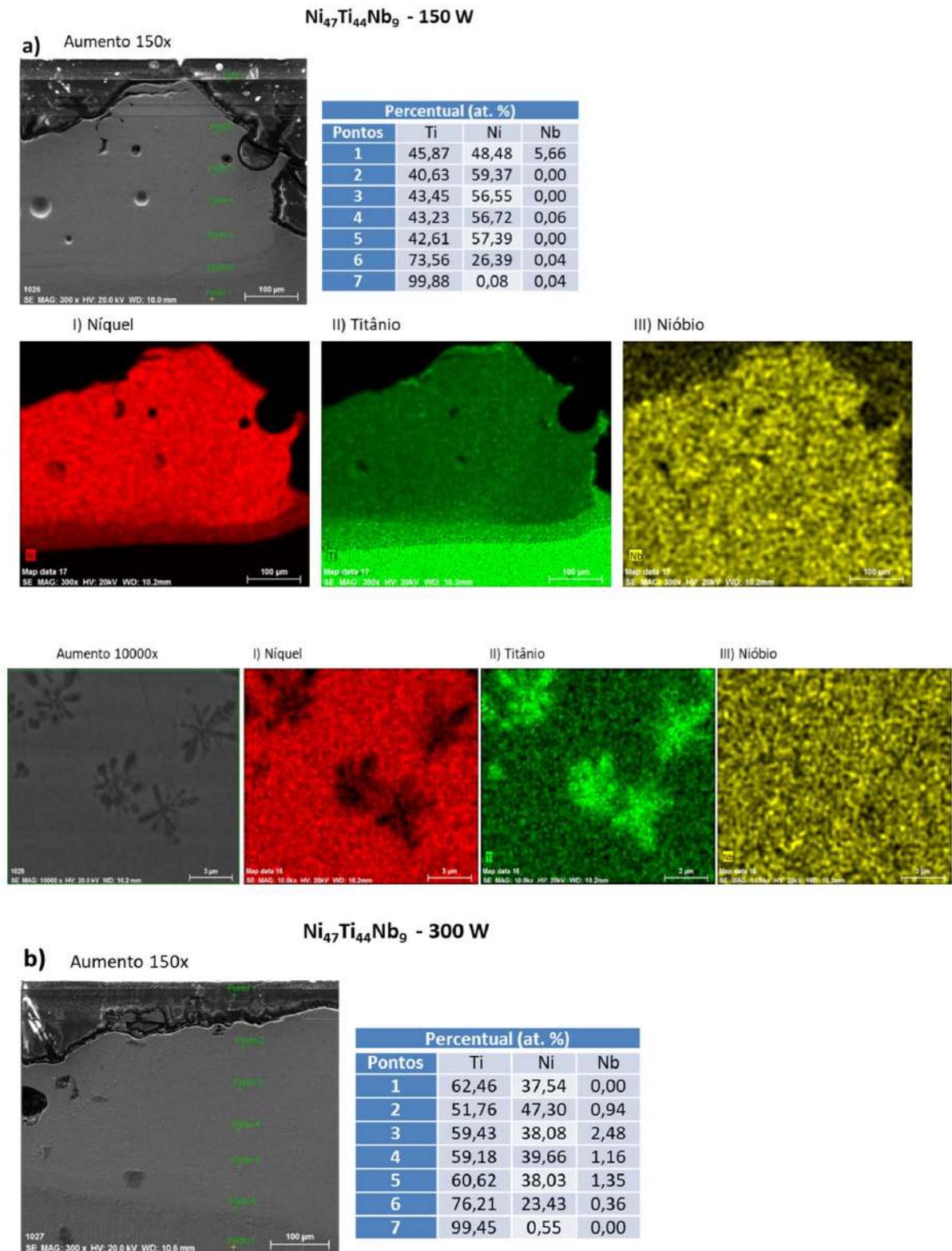


Figura 4.28 – EDS da seção transversal da liga Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ via FSL com parâmetros de potências de 150 W (a) e 300 W (b).

Fonte: Próprio Autor.

4.3.3 Avaliação quanto a sobreposição de trilhas

Nesta última estratégia de deposição, foi empregado 10 mm/s de velocidade de varredura e potências com evidências de fusão contínua ao longo da extensão individual das trilhas (de 200 e 300 W), porém em depósitos de 1 camada em uma área formada por 5 trilhas parcialmente sobrepostas. De modo a compreender os aspectos microestruturais de cada mistura de pós elementares das ligas em estudo em função da ação do laser nesta configuração, observou-se a topografia, seção transversal e ampliação desta última, para cada composição em estudo por meio do auxílio dos detectores de elétrons retroespalhados e secundários com 45x e 300x de aumento no MEV.

Para a potência de 200 W (figura 4.29), a liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ apresentou uma superfície com aspecto granular nas bordas que circundam o conjunto de 5 trilhas que resultaram em uma área de uma monocamada fundida do leito de pó, provavelmente por serem regiões de início e fim de atuação do laser sobre o leito de pó, não houve aporte térmico suficiente para a densificação efetiva dessas áreas. Ao se avaliar a seção transversal, percebe-se a formação de uma camada contínua e aparentemente com aderência entre a camada formada e o substrato, provavelmente em função da camada de liga formada pela diluição da fusão do substrato e mistura de pós. Em maior aumento se observa uma graduação de tons de cinza na área da seção transversal referente ao depósito fundido da mistura de pó diluído parcialmente no substrato, onde as áreas mais escuras são provavelmente formadas por fase ricas em titânio e áreas mais claras mais ricas em níquel.

