

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

DANILO ABÍLIO CORRÊA GONÇALVES

**ELABORAÇÃO DE LIGA NiTi POR FUSÃO SELETIVA A LASER A PARTIR
DOS PÓS DE Ni DE OXIRREDUÇÃO E Ti HDH**

**RIO DE JANEIRO
2023**

DANILO ABÍLIO CORRÊA GONÇALVES

ELABORAÇÃO DE LIGA NiTi POR FUSÃO SELETIVA A LASER A PARTIR
DOS PÓS DE Ni DE OXIRREDUÇÃO E Ti HDH

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Andersan dos Santos Paula, D.Sc.
Getúlio de Vasconcelos, D.Sc.

Rio de Janeiro

2023

©2023

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).

Gonçalves, Danilo Abílio Corrêa.

ELABORAÇÃO DE LIGA NiTi POR FUSÃO SELETIVA A LASER A PARTIR DOS PÓS DE Ni DE OXIRREDUÇÃO E Ti HDH / Danilo Abílio Corrêa Gonçalves. – Rio de Janeiro, 2023.

159 f.

Orientador(es): Anderson dos Santos Paula e Getúlio de Vasconcelos.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia de Materiais, 2023.

1. Memória de Forma. Liga de NiTi. Manufatura aditiva. FSL. Ti HDH. Ni oxirredução. i. Paula, Anderson dos Santos (orient.) ii. de Vasconcelos, Getúlio (orient.) iii. Título

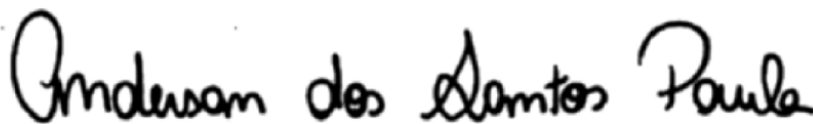
DANILO ABÍLIO CORRÊA GONÇALVES

ELABORAÇÃO DE LIGA NiTi POR FUSÃO SELETIVA A LASER A PARTIR DOS PÓS DE Ni DE OXIRREDUÇÃO E Ti HDH

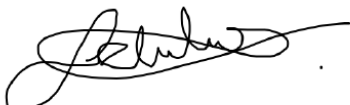
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Andersan dos Santos Paula e Getúlio de Vasconcelos.

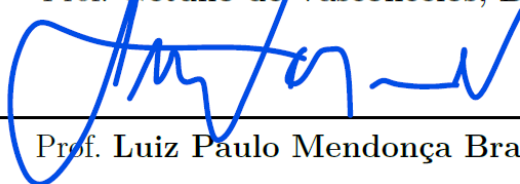
Aprovado em Rio de Janeiro, 27 de dezembro de 2023, pela seguinte banca examinadora:



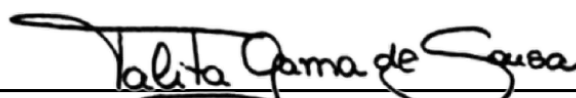
Prof. Andersan dos Santos Paula, D.Sc. - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. Getúlio de Vasconcelos, D.Sc. - D.Sc. do IEAv



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



Prof. Talita Gama de Sousa - D.Sc. do IME



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

Documento assinado digitalmente

gov.br

JORGE VICENTE LOPES DA SILVA

Data: 01/03/2024 17:13:56-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Pesq. Jorge Vicente Lopes da Silva - D.Sc. do CTI Renato Archer

Rio de Janeiro
2023

*Dedicado à Taís e Ana Elisa que, por muito,
toleram minha ausência para o desenvolvimento deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Senhor e Salvador Jesus Cristo pela capacitação e sabedoria alcançada para realização deste trabalho.

Minha sincera gratidão à minha esposa Taís de Oliveira Gonçalves, pelo suporte e paciência ao longo de 11 anos de casamento. Aos meus pais, Antonio Nunes Gonçalves e Anete de Barros Corrêa Gonçalves, pela educação e valores morais ensinados. Assim como, aos meus queridos e amados irmãos da Igreja Cristã Maranata, cujo apoio e hospitalidade encontrei em todos os cantos do Brasil.

Meu profundo apreço e admiração à minha orientadora professora Andersan dos Santos Paula, não só pelo direcionamento desta tese, mas por toda ajuda e aprendizado adquiridos ao longo de mais de 10 anos em sua chefia no Laboratório de Metalografia do IME. Por todo esforço dedicado ao ensino e à pesquisa na instituição. E à uma nova jornada já iniciada: a implantação do Laboratório de Manufatura Aditiva no IME.

Ao meu coorientador, pesq. Getúlio de Vasconcelos, e ao pesq. Milton Lima minha gratidão pela disponibilidade e experiência adquirida no processamento de materiais à laser no Instituto de Estudos Avançados (IEAv).

Gratidão ao Eng. Fasano da OmniTek e ao seu corpo técnico, pela expertise tempo disponibilizado na produção em manufatura aditiva por FSL. Sua dedicação foi de suma importância na obtenção de bons resultados por FSL.

Agradecimento às instituições parceiras: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, na produção de pós de Ti HDH; Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEX/UFF) nos ensaios de ultramicrodureza instrumentada; Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pela disponibilização do difratômetro de Raios X.

Minha saudação ao Projeto Capes do Edital Pró-Defesa IV processo (88887.285953/2018-00) - Manufatura Aditiva via Fusão Seletiva a Laser (FSL) para Produção de Componentes de Ligas com Memória de Forma para a Área de Defesa, pelos recursos de custeio para desenvolvimento da tese de doutorado, como também a Capes/PROEX.

Sou grato ao Cel Wagner Anacleto Pinheiro e Cel José Ricardo Gomes Matheus, chefes da SE/8, que em seus respectivos períodos viabilizaram a realização deste curso de doutorado em regime parcial. Assim como, aos meus colegas de profissão no serviço público Leandro de Almeida e Leonardo Francisco da Cruz.