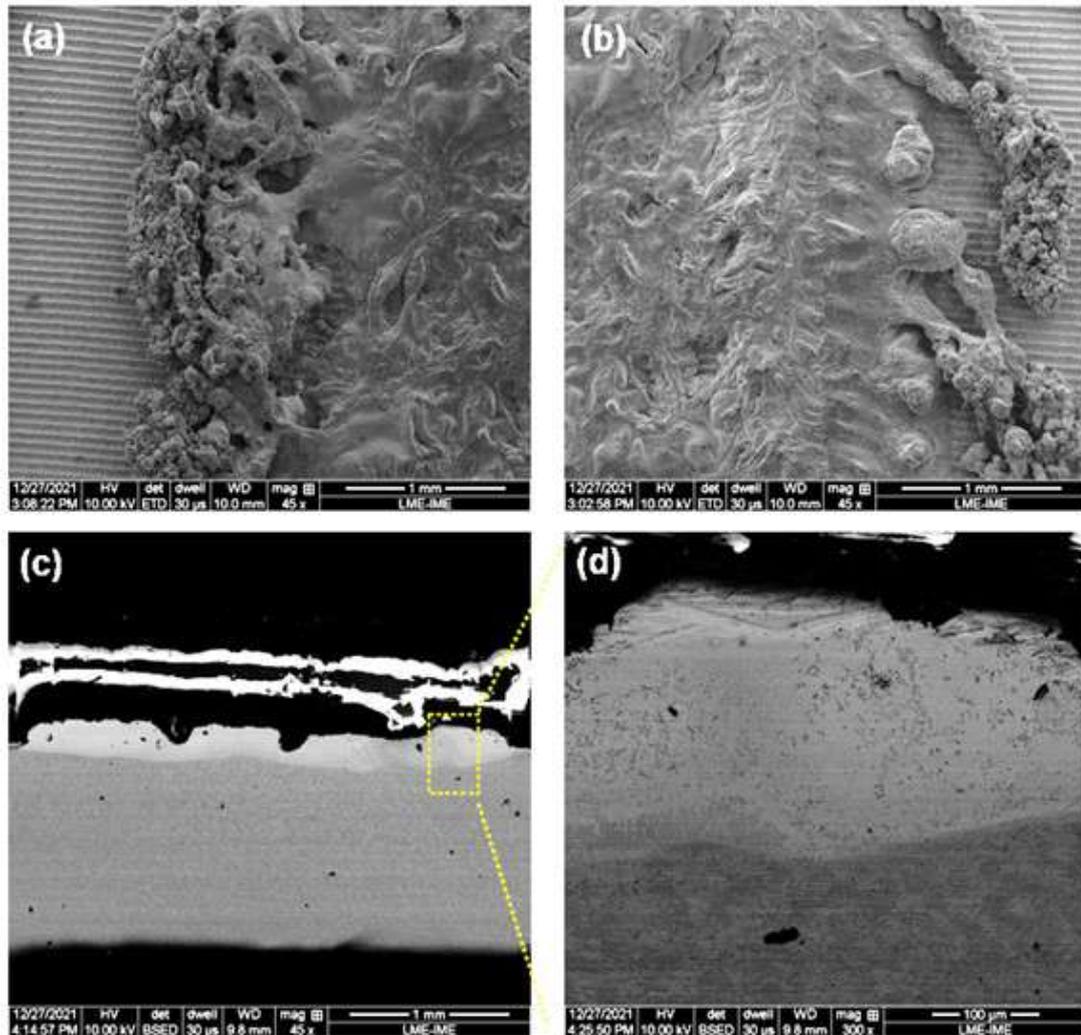


Figura 4.29 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga binária produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Com o aumento da potência para 300 W (figura 4.30), observa-se maior densificação na região central da superfície, todavia, o aspecto sinterizado permanece nas laterais das trilhas. Na seção transversal nota-se a formação de uma camada contínua, com aparente aderência com o substrato, sem a presença de depressões significativas e com menor quantidade de poros. O que reforça que já na potência de 200 W teve-se uma diluição pela fusão do substrato e mistura de pós, conforme evidenciada pelas análises de EDS em ponto na seção transversal da trilha de individual produzida com a potência de 300 W. Na micrografia em maior aumento nota-se a baixa diferença de tonalidade de cinza em regiões mais distantes da interface com o substrato, indicando uma boa homogeneidade composicional da liga formada e reforçando as evidências de aspecto material fundido.

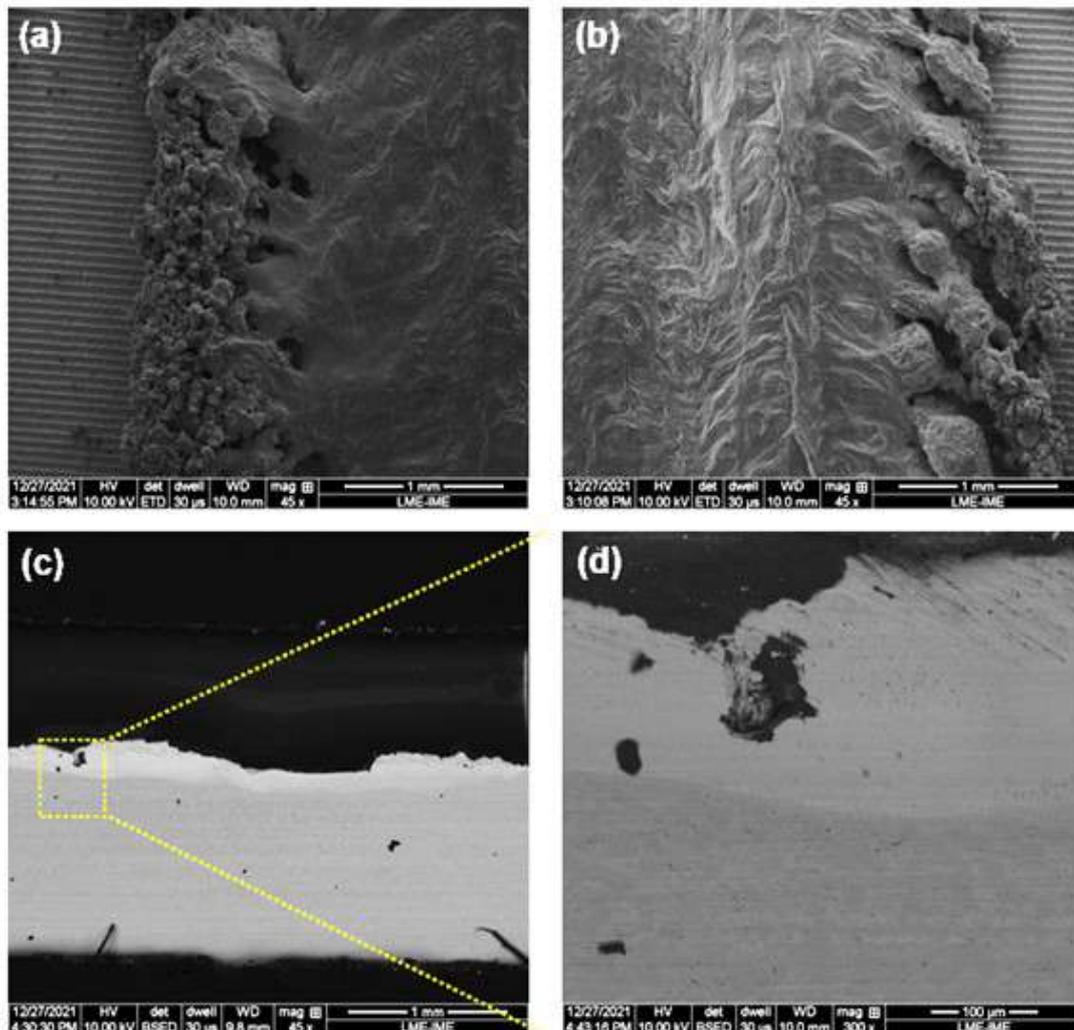


Figura 4.30 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga binária produzida via FSL com parâmetro de potência de 300 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Para a liga contendo Nb proveniente do emprego da potência de 200 W (Figura 4.31), observa-se um aspecto de superfície granular que se acentua nas bordas. Na região transversal percebe-se a formação de uma camada aparentemente contínua com gradiente de tonalidade referente a diferença composicional das fases formadas que, quando analisada em maior aumento, evidencia a presença de regiões mais escuras provavelmente ricas em titânio, devido a refusão causada pela deposição da trilha posterior e confere maior aderência com o substrato (feito de titânio).

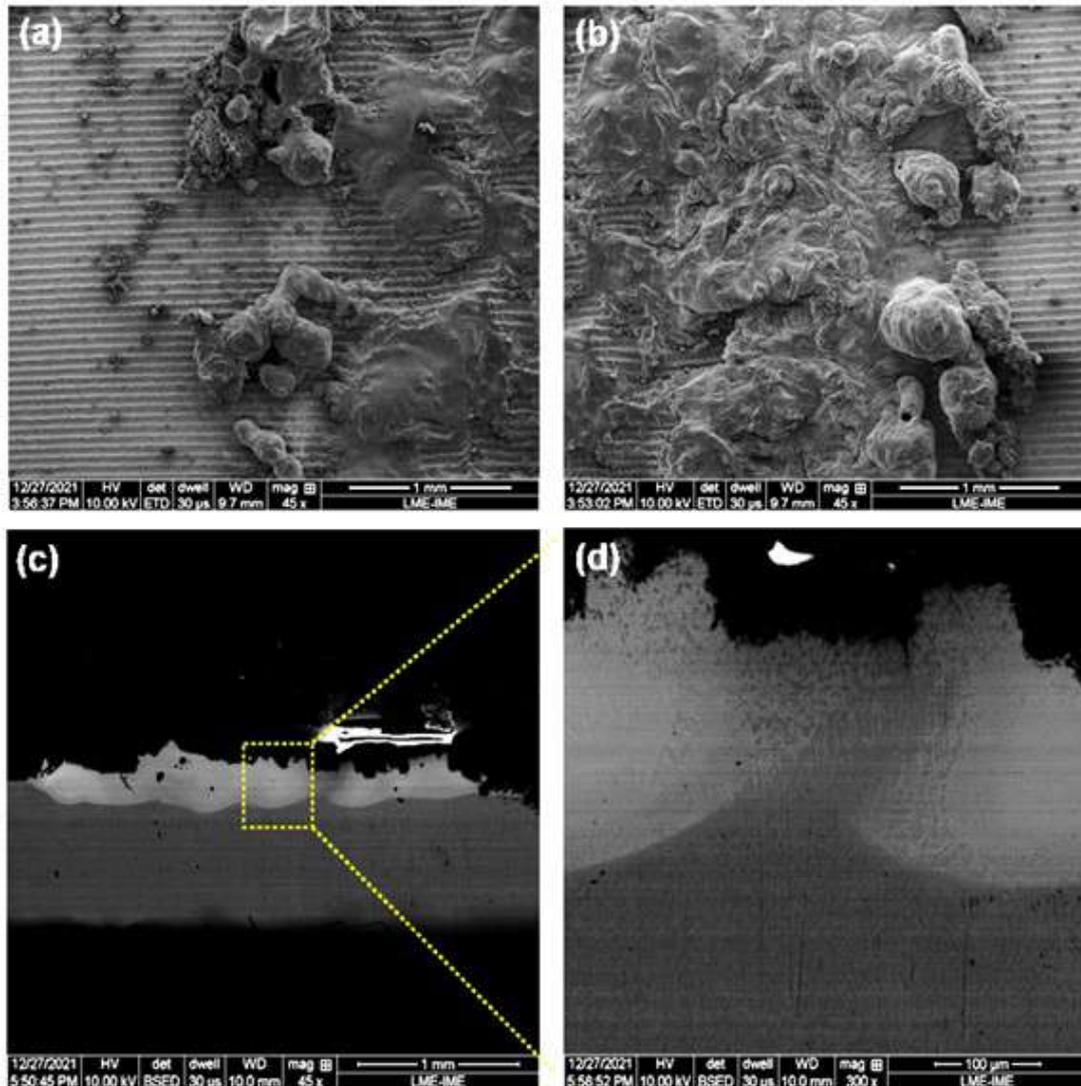


Figura 4.31 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Com o incremento da potência para 300 W (figura 4.32), observa-se uma redução do aspecto granular da superfície e, na seção transversal, nota-se a formação de uma camada mais espessa e uniforme, que observada em maior aumento revela evidências microestruturais da solidificação do material depositado, através da presença de dendritas próximas a interface da massa fundida na poça de fusão com a atmosfera protetiva de argônio. Já no volume inferior houve evidências de uma significativa aderência entre o substrato de Ti com a mistura de pós elementares fundida, conforme também destacado no trabalho de Lima (2021).

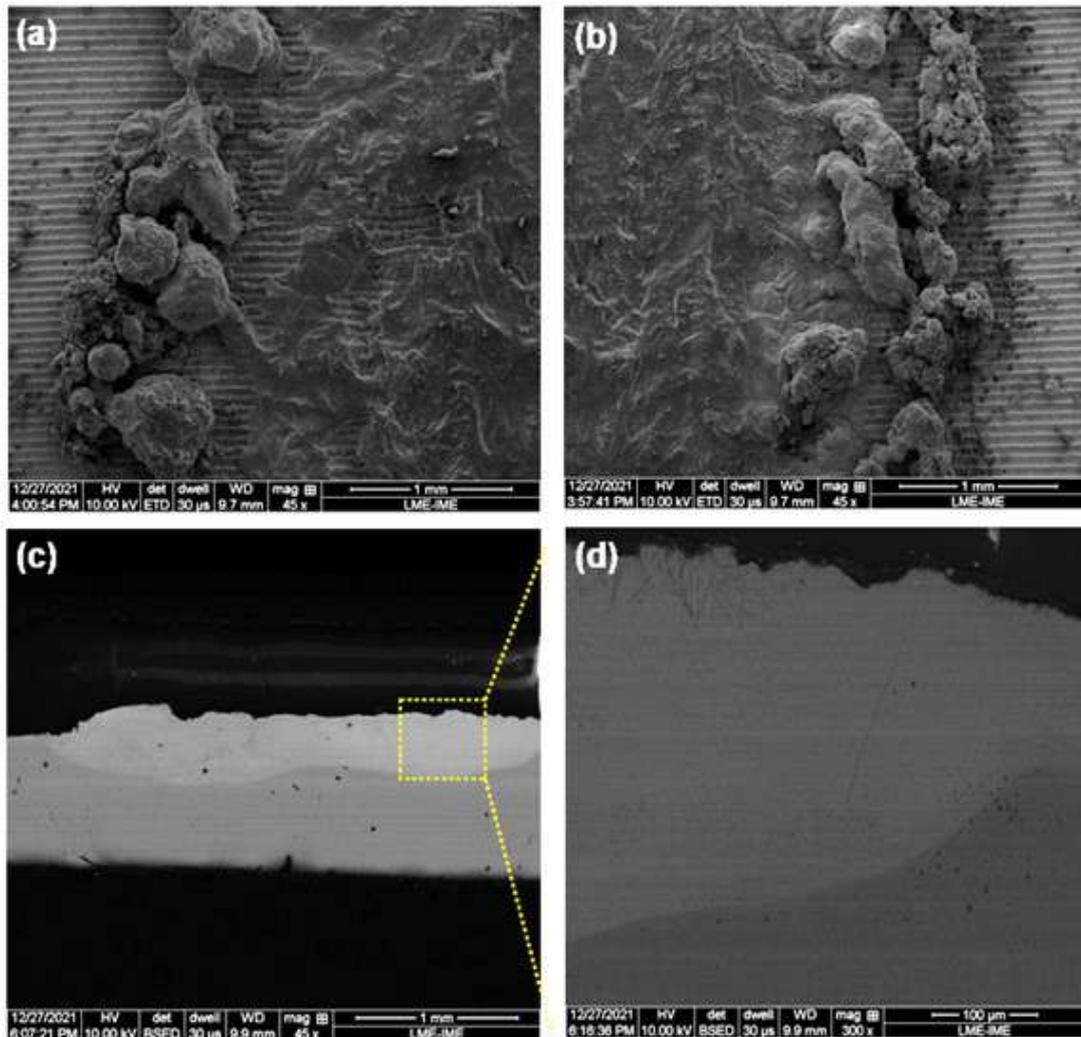


Figura 4.32 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 300x, da liga $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 300 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Para a liga contendo cobre com aplicação de 200 W de potência (figura 4.33), assim como nas demais ligas, observa-se uma superfície granular, que se acentua nas bordas das trilhas. Na seção transversal nota-se a formação de uma camada com gradiente de composição e presença de poucos poros, quando ampliada em 100x, destaca-se a presença de poucos poros e regiões mais escuras, provavelmente concernentes as fases ricas em titânio que aparentemente delinea as regiões inferiores da poça de fusão de interface com a região não fundida termicamente afetada formada pela ação do laser no deslocamento para compor cada trilha.