Minha satisfação ao Rodolfo Teixeira e Naiara Vieira Le Sénéchal, que foram meus colegas diretos de pesquisa, com quem pude aprender e amadurecer minhas ideias.

Por fim, agradeço aos demais familiares, amigos, professores e servidores que, mesmo

não citados por serem muitos, colaboraram e estiveram junto a mim neste período.

*"Que, mediante a fé,
estais guardados na virtude de Deus, para a salvação
já prestes para se revelar no último tempo."
(Bíblia Sagrada, I Pedro 1: 5)*

RESUMO

A liga NiTi possui pujante presença na indústria biomédica e aeroespacial. Sua produção por técnicas de manufatura aditiva (AM - additive manufacture) com a finalidade de se obter efeito memória de forma ou superelasticidade ainda é uma tecnologia em desenvolvimento, sobretudo quanto ao emprego da mistura de pós elementares de Ni e Ti. As pesquisas de produção desta liga por AM estão direcionadas para utilização de pós esféricos atomizados a gás, porém o custo destes são muito elevados. Neste sentido, o presente estudo teve por objetivo central a produção da liga NiTi por fusão seletiva a laser (FSL), a partir de leito de pó formado pela simples mistura de pós elementares de Ni de oxirredução e Ti HDH (hidretado-dehidretado), em função dos custos inferiores na produção destes pós em relação a atomização a gás. Duas rotas de AM foram empregadas: FSL em escala piloto e FSL em equipamento comercial. Os pós elementares de Ni e Ti e a simples mistura foram caracterizados quanto seus aspectos morfológicos, reológicos, tamanho de partícula, composição química e fases presentes. A liga produzida por FSL foi investigada por análises macro e microestrutural, composição química, fases formadas e propriedades mecânicas, estas duas últimas somente para os produtos da FSL em equipamento comercial. O conjunto de parâmetros aplicados a FSL em escala piloto foi suficiente para atingir a homogeneidade microestrutural, contudo, com um desvio significativo da composição almejada - em função do aumento da vaporização do níquel com o incremento da potência do laser nas condições de baixa velocidade de varredura do laser adotada (10 mm/s). Considerando os procedimentos empregados na FSL em equipamento comercial, utilizou-se velocidades de varredura em ordem de grandeza superiores à escala piloto. Os melhores resultados foram alcançados com a dupla irradiação de laser por camada: a primeira com menor e a segunda com maior densidade de energia (refusão a laser). Assim, obteve-se maior eficácia na densificação, formação do NiTi equiatômico, ainda que em conjunto com frações significativas dos intermetálicos ricos em Ni e Ti (Ni_3Ti_4 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti), além de se ter evidências das transformações martensíticas e reversas almejadas.

Palavras-chave: Memória de Forma; Liga de NiTi; Manufatura aditiva; FSL; Ti HDH; Ni oxirredução.

ABSTRACT

The NiTi alloy has a significant presence in the biomedical and aerospace industries. Its production through additive manufacturing (AM) techniques to achieve shape memory effect or superelasticity is still a developing technology, especially regarding the use of a mixture of elemental Ni and Ti powders. Research on the AM production of this alloy focuses on the use of gas atomized spherical powders, but their cost is prohibitively high. In this context, the present study aimed at the production of NiTi alloy through selective laser melting (SLM) from a powder bed formed by the simple mixture of elemental Ni powders obtained through Oxyreduction and Ti HDH (hydride-dehydride) powders, due to the lower costs of producing these powders compared to gas atomization. Two AM routes were employed: pilot-scale SLM and commercial-scale SLM. The elemental Ni and Ti powders and the simple mixture were characterized for their morphological aspects, rheological properties, particle size, chemical composition, and phases present. The alloy produced by SLM was investigated through macro and microstructural analyses, chemical composition, formed phases, and mechanical properties, these last two only for SLM products in commercial-scale. The set of parameters applied to SLM on a pilot scale was sufficient to achieve microstructural homogeneity; however, there was a significant deviation from the targeted composition due to increased nickel vaporization with the laser power increment under low laser scanning speeds (10 mm/s) conditions. Considering the procedures employed in SLM on commercial equipment, scanning speeds an order of magnitude higher than the pilot scale were used. The best results were achieved with dual-layer laser irradiation: the first with lower and the second with higher energy density (laser remelting). Thus, greater efficacy in densification, formation of equiatomic NiTi, although in conjunction with significant fractions of Ni and Ti-rich intermetallics (Ni_3Ti_4 , Ni_3Ti_2 , and Ni_3Ti), was obtained, along with evidence of the desired martensitic and reverse transformations.

Keywords: Shape Memory; NiTi Alloy; Additive Manufacture; SLM; Ti HDH; Oxyreduction Ni.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti	31
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti parcial acompanhado do Diagrama TTT para liga Ni-Ti rica em Ni próxima a equiatômica.	31
Figura 3 – Curva de resistividade elétrica em função de ciclo térmico destacando as temperaturas de transformação da liga de NiTi próxima a equiatômica solubilizada	32
Figura 4 – Rotas possíveis de transformação de fase em ligas NiTi	33
Figura 5 – Curva de DSC da liga NiTi equiatômica fundida	33
Figura 6 – Curva de DSC da liga NiTi equiatômica solubilizada e envelhecida a: a) 300 °C e b) 450 °C.	34
Figura 7 – Representação esquemática da síntese de uma liga AB por SHS em função da mistura de pós A e B	36
Figura 8 – Representação esquemática das etapas de produção do NiTi poroso por HIP	37
Figura 9 – Ciclo HIP de produção do NiTi poroso	37
Figura 10 – Configuração esquemática de um sistema SPS	38
Figura 11 – Representação esquemática do processo MIM	39
Figura 12 – Representação esquemática da curva tensão-deformação do aço inoxidável, osso e NiTi	40
Figura 13 – Curvas de tensão-deformação sob tração de liga Ni _{55%_m} Ti _{45%_m} com diferentes tratamentos térmicos	41
Figura 14 – Limite de resistência a compressão da liga Ni _{60%_m} Ti _{40%_m} sob diferentes tratamentos de solubilização	41
Figura 15 – Resultados de: (a) dureza Vickers e (b) tenacidade a fratura da liga Ni _{60%_m} Ti _{40%_m} sob diferentes tratamentos de solubilização	42
Figura 16 – Micrografias dos pós de Ni e Ti, com tamanho médio de 10 μm, moídos em diferentes tempos: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 40 h e (e) 60 h	43
Figura 17 – Micrografias de pós de Ni (150 μm) e Ti (250 μm) moídos em diferentes tempos: (a) antes, (b) 36 h, (c) 60 h, (d) 204 h, (e) 240 h e (f) 312 h	44
Figura 18 – Micrografias da estrutura lamelar de Ni e Ti formada por MA em 25 min: (a) e (b) MEV-BSED; (c) (d) e (e) Mapeamento por EDS.	45
Figura 19 – Princípio do processo de manufatura aditiva	46
Figura 20 – Fluxo de trabalho típico de um processo de manufatura aditiva	47
Figura 21 – Sequência de operações executadas na FSL ou em outros processos baseados em leito de pó	49

Figura 22 – Caracterização da microestrutura por MEV com respectivo espectro de EDS do ponto A indicado, em amostras processadas com diferentes velocidades de varredura: (a) 0,1 m/s e (b) 0,15 m/s	50
Figura 23 – Difratoogramas de DRX para amostras produzidas por FSL em diferentes velocidades de varredura	51
Figura 24 – Difratoogramas de DRX para amostras produzidas por FSL em diferentes densidades de energia	51
Figura 25 – Representação esquemática de um sistema EBM	52
Figura 26 – Representação do processo DED e EHLA	54
Figura 27 – Micrografia obtida no MEV do NiTi produzido por atomização	55
Figura 28 – Variação da geometria da partícula em função da: (a) densidade aparente e (b) taxa de escoamento	56
Figura 29 – Ilustração do (a) diâmetro de Feret e (b) diâmetro de Martin	56
Figura 30 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula: (a) diferencial e (b) cumulativa	57
Figura 31 – Reômetro Freeman FT4 (a) e seus acessórios: lâmina (b), pistão ventilado (c), pistão de cisalhamento (d) e pistão de fricção (e)	57
Figura 32 – Esquema de funcionamento do reômetro FT4 em análises dinâmicas	58
Figura 33 – Medidas de energia de escoamento com velocidades fixa e variável da lâmina	59
Figura 34 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED de amostra com 30 J/mm ³ da região de topo: a) 50 X e b) 500 X.	61
Figura 35 – FSL de liga de NiTi: (a) Corpos de prova para o ensaio de tração extraído da direção horizontal, vertical e lateral. (b) Estratégia de varredura x/y e respectiva micrografia. (c) Estratégia de varredura a 45° e respectiva micrografia	62
Figura 36 – Curvas de tração do Ni _{50,1} Ti _{49,9} fabricado por FSL em 6 orientações	62
Figura 37 – Esquema para realização de varredura do laser: (a) estratégia de varredura de rotação de faixas com largura de 4 mm e rotação de hachura $\theta_f = 67^\circ$ e (b) as respectivas amostras de NiTi em forma de ripas produzidas por FSL e construídas em substrato de NiTi	63
Figura 38 – Micrografia obtida em MEV nas alturas de: (a) 8,5 mm, (b) 6 mm e (c) 2,5 mm	64
Figura 39 – Análise de DRX realizada a uma altura de 2 mm e 8 mm acima do substrato de uma amostra rica em Ni produzida por DED	64
Figura 40 – Padrão de DRX para a amostra de NiTi obtida por DED revelando a presença das fases B19', B2 e NiTi ₂	65

Figura 41 – (a) Curva tensão-deformação para amostra extraída da direção de construção. As deformações medidas são axiais ao longo da direção de carregamento e paralelas à altura de construção. (b) Medições de deformação de campo total para avaliar deformações localizadas <i>in-situ</i> por correlação digital de imagem	66
Figura 42 – Diagrama representativo do fluxo de trabalho desta tese.	69
Figura 43 – Etapas da FSL em escala piloto.	72
Figura 44 – Diagrama esquemático da etapa de irradiação do laser Yb:fibra.	73
Figura 45 – Descrição do equipamento de fusão seletiva a laser OmniSint-160.	75
Figura 46 – Leito de pó formado somente em uma pequena faixa da plataforma de construção.	76
Figura 47 – Esquema de produção de corpos de prova na plataforma de construção em relação ao sentido de atuação do raspador.	77
Figura 48 – Representação esquemática das formas varredura do laser: zig-zag, de contorno circunferencial e rotação entre camadas.	78
Figura 49 – Condução do ensaio no analisador de partículas Particle Insight.	80
Figura 50 – Condução do ensaio no reômetro FT4 Freeman.	81
Figura 51 – Representação da curva carga aplicada <i>versus</i> profundidade de indentação de um ensaio de ultramicrodureza instrumentada	86
Figura 52 – Gráfico da variação da temperatura em função do tempo para o ciclo de ensaio de DSC	88
Figura 53 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ni de oxirredução com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.	90
Figura 54 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ti HDH produzido no 1º lote (Ti-1) com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.	90
Figura 55 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE da primeira simples mistura (SM1) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-1) com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.	91
Figura 56 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ti HDH produzido no 2º lote (Ti-2) com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.	92
Figura 57 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE da segunda simples mistura (SM2) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-2) com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.	92
Figura 58 – Mapeamento por EDS da segunda simples mistura (SM2) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-2).	93
Figura 59 – Medidas da energia de escoamento sob velocidades fixas e variáveis da lâmina para o Ni, Ti-1 e SM1.	95
Figura 60 – Medidas da energia de escoamento sob diferentes velocidades de aeração para Ni, Ti-1 e SM1.	97