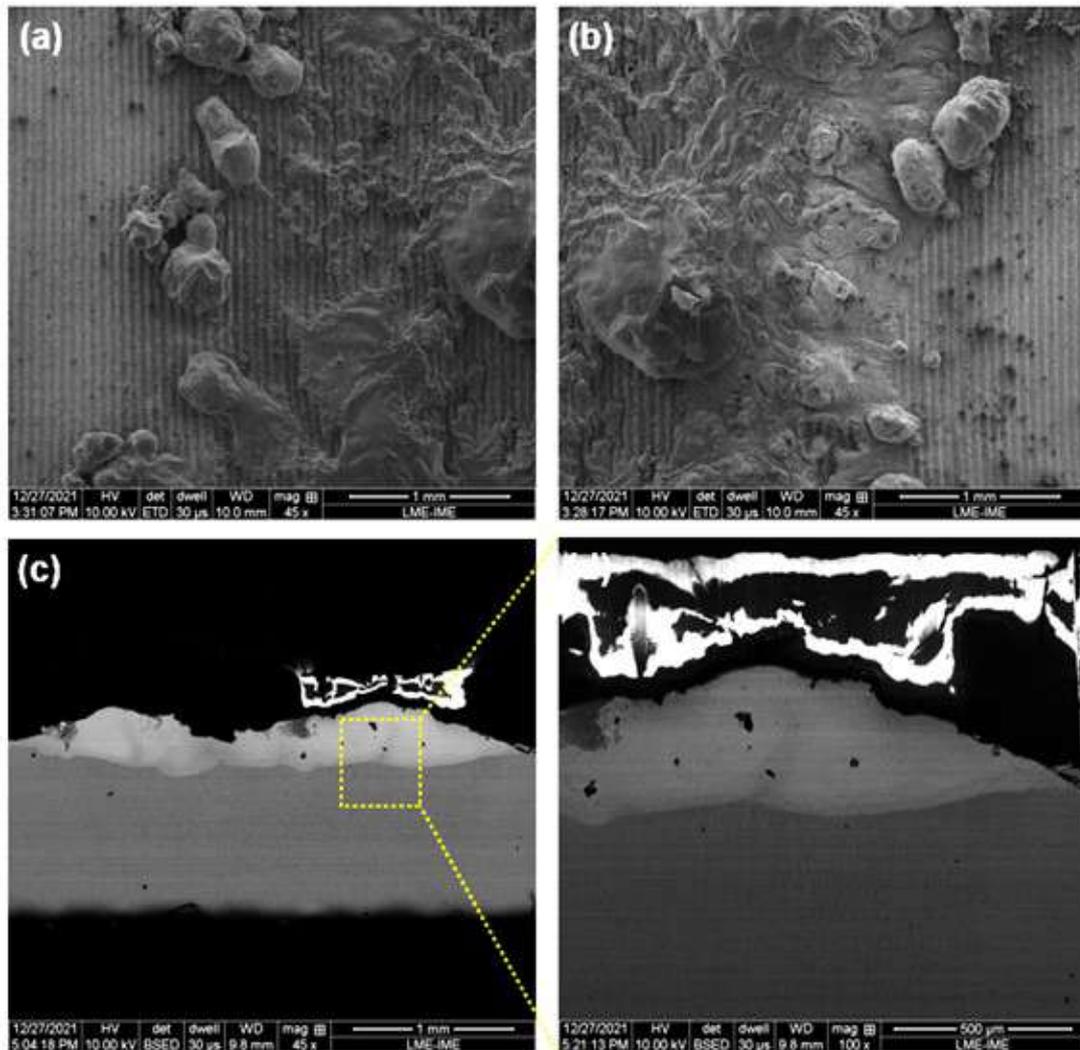


Figura 4.33 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 100x, da liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Com o incremento da potência para 300 W (figura 4.34), nota-se maior densificação na região central da superfície e na seção transversal, a formação de uma camada aparentemente uniforme e aderente ao substrato, com poucos poros perfeitamente esféricos, que evidenciam a ocorrência de fusão da liga, devido a possibilidade de aprisionamento dos gases, adsorvidos na fase líquida, durante o resfriamento e solidificação da poça de fusão. Em maior aumento (300x) observa-se a presença de dendritas distribuídas ao longo da espessura da camada depositada, revelando a homogeneidade desta em função ao aspecto microestrutural.

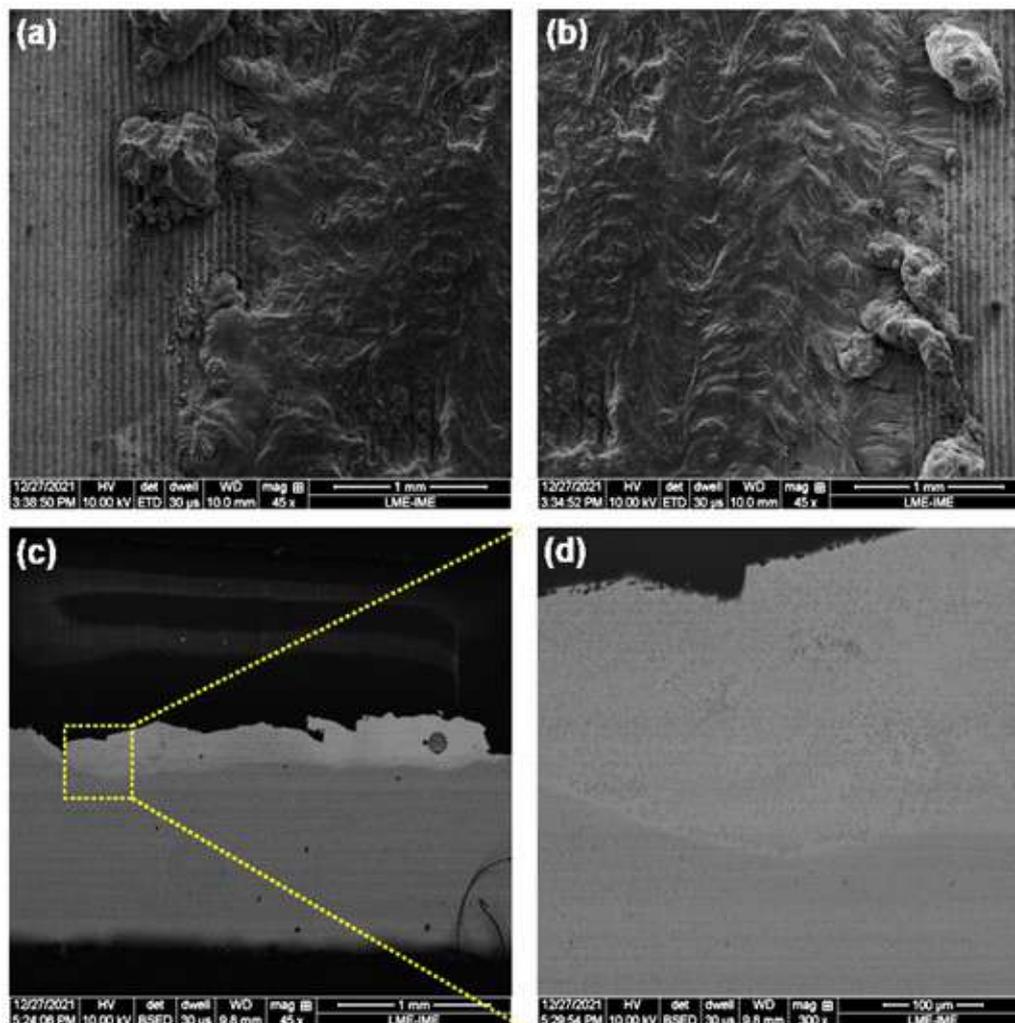


Figura 4.34 – MEV obtido via BSE em aumentos de 45x e 100x, da liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ produzida via FSL com parâmetro de potência de 200 W e velocidades de varreduras de 10 mm/s. (a) e (b) são os lados esquerdo e direito que contemplam toda a largura da visão de topo das 5 trilhas depositadas com sobreposição parcial.

Fonte: Próprio Autor.

Estas evidências observadas na fusão seletiva a laser com parâmetros exatamente iguais ao da sinterização reativa ou com o incremento da velocidade de varredura (de 5 para 10 mm/s) e da potência do laser (de 80 para valores entre 100 e 300 W), com exceção da condição de compactação das 3 composições de mistura de pós irradiadas pelo laser (sinterização reativa – pastilha prensada e fusão seletiva a laser – leito de pó sobre um substrato), destacam que provavelmente a ação da energia acumulada que é capaz a propagar-se um processo exotérmico no volume do corpo irradiado pela fonte de calor depende também fortemente da compactação do pó. Visto que os resultados observados da fusão seletiva demonstram que neste caso a ação do laser é local e aparentemente não se propaga no volume de material que está sendo irradiado, como se dá em determinado momento do progresso da sinterização reativa explorada também neste estudo.

5 CONCLUSÃO

O emprego da sinterização reativa possibilitou a ocorrência não apenas da sinterização, como também, da fusão localizada, conforme estudo das micrografias obtidas, especialmente nas regiões finais de incidência do laser, as quais também apresentaram composições próximas as almejadas, através da análise por EDS.

Pelo aspecto microestrutural foi possível observar que o processamento via fusão seletiva a laser com velocidade do laser de 10mm/s e potência a partir de 100 W a 300 W, que a densidade de energia resultante foi suficiente para fundir a mistura de pós elementares, apresentando aderência ao substrato e um incremento do volume fundido com o aumento da potência aplicada pelo laser. Além disso, verificou-se a formação de uma linha fundida contínua ao longo da extensão da trilha a partir da potência de 200 W, a qual apresentou evidências de formação de uma camada de liga com gradiente composicional em função da diluição dos volumes fundidos na interface do leito de pó e o substrato de titânio – tanto para as trilhas individuais como para as sobrepostas. A aplicação de duas técnicas distintas de sinterização e fusão evidenciaram os efeitos positivos da aplicação do laser durante o processo para obtenção de amostras a partir da mistura de pós elementares com potencial para formação das ligas objeto de estudo, verificado através dos aspectos de ocorrência de fusão e sinterização, bem como, da obtenção das composições almejadas.

Em ambos os processos adotados neste estudo, a liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_5$ mostrou-se mais susceptível a formar um maior volume fundido em função da sua composição, além de outros parâmetros associados a propriedade térmica das ligas que não foram avaliadas, apesar dos fenômenos distintos que ocorrem na interação do laser e de transmissão de calor nas misturas de pós elementares irradiadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como continuidade deste estudo, as seguintes temáticas:

1. análise dos efeitos dos tamanhos de partícula nas rotas de processamento, de modo a reduzir o tamanho médio das partículas de Ti HDH e Nb, para compreensão da interação entre partículas considerando granulometrias similares entre os pós elementares;
2. emprego de velocidades de varredura superiores e o estabelecimento de camadas de fixação para a fabricação de peças que possam ser facilmente removidas;
3. identificação das fases formadas na matriz por microdifração de raios X ou EBSD ao longo da seção da transversal das amostras resultantes da sinterização reativa e fusão seletiva a laser;
4. estudo das fases precipitadas obtidas pelas duas rotas de processamento através do emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. Histórico. In: *A metalurgia do pó: alternativa econômica com menor impacto ambiental*. 1. ed. São Paulo, SP: Metallum Eventos Técnicos, 2009.
- ALADESANMI, V. I.; FATOBA, O. S.; AKINLABI, E. T.; IKUMAPAYI, O. M. Analysis of wear properties and surface roughness of laser additive manufactured (LAM) Ti and TiB₂ metal matrix composite. *Materials Today: Proceedings*, v. 44, p. 1279–1285, 2021.
- ALIJANI, F.; AMINI, R.; GHAFFARI, M.; ALIZADEH, M.; OKYAY, A. K. Effect of milling time on the structure, micro-hardness, and thermal behavior of amorphous/nanocrystalline TiNiCu shape memory alloys developed by mechanical alloying. *Materials & Design*, v. 55, p. 373–380, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM F3049*: Guide for characterizing properties of metal powders used for additive manufacturing processes. West Conshohocken, PA, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM B215-20*: Practices for sampling metal powders. West Conshohocken, PA, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM B243-20*: Terminology of powder metallurgy. West Conshohocken, PA, 2020.
- ANDANI, M. T.; MOGHADDAM, N. S.; HABERLAND, C.; DEAN, D.; MILLER, M. J.; ELAHINIA, M. Metals for bone implants. Part 1. Powder metallurgy and implant rendering. *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 10, p. 4058–4070, 2014.
- ANTONUCCI, V.; MARTONE, A. *Phenomenology of shape memory alloys*. Boston, USA: Butterworth-Heinemann, 2014.
- ARMENTA, S.; ESTEVE-TURRILLAS, F. A.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. de la. Smart materials for sample preparation in bioanalysis: A green overview. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 21, p. 100411, 2021.
- BAKER, H.; OKAMOTO, H. Alloy phase diagrams. In: *ASM Handbook*. Ohio, USA: ASM International, 1992. v. 3.
- BANDEIRA, E. L.; SAVI, M. A.; MONTEIRO, P. C. d. C.; NETTO, T. A. Finite element analysis of shape memory alloy adaptive trusses with geometrical nonlinearities. *Archive of Applied Mechanics*, Springer, v. 76, n. 3, p. 133–144, 2006.
- BENAFAN, O.; GARG, A.; NOEBE, R.; BIGELOW, G.; II, S. P.; GAYDOSH, D.; SCHELL, N.; MABE, J.; VAIDYANATHAN, R. Mechanical and functional behavior of a Ni-rich Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf₂₀ high temperature shape memory alloy. *Intermetallics*, Elsevier, v. 50, p. 94–107, 2014.
- BIL, C.; MASSEY, K.; ABDULLAH, E. J. Wing morphing control with shape memory alloy actuators. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 24, n. 7, p. 879–898, 2013.

- BOSE, S.; KE, D.; SAHASRABUDHE, H.; BANDYOPADHYAY, A. Additive manufacturing of biomaterials. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 93, p. 45–111, 2018.
- BRAM, M.; AHMAD-KHANLOU, A.; HECKMANN, A.; FUCHS, B.; BUCHKREMER, H.; STÖVER, D. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 337, n. 1-2, p. 254–263, 2002.
- BUTERA, F.; CODA, A.; VERGANI, G. Shape memory actuators for automotive application. *Nanotec IT Newsletter*, p. 12–6, 2007.
- CAO, Q.; ZHANG, J.; CHANG, S.; FUH, J. Y. H.; WANG, H. The effect of support structures on maraging steel MS1 parts fabricated by selective laser melting at different building angles. *Rapid Prototyping Journal*, Emerald Publishing Limited, 2020.
- CASALINO, G.; CAMPANELLI, S.; CONTUZZI, N.; LUDOVICO, A. Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel. *Optics & Laser Technology*, Elsevier, v. 65, p. 151–158, 2015.
- CHIAVERINI, V. Apanhado histórico. In: *Metalurgia do Pó: Técnicas e Produtos*. 4. ed. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2001. v. 1.
- CHOPRA, I. Review of state of art of smart structures and integrated systems. *AIAA Journal*, v. 40, n. 11, p. 2145–2187, 2002.
- COOKE, A.; SLOTWINSKI, J. *Properties of metal powders for additive manufacturing: a review of the state of the art of metal powder property testing*. [S.l.]: NIST, 2012.
- COSTA, J. D. *Caracterização térmica, mecânica e eletroquímica de ligas $Ti_{50}Ni_{50-x}Mox$ obtidas por fusão a plasma-skull*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2020.
- CRONEMBERGER, M. E. R.; MENEZES, V. H. F.; SILVA, R. d.; SANTOS, Í. G.; SORDI, V. L.; KURI, S. E.; ROVERE, C. A. D. Effect of Nb content in the microstructural and thermal characteristics of nitinb shape memory alloys. *Materials Research*, v. 22, 2020.
- DADBAKHS, S.; SPEIRS, M.; HUMBEECK, J. V.; KRUTH, J.-P. Laser additive manufacturing of bulk and porous shape-memory NiTi alloys: From processes to potential biomedical applications. *MRS Bulletin*, Cambridge University Press, v. 41, n. 10, p. 765–774, 2016.
- DONG, H.; JIANG, Y.; HE, Y.; ZOU, J.; XU, N.; HUANG, B.; LIU, C.; LIAW, P. Oxidation behavior of porous nial prepared through reactive synthesis. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 122, n. 2-3, p. 417–423, 2010.
- DU, H.; FU, Y. Deposition and characterization of $ti_{1-x}(ni, cu)_x$ shape memory alloy thin films. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 176, n. 2, p. 182–187, 2004.
- DUERIG, T. W.; MELTON, K.; STÖCKEL, D. *Engineering aspects of shape memory alloys*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1990.
- DUERIG, T. W.; MELTON, K.; STÖCKEL, D. *Engineering aspects of shape memory alloys*. [S.l.]: Butterworth-heinemann, 2013.