Figura 61 – Medidas da energia de escoamento sob velocidades fixas e variáveis da lâmina para o Ti-2.	98
Figura 62 – Medidas da energia de escoamento sob diferentes velocidades de aeração para Ti-2.	98
Figura 63 – Tensão cisalhante como função da tensão normal nos pós de Ni, Ti-1 e SM1.	99
Figura 64 – Tensão cisalhante como função da tensão normal nos pós de Ti-2. . . .	100
Figura 65 – Difração de Raios X do pó de Ni de oxirredução.	101
Figura 66 – Difração de Raios X do pó de Ti HDH (Ti-1).	101
Figura 67 – Difração de Raios X dos pós de Ni de oxirredução e Ti-1 em simples mistura (SM1).	102
Figura 68 – Difração de Raios X do pó de Ti HDH (Ti-2).	103
Figura 69 – Difração de Raios X dos pós de Ni de oxirredução e Ti-2 em simples mistura (SM2).	103
Figura 70 – Substrato de Ti grau 2 com 2" de diâmetro em diversos níveis de texturização.	105
Figura 71 – Valores de rugosidade R_{RMS} em função da velocidade de varredura e potência do laser.	106
Figura 72 – Resultados fornecidos pelo rugosímetro 3D de interferometria óptica Zygo NewView 7100.	106
Figura 73 – Micrografia obtida por MEV em 80 X da superfície texturizada.	107
Figura 74 – Macrografia das trilhas depositadas de 100 a 300 W.	107
Figura 75 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 100 W.	108
Figura 76 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 150 W.	109
Figura 77 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 200 W.	109
Figura 78 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 250 W.	110
Figura 79 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 300 W.	110
Figura 80 – Micrografia MEV-BSED do aspecto transversal das trilhas individuais de 100 a 300 W.	111

Figura 81 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 100 W por EDS em mapa, área e linha.	112
Figura 82 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 150 W por EDS em mapa, área e linha.	113
Figura 83 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 200 W por EDS em mapa, área e linha.	113
Figura 84 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 250 W por EDS em mapa, área e linha.	114
Figura 85 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 300 W por EDS em mapa, área e linha.	114
Figura 86 – Alterações na composição química da liga Ni-Ti em função da potência do laser, com base nos resultados da microanálise química elementar da seção transversal das distintas trilhas obtidas.	115
Figura 87 – Aspecto transversal do material depositado em superfície texturizada obtido por MEV-BSED.	116
Figura 88 – Análise de EDS na seção transversal da amostra de texturização I com 100W: Ponto 1 - topo do depósito e Ponto 6 - substrato.	117
Figura 89 – Análise de EDS na seção transversal da amostra de texturização I com 300W: Ponto 1 - topo do depósito e Ponto 3 - substrato.	117
Figura 90 – Densidade de energia planar (J/mm^2).	118
Figura 91 – Densidade de energia volumétrica com texturização I (J/mm^3).	119
Figura 92 – Densidade de energia volumétrica com texturização II (J/mm^3).	119
Figura 93 – Aspecto transversal de MEV-BSED da FSL em área com 1 camada e 300 W de potência do laser.	120
Figura 94 – Análise de EDS em mapa e em linha da FSL em área com 1 camada e 300 W de potência do laser.	121
Figura 95 – Aspecto longitudinal por MEV ETD-SE das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível I.	122
Figura 96 – Aspecto longitudinal por MEV ETD-SE das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível II.	123
Figura 97 – Aspecto transversal de MEV-BSED das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível I.	123
Figura 98 – Aspecto transversal de MEV-BSED das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível II.	124
Figura 99 – Dimensões da trilha em função do número de camadas depositadas.	124
Figura 100 – Fotografia das amostras do Lote 1 na plataforma de construção.	125
Figura 101 – Fotografia das amostras do Lote 2 na plataforma de construção.	126
Figura 102 – Macrografia óptica associada a micrografia obtida via MEV-SE de corpo de prova de $44 J/mm^3$ do Lote 1.	127