- ELAHINIA, M.; MOGHADDAM, N. S.; ANDANI, M. T.; AMERINATANZI, A.; BIMBER, B. A.; HAMILTON, R. F. Fabrication of NiTi through additive manufacturing: A review. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 83, p. 630–663, 2016.
- ELAHINIA, M. H.; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of niti implants: A review. *Progress in materials science*, Elsevier, v. 57, n. 5, p. 911–946, 2012.
- FAN, Q.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; YAN, E.; HUANG, S.; WEN, Y. Influence of ni/ti ratio and nb addition on martensite transformation behavior of nitinb alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 790, p. 1167–1176, 2019.
- FARIA, G. S. *Resistência mecânica e condutividade elétrica de compósitos cobre-grafeno*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2017.
- FERREIRA, J.; ALVES, N.; MATEUS, A.; CUSTÓDIO, P. Desenvolvimento integrado de produtos e ferramentas por metodologias de engenharia inversa e prototipagem rápida. In: *3º Congresso Brasileiro de Gestão de Desenvolvimento de Produto*. Florianópolis: [s.n.], 2001.
- FRANKHOUSER, W. L.; BRENDLEY, K. W.; KIESZEK, M. C.; SULLIVAN, S. T. Gasless combustion synthesis of refractory compounds. *System Planning Corp*, 1985.
- FU, Y.; HUANG, W.; DU, H. Stress induced texture and shape memory trench in TiNiCu films. *Thin solid films*, Elsevier, v. 519, n. 15, p. 5290–5296, 2011.
- FUNAKUBO, H.; KENNEDY, J. *Shape memory alloys*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1987. v. 1.
- GALLARDO-FUENTES, J. M.; GÜMPEL, P.; STRITTMATTER, J. Phase change behavior of nitinol shape memory alloys. *Advanced engineering materials*, Wiley Online Library, v. 4, n. 7, p. 437–452, 2002.
- GIBSON, I. G. I. *Additive manufacturing technologies 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. New York: Springer, 2015.
- GUPTA, K. The Nb-Ni-Ti (Niobium-Nickel-Titanium) system—update. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Springer, v. 29, n. 2, p. 194–197, 2008.
- GUZMÁN, J.; NOBRE, R. de M.; NUNES, E. R.; BAYERLEIN, D.; FALCÃO, R.; SALLICA-LEVA, E.; NETO, J. B. F.; OLIVEIRA, H. R.; CHASTINET, V. L.; LANDGRAF, F. J. Laser powder bed fusion parameters to produce high-density Ti–53% Nb alloy using irregularly shaped powder from hydride-dehydride (HDH) process. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 10, p. 1372–1381, 2021.
- HABERLAND, C.; ELAHINIA, M.; WALKER, J.; MEIER, H.; FRENZEL, J. Additive manufacturing of shape memory devices and pseudoelastic components. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. Utah, USA, 2013. v. 56031.
- HABERLAND, C.; ELAHINIA, M.; WALKER, J.; MEIER, H. Visions, concepts and strategies for smart nitinol actuators and complex nitinol structures produced by additive manufacturing. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems*. Utah, USA, 2013. v. 56031.

- HABERLAND, C.; ELAHINIA, M.; WALKER, J. M.; MEIER, H.; FRENZEL, J. On the development of high quality NiTi shape memory and pseudoelastic parts by additive manufacturing. *Smart materials and structures*, IOP Publishing, v. 23, n. 10, p. 104002, 2014.
- HAUTCOEUR, A.; EBERHARDT, A. Eyeglass frame with very high recoverable deformability. In: US PATENTS 5640217. *Fergaflex, Inc.* Montreal, CAN, 1997.
- HE, X.; RONG, L.; YAN, D.; LI, Y. TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy with low niobium content. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 371, n. 1-2, p. 193–197, 2004.
- HONG, F. Ceramic-matrix composites via in-situ reaction sintering. In: 17TH ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES AND ADVANCED CERAMIC MATERIALS, PART 2 OF 2. Florida: John Wiley & Sons, 2009. p. 699.
- HUANG, W. *Shape memory alloys and their application to actuators for deployable structures*. 92 p. Tese (Doutorado) — University of Cambridge, Cambridge, UK, 1998.
- HUMBEECK, J. V. Shape memory alloys: a material and a technology. *Advanced engineering materials*, Wiley Online Library, v. 3, n. 11, p. 837–850, 2001.
- JHABVALA, J.; BOILLAT, E.; ANTIGNAC, T.; GLARDON, R. On the effect of scanning strategies in the selective laser melting process. *Virtual and physical prototyping*, Taylor & Francis, v. 5, n. 2, p. 99–109, 2010.
- JIANG, S.; LIANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; ZHAO, C. Influence of addition of nb on phase transformation, microstructure and mechanical properties of equiatomic niti sma. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, v. 25, n. 10, p. 4341–4351, 2016.
- KHOO, Z. X.; LIU, Y.; AN, J.; CHUA, C. K.; SHEN, Y. F.; KUO, C. N. A review of selective laser melted niti shape memory alloy. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 4, p. 519, 2018.
- KIMINAMI, C. S.; CASTRO, W. B. de; OLIVEIRA, M. F. de. *Introdução aos processos de fabricação de produtos metálicos*. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2013.
- KRONE, L.; SCHÜLLER, E.; BRAM, M.; HAMED, O.; BUCHKREMER, H.-P.; STÖVER, D. Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 378, n. 1-2, p. 185–190, 2004.
- LAGOUDAS, D. C. *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Texas, USA: Springer, 2008.
- LI, J.; WANG, H.; LIU, J.; RUAN, J. Effects of Nb addition on microstructure and mechanical properties of TiNiNb alloys fabricated by elemental powder sintering. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 609, p. 235–240, 2014.
- LIMA, Y. P. *Caracterização de liga a base de NiTi produzida a partir de pós elementares via manufatura aditiva*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2021.