Figura 103–Macrografia de corpos de provas do Lote 1: 44, 46, 52 e 55 J/mm ³ . . .	127
Figura 104–Macrografia de corpos de prova do Lote 2: 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm ³ .128	
Figura 105–Estimativa da porosidade aparente (Pa) do Lote 1: 44, 46, 52 e 55 J/mm ³ .129	
Figura 106–Estimativa da porosidade aparente (Pa) do Lote 2: 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm ³	130
Figura 107–Caracterização microestrutural por MEV-BSED do Lote 1 em 50 e 500 X (detalhe).	131
Figura 108–Microanálise química elementar por EDS em linha do corpo de prova de 55 J/mm ³	131
Figura 109–Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 30/45 J/mm ³ : a) 50 X e b) 500 X.	132
Figura 110–Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 33/50 J/mm ³ : a) 50 X e b) 500 X.	132
Figura 111–Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 37/55 J/mm ³ : a) 50 X e b) 500 X.	133
Figura 112–Microanálise química elementar por EDS em linha, conforme destaque na micrografia do corpo de prova de 37/55 J/mm ³	133
Figura 113–Curva de DSC da amostra 37/55 J/mm ³ na região de borda.	134
Figura 114–Curva de DSC da amostra 37/55 J/mm ³ na região central.	136
Figura 115–EBSD da região da borda com 1000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm ³ : a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade (setas indicam a varredura do laser); c), d), e) e f) mapa de fases. . . .	137
Figura 116–EBSD da região da borda com 2000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm ³ : a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.	138
Figura 117–EBSD da região central com 1000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm ³ : a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.	139
Figura 118–EBSD da região central com 2000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm ³ : a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.	140
Figura 119–Difratograma e indexação dos principais picos dos corpos de prova de 44, 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm ³	142
Figura 120–Difratograma e indexação dos picos do corpos de prova 37/55 J/mm ³ . .	143
Figura 121–Curva de carga aplicada em função da profundidade de indentação para os CPs: 44, 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm ³	145
Figura 122–Resultados de dureza dinâmica elastoplástica Vickers (DHV-1) e dureza dinâmica plástica Vickers (DHV-2)	145
Figura 123–Resultados de dureza Vickers (HV) e módulo de indentação (Eit) . . .	146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do pó de Ni segundo fabricante.	68
Tabela 2 – Composição química do Ti ASTM-F67 grau 1 segundo fabricante, denominado neste trabalho de Ti-1.	68
Tabela 3 – Composição química do Ti ASTM-F67 grau 2 segundo fabricante, denominado neste trabalho de Ti-2.	69
Tabela 4 – Atribuição de código as amostras produzidas por FSL em equipamento comercial dos Lotes 1 e 2	79
Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partícula (μm) dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).	94
Tabela 6 – Distribuição da circularidade dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).	94
Tabela 7 – Distribuição da razão de aspecto Feret dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).	94
Tabela 8 – Resultado das grandezas medidas no ensaio escoamento dinâmico dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1).	95
Tabela 9 – Resultado das grandezas medidas no ensaio escoamento dinâmico sob diferentes velocidades de aeração dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1).	97
Tabela 10 – Resultado das grandezas medidas na célula de cisalhamento dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1), comparação com dados da literatura.	99
Tabela 11 – Densidade de energia linear (J/mm).	117
Tabela 12 – Distribuição percentual normalizada das fases obtidas por EBSD em 1000 X	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_f	Temperatura de fim da transformação reversa
A_i	Temperatura de início da transformação reversa
AM	(<i>Additive Manufacture</i>) Manufatura Aditiva
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BFE	Energia Básica de Escoamento
BSED	Detector de Elétrons Retroespalhados
CAD	<i>Computer Aided Design</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CBECiMat)	Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais
CCC	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado
CCD	(<i>Charge-Coupled Device</i>) Dispositivo de Carga Acoplada
CPs	Corpos de prova
DED	Deposição com Energia Direcionada
DedALO	Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica do IEAv
DHV-1	Dureza dinâmica elastoplástica Vickers
DHV-2	Dureza dinâmica plástica Vickers
DLF	<i>Direct Light Fabrication</i>
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EBM	<i>Electron Beam Melting</i> (Fusão por Feixe de Elétrons)
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

EFO	Divisão de Fotônica
EHLA	<i>Extreme High-Speed Laser Material Deposition</i>
EMF	Efeito Memória de Forma
ETD-SE	Detector Everhart-Thornley, Detector de Elétrons Secundários
FEG	(<i>Field Emission Gun</i>) Feixe Eletrônico por Emissão de Campo
FRI	Índice de Taxa de Fluxo
FSL	Fusão Seletiva a Laser
HDH	Hidretação-dehidretação
HIP	<i>Hot Isostatic Pressing</i> Prensagem Isostática a Quente
ICEx/UFF	Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
IME	Instituto Militar de Engenharia
IoS	(<i>Internet of Services</i>) Internet das Serviços
IoT	(<i>Internet of Things</i>) Internet das Coisas
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
K _Q	Tenacidade à fratura por deformação plana
LC	<i>Laser Consolidation</i>
LENS	<i>Laser Engineered Net Shaping</i>
LME	Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME
MA	<i>Mechanical Alloying</i> (Moagem de Alta Energia)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M _f	Temperatura de fim da transformação martensítica
M _i	Temperatura de início da transformação martensítica
MIM	<i>Metal Injection Molding</i>

MIT	Transformação Martensítica Induzida por Tensão
NBFE	Energia Básica de Escoamento Normalizada
PA	Atomização a plasma
SE	Superelasticidade
SI	Índice de Estabilidade
SM1	Primeira simples mistura de pós elementares produzidas
SM2	Segunda simples mistura de pós elementares produzidas
Ti-1	1º lote de titânio produzido por hidratação-dehidratação
Ti-2	2º lote de titânio produzido por hidratação-dehidratação
TM	Transformação Martensítica
TR	Transformação Reversa
SDM	<i>Shape Deposition Manufacturing</i>
SE-8	Seção de Engenharia de Materiais do IME
SHS	<i>Self-propagating High Temperature Syntesis</i>
SSL	Sinterização Seletiva a Laser
SPS	<i>Spark Plasma Sintering</i> (Sinterização a Plasma)
STL	<i>Stereolitography</i> (Estereolitografia)
TTT	Tempo-temperatura-transformação
VAR	<i>Vacuum Arc Remelting</i> (Refusão a Arco Elétrico)
VIM	<i>Vacuum Induction Melting</i> (Fusão por Indução a Vácuo)