- LINDQUIST, P.; WAYMAN, C.; DUERING, T. *Engineering aspects of shape memory alloys*. London, UK: Butterworth-Heinemann, 1990. 58–68 p.
- LIU, S.; HAN, S.; ZHANG, L.; CHEN, L.-Y.; WANG, L.; ZHANG, L.; TANG, Y.; LIU, J.; TANG, H.; ZHANG, L.-C. Strengthening mechanism and micropillar analysis of high-strength niti–nb eutectic-type alloy prepared by laser powder bed fusion. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 200, p. 108358, 2020.
- LUCACI, M.; VALEANU, M.; ORBAN, R. L.; TSAKIRIS, V.; CIRSTEANU, D. C.; LEONAT, L. Shape memory niti alloys obtained by powder metallurgy route. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2011. v. 672, p. 99–104.
- MACHIO, C.; MATHABATHE, M.; BOLOKANG, A. A comparison of the microstructures, thermal and mechanical properties of pressed and sintered ti–cu, ti–ni and ti–cu–ni alloys intended for dental applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 848, p. 156494, 2020.
- MALIK, V.; SRIVASTAVA, S.; GUPTA, S.; SHARMA, V.; VISHNOI, M.; MAMATHA, T. A novel review on shape memory alloy and their applications in extraterrestrial roving missions. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 44, p. 4961–4965, 2021.
- MATSUMOTO, S.; TOKUNAGA, T.; OHTANI, H.; HASEBE, M. Thermodynamic analysis of the phase equilibria of the nb–ni–ti system. *Materials transactions*, The Japan Institute of Metals and Materials, v. 46, n. 12, p. 2920–2930, 2005.
- MEIER, H.; HABERLAND, C.; FRENZEL, J. Structural and functional properties of niti shape memory alloys produced by selective laser melting. *Innovative developments in design and manufacturing: advanced research in virtual and rapid prototyping*, Taylor & Francis Group London, p. 291–296, 2011.
- MOBERLY, W. J.; MELTON, K. *Engineering Aspects of shape memory alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 1990.
- MOGHADDAM, N. S.; JAHADAKBAR, A.; AMERINATANZI, A.; ELAHINIA, M. Recent advances in laser-based additive manufacturing. *Laser-Based Additive Manufacturing of Metal Parts: Modeling, Optimization, and Control of Mechanical Properties*, CRC Press, p. 1–24, 2017.
- MOORE, J. Shape-memory materials and phenomena - fundamental aspects and applications. *Materials Research Society*, p. 331–336, 1992.
- MUKHERJEE, A.; SRIVASTAVA, P.; SANDHU, J. K. et al. Application of smart materials in civil engineering: a review. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, 2021.
- MUÑOZ-HOYOS, J. R. *Síntese in situ pelo método Pechini de compósitos magnetoelétricos SBN/NFO para o controle do crescimento anormal dos grãos da fase SBN*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2016.
- MURRAY, J. Phase diagrams of binary nickel alloys. *ASM International*, 1991.
- MUTUA, J.; NAKATA, S.; ONDA, T.; CHEN, Z.-C. Optimization of selective laser melting parameters and influence of post heat treatment on microstructure and mechanical properties of maraging steel. *Materials & Design*, Elsevier, v. 139, p. 486–497, 2018.

- NAM, T. H.; SABURI, T.; KAWAMURA, Y.; SHIMIZU, K. Shape memory characteristics associated with the B2–B19 and B19–B19 transformations in a Ti-40Ni-10Cu (at.%) alloy. *Materials Transactions, JIM*, The Japan Institute of Metals, v. 31, n. 4, p. 262–269, 1990.
- 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*, Elsevier, v. 34, p. 101188, 2020.
- NOEBE, R.; GAYDOSH, D.; PADULA, I. S.; GARG, A.; BILES, T.; NATHAL, M. Properties and potential of two (Ni, Pt) ti alloys for use as high-temperature actuator materials. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. *Smart Structures and Materials 2005: Active Materials: Behavior and Mechanics*. California, USA, 2005. v. 5761, p. 364–375.
- NOVÁK, P.; MICHALCOVÁ, A.; MAREK, I.; MUDROVÁ, M.; SAKSL, K.; BEDNARČÍK, J.; ZIKMUND, P.; VOJTĚCH, D. On the formation of intermetallics in Fe–Al system: An in situ XRD study. *Intermetallics*, Elsevier, v. 32, p. 127–136, 2013.
- NOVÁK, P.; MICHALCOVÁ, A.; ŠERÁK, J.; VOJTĚCH, D.; FABIÁN, T.; RANDÁKOVÁ, S.; PRŠA, F.; KNOTEK, V.; NOVÁK, M. Preparation of Ti–Al–Si alloys by reactive sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 470, n. 1-2, p. 123–126, 2009.
- NOVÁK, P.; MICHALCOVÁ, A.; VODĚROVÁ, M.; ŠÍMA, M.; ŠERÁK, J.; VOJTĚCH, D.; WIENEROVÁ, K. Effect of reactive sintering conditions on microstructure of Fe–Al–Si alloys. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 493, n. 1-2, p. 81–86, 2010.
- NOVÁK, P.; POKORNÝ, P.; VOJTĚCH, V.; KNAISLOVÁ, A.; ŠKOLÁKOVÁ, A.; ČAPEK, J.; KARLÍK, M.; KOPEČEK, J. Formation of Ni–Ti intermetallics during reactive sintering at 500–650 °C. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 155, p. 113–121, 2015.
- NOVÁK, P.; VOJTĚCH, V.; PECENOVÁ, Z.; PRŠA, F.; POKORNÝ, P.; DEDUYTSCHÉ, D.; DETAVERNIER, C.; BERNATIKOVÁ, A.; SALVETR, P.; KNAISLOVÁ, A. et al. Formation of Ni–Ti intermetallics during reactive sintering at 800–900 °C. *Materiali in tehnologije*, v. 51, n. 4, p. 679–685, 2017.
- ÖLANDER, A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 10, p. 3819–3833, 1932.
- OLIVEIRA, R. V. *Potencialidade de Uso de Pós Elementares de Ti e de Ni para Obtenção de Liga de NiTi Equiatômica via Processos de Metalurgia do Pó*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2019.
- OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of ti–ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 50, n. 5, p. 511–678, 2005.
- OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape memory materials*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1999.
- PACHAURI, P.; KUMAR, A.; MAURYA, M. et al. Effect of powder metallurgy on high entropy alloy materials: A review. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 47, p. 4026–4033, 2021.

PARVIZI, S.; HASHEMI, S. M.; ASGARINIA, F.; NEMATOLLAHI, M.; ELAHINIA, M. Effective parameters on the final properties of niti-based alloys manufactured by powder metallurgy methods: A review. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 117, p. 100739, 2021.

PAULA, A. dos S. *Tratamentos termomecânicos de ligas do sistema Ni-Ti caracterização estrutural e otimização das propriedades associadas ao efeito de memória de forma*. Tese (Doutorado) — Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, POR, 2006.

PESSANHA, E. M. R. *Análise de Estrutura e Propriedades da Liga TiNi com o Efeito de Memória de Forma Sujeita a Tratamentos Térmicos e Deformação*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.

PIAO, M.; MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Characteristics of deformation and transformation in $\text{Ti}_{44}\text{Ni}_{47}\text{Nb}_9$ shape memory alloy. *Materials Transactions, JIM*, The Japan Institute of Metals, v. 33, n. 4, p. 346–353, 1992.

PICORNELL, C.; PONS, J.; PAULSEN, A.; FRENZEL, J.; KAMINSKII, V.; SAPOZHNIKOV, K.; HUMBEECK, J. V.; KUSTOV, S. Burst-like reverse martensitic transformation during heating, cooling and under isothermal conditions in stabilized Ni-Ti-Nb. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 180, p. 23–28, 2020.

PRYAKHINA, L.; MYASNIKOVA, K.; BURNASHOVA, V.; CHERKASHIN, E.; MARKIV, V. T. Ternary intermetallic compounds in the system Ni-Ti-Nb. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Springer, v. 5, n. 8, p. 643–650, 1966.

RAO, A.; SRINIVASA, A. R.; REDDY, J. N. *Design of shape memory alloy (SMA) actuators*. Berlin: Springer, 2015. v. 3.

SAEDI, S.; MOGHADDAM, N. S.; AMERINATANZI, A.; ELAHINIA, M.; KARACA, H. E. On the effects of selective laser melting process parameters on microstructure and thermomechanical response of Ni-rich NiTi. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 144, p. 552–560, 2018.

SALVETR, P.; DLOUHÝ, J.; ŠKOLÁKOVÁ, A.; PRŠA, F.; NOVÁK, P.; KARLÍK, M.; HAUŠILD, P. Influence of heat treatment on microstructure and properties of niti46 alloy consolidated by spark plasma sintering. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 24, p. 4075, 2019.

SALVETR, P.; ŠKOLÁKOVÁ, A.; ŠULCOVÁ, L.; KAČENKA, Z.; KADLECOVÁ, B.; NOVÁK, P. Effect of zirconium, niobium and chromium on structure and properties of ni-ti alloy. *work*, v. 1, p. 10, 2018.

SANTOS, S. A. S. *Sinterização do SiC aditivado com pós nanométricos de Al_2O_3 - Y_2O_3* . 131 p. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

SCHLÜTER, K.; HOLZ, B.; RAATZ, A. Principle design of actuators driven by magnetic shape memory alloys. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 8, p. 682–686, 2012.

SHI, H.; POURBABAK, S.; HUMBEECK, J. V.; SCHRYVERS, D. Electron microscopy study of Nb-rich nanoprecipitates in Ni–Ti–Nb and their influence on the martensitic transformation. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 67, n. 12, p. 939–942, 2012.

- SHIRAZI, S. F. S.; GHAREHKHANI, S.; MEHRALI, M.; YARMAND, H.; METSELAAR, H. S. C.; KADRI, N. A.; OSMAN, N. A. A. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering: selective laser sintering and inkjet 3D printing. *Science and technology of advanced materials*, Taylor & Francis, 2015.
- SHISHKOVSKY, I. *New trends in 3D printing*. Croatia: BoD–Books on Demand, 2016.
- SHIVA, S.; PALANI, I.; PAUL, C.; MISHRA, S.; SINGH, B. Investigations on phase transformation and mechanical characteristics of laser additive manufactured TiNiCu shape memory alloy structures. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 238, p. 142–151, 2016.
- SHIVA, S.; YADAAIAH, N.; PALANI, I.; PAUL, C.; BINDRA, K. Thermo mechanical analyses and characterizations of TiNiCu shape memory alloy structures developed by laser additive manufacturing. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 48, p. 98–109, 2019.
- SILVA, A. G. P. d.; ALVES-JÚNIOR, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 44, p. 225–232, 1998.
- SIMÕES, J. d. B. et al. *Fabricação de componentes miniaturizados de ligas com memória de forma Ni–Ti usando fundição de precisão*. João Pessoa: Ideia, 2016.
- SOLA, A.; NOURI, A. Microstructural porosity in additive manufacturing: The formation and detection of pores in metal parts fabricated by powder bed fusion. *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*, Wiley Online Library, v. 1, n. 3, p. e10021, 2019.
- SOUZA, C. A. C. *Produção de chapas de aço maraging 300 por manufatura aditiva e avaliação do comportamento balístico*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2021.
- SUN, L.; HUANG, W. M.; DING, Z.; ZHAO, Y.; WANG, C. C.; PURNAWALI, H.; TANG, C. Stimulus-responsive shape memory materials: a review. *Materials & Design*, Elsevier, v. 33, p. 577–640, 2012.
- SUZUKI, A.; NISHIDA, R.; TAKATA, N.; KOBASHI, M.; KATO, M. Design of laser parameters for selectively laser melted maraging steel based on deposited energy density. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 28, p. 160–168, 2019.
- SÉNÉCHAL, N. V. L. *Produção de liga NiTi por manufatura aditiva via DED a partir de pós elementares*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2021.
- TAN, C.; ZHOU, K.; KUANG, M.; MA, W.; KUANG, T. Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions. *Science and technology of advanced materials*, Taylor & Francis, v. 19, n. 1, p. 746–758, 2018.
- TAY, B.; GOH, C.; GU, Y.; LIM, C.; YONG, M.; HO, M.; MYINT, M. Porous NiTi fabricated by self-propagating high-temperature synthesis of elemental powders. *Journal of materials processing technology*, Elsevier, v. 202, n. 1-3, p. 359–364, 2008.

- TEIXEIRA, R. da S. *Produção e Caracterização de Liga Niti Equiatômica por Sinterização a Plasma a partir de Pós Elementares Processados por Moagem de Alta Energia*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 2020.
- TONG, Y.; JIANG, P.; CHEN, F.; TIAN, B.; LI, L.; ZHENG, Y.; GUNDEROV, D. V.; VALIEV, R. Z. Microstructure and martensitic transformation of an ultrafine-grained tininb shape memory alloy processed by equal channel angular pressing. *Intermetallics*, Elsevier, v. 49, p. 81–86, 2014.
- TSOUKNIDAS, A. Friction induced wear of rapid prototyping generated materials: a review. *Advances in Tribology*, Hindawi, v. 2011, 2011.
- VALEANU, M.; LUCACI, M.; CRISAN, A.; SOFRONIE, M.; LEONAT, L.; KUNCSEK, V. Martensitic transformation of ti50ni30cu20 alloy prepared by powder metallurgy. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 509, n. 13, p. 4495–4498, 2011.
- VALLS-TOSETTI, J. P. *Ampliação de histerese de transformação de fase em ligas Ni–Ti–Nb com efeito de memória de forma*. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São Paulo, SP, 2015.
- VOLPATO, N. *Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D*. São Paulo, SP: Editora Blucher, 2017.
- WALKER, J. M. *Additive Manufacturing Towards the Realization of Porous and Stiffness-Tailored NiTi Implants*. Tese (Doutorado) — The University of Toledo, Ohio, EUA, 2014.
- WANG, G.; HU, K.; TONG, Y.; TIAN, B.; CHEN, F.; LI, L.; ZHENG, Y.; GAO, Z. Influence of nb content on martensitic transformation and mechanical properties of tinicunb shape memory alloys. *Intermetallics*, Elsevier, v. 72, p. 30–35, 2016.
- WHITNEY, M.; CORBIN, S.; GORBET, R. Investigation of the mechanisms of reactive sintering and combustion synthesis of niti using differential scanning calorimetry and microstructural analysis. *Acta Materialia*, Elsevier, v. 56, n. 3, p. 559–570, 2008.
- WONG, K. V.; HERNANDEZ, A. A review of additive manufacturing. *International Scholarly Research Notices*, v. 2012, 2012.
- WU, M. H.; SCHETKY, L. et al. Industrial applications for shape memory alloys. In: *Proceedings of the international conference on shape memory and superelastic technologies*. California, USA: [s.n.], 2000. v. 171, p. 82–171.
- WU, Z.; ASHERLOO, M.; JIANG, R.; DELPAZIR, M. H.; SIVAKUMAR, N.; PALIWAL, M.; CAPONE, J.; GOULD, B.; ROLLETT, A.; MOSTAFAEI, A. Study of printability and porosity formation in laser powder bed fusion built hydride-dehydride (HDH) Ti-6Al-4V. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 47, p. 102323, 2021.
- YAP, C. Y.; CHUA, C. K.; DONG, Z. L.; LIU, Z. H.; ZHANG, D. Q.; LOH, L. E.; SING, S. L. Review of selective laser melting: Materials and applications. *Applied physics reviews*, AIP Publishing LLC, v. 2, n. 4, 2015.
- YING, C.; HAI-CHANG, J.; LI-JIAN, R.; LI, X.; XIN-QING, Z. Mechanical behavior in nitinb shape memory alloys with low nb content. *Intermetallics*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 217–220, 2011.

ZHENG, H.; MENTZ, J.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H.; STÖVER, D. Powder metallurgical production of TiNiNb and TiNiCu shape memory alloys by combination of pre-alloyed and elemental powders. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 463, n. 1-2, p. 250–256, 2008.

ZHOU, S.; SU, Y.; WANG, H.; ENZ, J.; EBEL, T.; YAN, M. Selective laser melting additive manufacturing of 7xxx series Al-Zn-Mg-Cu alloy: Cracking elimination by co-incorporation of Si and TiB₂. *Additive Manufacturing*, Elsevier, v. 36, p. 101458, 2020.

ZHU, S.; YANG, X.; HU, F.; DENG, S.; CUI, Z. Processing of porous TiNi shape memory alloy from elemental powders by ar-sintering. *Materials Letters*, Elsevier, v. 58, n. 19, p. 2369–2373, 2004.

ZIMMERMANN, I. *Pharmazeutische Technologie: Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

ANEXO A – ANEXOS

Tabela A.1 – Largura dos depósitos de ligas NiTi obtidos por FSL no âmbito do trabalho de Lima (2021).

P (W)	Largura (μm)
100	709
150	1089
200	1597
250	1701
300	1838