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Ângulo alfa relativo a dimensão angular de uma estrutura cristalina
%at.	Percentual atômico
A_i	Temperatura de início da transformação reversa
A_f	Temperatura de fim da transformação reversa
B2	Austenita, com estrutura cúbica (tipo CsCl) das ligas NiTi
B19'	Martensita, com estrutura monoclinica das ligas NiTi
°C	Grau Celsius
$D_{4,3}$	Diâmetro médio sobre o volume
D_{10}	Diâmetro referente a 10% em volume da amostra
D_{50}	Diâmetro referente a 50% em volume da amostra
D_{90}	Diâmetro referente a 90% em volume da amostra
D_{linear}	Densidade de energia linear
D_{planar}	Densidade de energia planar
$D_{\text{volumétrica}}$	Densidade de energia volumétrica
E_i	Módulo de elasticidade do indentador no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
E_{it}	Módulo de indentação no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
ϵ	Deformação
$F_{\text{máx}}$	Carga máxima no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
g	Unidade de massa, grama
h	Unidade de tempo, hora
J	Unidade de energia, Joule
$h_{\text{máx}}$	Máxima profundidade de penetração no ensaio de ultramicrodureza instrumentada

h_p	Indentação permanente no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
h_r	Profundidade do retorno elástico no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
HRC	Escala de dureza Rockwell C
HV	Escala de dureza Vickers
m	Unidade de comprimento, metro
min	Unidade de tempo, minutos
%m	Percentual em massa
μm	Unidade de comprimento, micrômetro
mA	Unidade de corrente elétrica, miliampere
mbar	Unidade de pressão, milibar
mL	Unidade de volume, mililitro
MPa	Unidade de pressão/tensão, megapascal
M_i	Temperatura de início da transformação martensítica
M_f	Temperatura de fim da transformação martensítica
ppm	Partes por milhão
R	Fase-R, fase intermediária, de natureza de formação martensítica, da liga de NiTi com estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo α
Ra	(<i>Roughness average</i>) Rugosidade média
R_{RMS}	(<i>Root mean square roughness</i>)
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo
σ	Tensão de tração ou compressão
3D	Tridimensional
V	Unidade de tensão elétrica, volts
ν_i	Coefficiente de Poisson do indentador no ensaio de ultramicrodureza instrumentada

ν_s	Coefficiente de Poisson da amostra no ensaio de ultramicrodureza instrumentada
W	Unidade de potência, watt
W/g	Unidade de fluxo de calor, watt por grama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	JUSTIFICATIVA	26
1.2	POSICIONAMENTO	27
1.3	OBJETIVOS	28
1.3.1	OBJETIVO GERAL	28
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1	A LIGA NITI	30
2.1.1	FASES E ESTRUTURA CRISTALINA	30
2.2	PRODUÇÃO DA LIGA NITI	34
2.2.1	METALURGIA DO PÓ	34
2.2.1.1	SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL	35
2.2.1.2	SÍNTESE POR COMBUSTÃO AUTOSSUSTENTADA (SHS)	35
2.2.1.3	PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE (HIP)	36
2.2.1.4	SINTERIZAÇÃO A PLASMA (SPS)	37
2.2.1.5	MIM	39
2.2.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	39
2.3	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	42
2.4	PROCESSOS DE MANUFATURA ADITIVA	45
2.4.1	FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL)	48
2.4.2	FUSÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS (EBM)	52
2.4.3	DEPOSIÇÃO COM ENERGIA DIRECIONADA (DED)	53
2.4.4	CARACTERÍSTICAS DOS PÓS	54
2.4.4.1	REÔMETRO FT4 FREEMAN	57
2.5	ESTADO DA ARTE	60
3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1	MATERIAIS	67
3.2	PROCESSAMENTO	69
3.2.1	SIMPLES MISTURA DOS PÓS ELEMENTARES	69
3.2.2	FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL) EM ESCALA PILOTO	70
3.2.2.1	TEXTURIZAÇÃO DO SUBSTRATO - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	70
3.2.2.2	PRODUÇÃO DA LIGA NI-TI	71
3.2.3	FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL) EM EQUIPAMENTO COMERCIAL	75
3.3	CARACTERIZAÇÕES	79

3.3.1	TAMANHO DE PARTÍCULAS	80
3.3.2	REOLOGIA	80
3.3.3	MACROGRAFIA	82
3.3.4	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA	82
3.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	83
3.3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	84
3.3.7	ULTRAMICRODUREZA INSTRUMENTADA	84
3.3.8	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4.1	PÓS ELEMENTARES E SUAS MISTURAS	89
4.1.1	MORFOLOGIA DOS PÓS ELEMENTARES	89
4.1.2	ANÁLISE DO TAMANHO DE PARTÍCULA	93
4.1.3	ANÁLISE REOLÓGICA	94
4.1.3.1	ENSAIO DINÂMICO	95
4.1.3.2	CÉLULA DE CISLHAMENTO	99
4.1.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PÓS	100
4.2	FUSÃO SELETIVA A LASER (FSL)	104
4.2.1	FSL EM ESCALA PILOTO	104
4.2.1.1	TEXTURIZAÇÃO DO SUBSTRATO	104
4.2.1.2	TRILHAS INDIVIDUAIS	107
4.2.1.3	RECOBRIMENTO EM ÁREA	119
4.2.1.4	CRESCIMENTO EM VOLUME	121
4.2.2	FSL EM EQUIPAMENTO COMERCIAL	125
4.2.2.1	MACROGRAFIAS	126
4.2.2.2	POROSIDADE APARENTE	128
4.2.2.3	ASPECTO MICROESTRUTURAL	130
4.2.2.4	FASES PRESENTES E ANÁLISE DAS TRANSIÇÕES ENTRE FASES	134
4.2.2.5	ULTRAMICRODUREZA	144
4.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	147
5	CONCLUSÃO	148
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	150
	REFERÊNCIAS	151

1 INTRODUÇÃO

As ligas de níquel-titânio (NiTi), de matriz associada ao intermetálico de composição equiatômica, estão entre as ligas metálicas mais utilizadas dentre as que exibem Efeito Memória de Forma (EMF) e Superelasticidade (SE) devido à excelente durabilidade, recuperação de forma e resistência à corrosão. Tradicionalmente, sua fabricação industrial envolve quatro etapas básicas: fusão e fundição, trabalho a quente e a frio, conformação/memorização e tratamento térmico (1). Entretanto, a manufatura aditiva tem sido de grande interesse para a produção de estruturas complexas e porosas de NiTi. Diversas rotas têm sido desenvolvidas envolvendo técnicas de manufatura aditiva e podem ser empregadas para produção do NiTi com EMF e SE (2).

Contudo, trata-se de uma liga relativamente recente quanto a descoberta das suas características singulares referentes ao EMF e SE. Tendo em vista que, somente em 1932 observou-se pela primeira vez a pseudoelasticidade em uma liga Au-Cd (3, 4). Em função desta descoberta, se deram conta ao longo dos próximos anos que a pseudoelasticidade engloba a possibilidade de ocorrência de dois fenômenos de forma isolada: o comportamento semelhante a borracha e a SE. Estes fenômenos se distinguem pelo fato de uma solicitação mecânica em condição isotérmica se dá em campos distintos da temperatura de reversão da austenita, ou seja, quando: (i) a ciclagem mecânica ocorre em temperatura entre as temperaturas de início (A_i) e fim (A_f) da reversão da transformação martensítica, observa-se de forma parcial a recuperação da forma, como também da reversão da transformação martensítica induzida por tensão (MIT) - caracterizando o efeito semelhante a borracha; e (ii) a ciclagem mecânica ocorre acima de A_f , se tem a recuperação completa da forma e 100% da reversão da transformação MIT - caracterizando a SE.

Posteriormente, em 1951, dois pesquisadores registraram o efeito memória de forma, caracterizando também a conhecida curva resistividade elétrica por temperatura que marca a transformação martensítica e reversão da martensita em fase mãe também na liga Au-Cd(3, 5). Mais tarde, em 1959, William J. Buehler descobriu de forma acidental as propriedades funcionais de uma liga equiatômica de Ni-Ti que foi patenteada de Nitinol (*Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*) (6).

Ainda nos anos de 1980, diversas aplicações na indústria automotiva e ferroviária foram desenvolvidas para ligas com efeito memória de forma, tais como, atuadores térmicos empregados em radiadores, embreagens, no gerenciamento de combustível, controle climático e em sistemas de transmissão (7). Posteriormente, até aos dias atuais, novas aplicações são propostas e implementadas em diversos setores da engenharia e medicina/odontologia. Por exemplo, na área biomédica, devido a biocompatibilidade e superelasticidade, o NiTi pode ser encontrado em dispositivos cardiovasculares (*stents*), fios ortodônticos e instru-

mentos cirúrgicos (8). No setor aeroespacial, ligas com EMF podem estar presentes em asas inteligentes de aeronaves, turbinas e em veículos espaciais, as quais procuram resolver os problemas de liberação, atuação e mitigação de vibrações durante o lançamento ou sua operação subsequente em um ambiente de microgravidade e atmosfera zero (9).

1.1 Justificativa

A chamada quarta revolução industrial é um movimento que teve início na Alemanha em 2011. Este novo conceito de indústria, chamado de 4.0, tem como componentes-chaves os espaços cyber físicos (CPS), internet das coisas (IoT), internet dos serviços (IoS) e as fábricas inteligentes (*smart factories*). Basicamente, todo o processo de manufatura (da concepção ao pós-venda) é totalmente interligado e monitorado para facilitar as tomadas de decisões. Países como Estados Unidos, Alemanha, Coreia do Sul e China seguem na liderança do desenvolvimento de tecnologias e processos associados à indústria 4.0, enquanto no Brasil, boa parte ainda se encontra em migração para o emprego de linhas de montagem e energia elétrica (indústria 2.0) e na utilização da simples automação por meio da eletrônica, programação e robótica (10).

O conceito de indústria 4.0 representa uma nova etapa do sistema produtivo, integrando um conjunto de novas tecnologias convergentes que agregam valor a todo o ciclo de vida do produto. Neste novo cenário, o papel do homem no sistema de manufatura é modificado para uma abordagem inteligente e fundamentada nas tecnologias de informação. Esta nova indústria baseia-se na manufatura avançada ou inteligente, onde se têm sistemas adaptáveis que ajustam automaticamente os processos de produção em função dos vários tipos de produtos e mudanças nas condições de operações. Assim, torna-se possível aumentar a qualidade, a produtividade, a flexibilidade e a viabilidade para fabricação de produtos personalizados em larga escala de forma sustentável (11).

Neste contexto, a manufatura aditiva ocupa uma posição relevante por possibilitar a fabricação de peças e conjuntos diretamente de um modelo 3D, agregando maior flexibilidade à indústria com a redução de custos, estoques e prazos de entrega (10). Manufatura aditiva é um termo genérico para caracterizar um conjunto de tecnologias capazes de criar um objeto por adições sucessivas de material camada a camada, a partir de um modelo geométrico computadorizado. Esta técnica tem sido largamente empregada em diversas áreas da engenharia, medicina, arquitetura, cartografia, educação e do entretenimento (12).

Entretanto, o surgimento da manufatura aditiva não está atrelado ao início da indústria 4.0. Em 1981, no Japão, foi publicado a existência de um sistema de prototipagem rápida utilizando fotopolímeros capaz de construir um sólido em camadas. Três anos depois, em 1984, Charles Hull patenteou a estereolitografia, que se utiliza de um modelo 3D digital

para a criação de um objeto, sendo então possível construir protótipos e realizar testes de design sem grandes investimentos. Em 1992, a empresa de Charles Hull (3D System) lançou no mercado o primeiro equipamento de estereolitografia e, neste mesmo ano, a DTM desenvolveu o processo de sinterização seletiva a laser, onde o feixe de laser sensibiliza um pó ao invés de líquido (13, 14).

No final do século XX a técnica ganha mais destaque em relação a relevância dos componentes produzidos. Ainda em 1999, o primeiro órgão humano fabricado por impressão 3D foi implantado. Em apenas dez anos, cientistas de diversas instituições foram capazes de fabricar rins funcionais em miniatura, próteses de perna e foi possível construir o primeiro vaso sanguíneo a partir de células humanas. Já em 2005, Adrian Bowyer lançou um sistema de código aberto de impressão 3D onde o próprio usuário produz as peças do equipamento. Instantaneamente, pessoas de toda parte eram capazes de criar coisas que desejassem. Em 2006, a primeira máquina de sinterização seletiva a laser tornou-se comercialmente viável, tornando possível a manufatura sob medida de peças industriais (13). A partir de então, outros sistemas baseados na fusão do leito de pó foram desenvolvidos: a fusão seletiva a laser e a fusão por feixe de elétrons (15).

A manufatura aditiva de metais tem o potencial de revolucionar a forma como peças metálicas são projetadas e construídas na era industrial digital. As vendas de sistemas aditivos para metais aumentaram dramaticamente nos últimos anos. Além disso, as tecnologias tornaram-se cada vez mais maduras para o emprego industrial. Correspondentemente, há uma explosão óbvia no interesse de pesquisa nesta área, particularmente nos últimos cinco anos (16).

Entretanto, a manufatura aditiva da liga NiTi com a finalidade de se obter EMF e SE ainda é uma tecnologia em desenvolvimento, sobretudo quanto ao emprego da mistura de pós elementares de Ni e Ti. A tese de doutorado de Oliveira (17) mostrou as dificuldades práticas em determinar parâmetros para se produzir uma liga de NiTi a partir da mistura de pós elementares de Ti HDH (hidretado-dehidretado) e de Ni obtido por oxirredução no formato de uma peça de elevada densificação e isento de trincas, sem significativa fração residual de Ni e Ti puros na microestrutura. Além disso, a forte reação exotérmica que ocorre na mistura de pós elementares de Ni e de Ti durante a manufatura aditiva com uso de laser pode perturbar a poça de fusão, tornando difícil elaborar este material e obter as fases desejadas por fusão seletiva a laser (18).

1.2 Posicionamento

A presente tese de doutorado encontra-se no âmbito de pesquisa financiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), edital CAPES/Pró-Defesa IV. O projeto, intitulado por Manufatura Aditiva via Fusão Seletiva a Laser (FSL)

para Produção de Componentes de Ligas Metálicas com Memória de Forma para a Área de Defesa, é coordenado pela professora Anderson dos Santos Paula do Instituto Militar de Engenharia (IME). Este projeto conta também com a participação de outras instituições, tais como: Instituto de Estudos Avançados (IEAv), Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEX/UFF).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

A presente tese de doutorado tem por objetivo produzir uma liga de NiTi pelo processo de manufatura aditiva por intermédio da técnica de fusão seletiva a laser a partir de um leito de pó proveniente da mistura de pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH. Este trabalho traz como principal inovação o emprego do procedimento de refusão a laser (*laser remelting*) a fim de produzir a liga NiTi *in situ* com composição homogênea. Desse modo, em conjunto com o ajuste de parâmetros do processo, objetiva-se mitigar as principais dificuldades enfrentadas por Oliveira (17).

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos abaixo listados foram adotados de modo a atingir o objetivo geral estabelecido para o presente estudo:

- Caracterização de pós elementares de Ni de oxirredução e Ti HDH, e em simples mistura, em seus aspectos morfológicos e composição química (por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, associada aos detectores de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, e a espectrometria de Raios X por energia dispersiva), reológicos, no tamanho de partícula e pelas fases presentes (por Difração de Raios X - DRX);
- Avaliação de equipamento de FSL em escala piloto, com uso de velocidades baixas de varredura e distintas potências do laser, para obtenção da liga de NiTi a partir da obtenção de trilhas individuais, trilhas com grau de sobreposição lado a lado e camada sobre camada. Além disso, avaliação do efeito da texturização ou não de substrato de Ti na aderência e diluição do produto fundido NiTi nas trilhas individuais e lado a lado da primeira camada depositada;
- Avaliação de equipamento de FSL comercial em densidades de energia distintas, buscando ajustes dos parâmetros potência do laser, velocidade de varredura, distância entre trilhas e espessura de camada de pó, para obtenção da liga de NiTi por meio de peças em formato cilíndrico;

- Caracterização do produto fabricado por FSL, em escala piloto e comercial, em seus aspectos microestruturais, envolvendo preparação metalográfica e observação em microscópio óptico e MEV, com o uso do detector de elétrons secundários e retroespalhados, análise química semiquantitativa por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS);
- Para os produtos da FSL que mais se aproximem do objetivo geral, a avaliação estrutural quanto as fases presentes por DRX e Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD) associado ao MEV, da ocorrência das transformações martensítica e reversa por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e das propriedades mecânicas por ensaio de ultramicrodureza instrumentada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A liga NiTi

2.1.1 Fases e estrutura cristalina

O diagrama de fase constitui o ponto de partida para compreensão de todo tipo de transformação de fase que ocorra em equilíbrio, sendo importante para o entendimento das transformações de fases de natureza difusionais, sendo limitado para aplicação prática no controle microestrutural de uma liga do ponto de vista da cinética. A região de maior interesse do diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti, para ligas de NiTi, é a central, composta pelas fases intermetálicas NiTi₂ e Ni₃Ti e a equiatômica NiTi (Figura 1) (19). A compreensão destas regiões do diagrama de equilíbrio somada ao diagrama TTT, tempo-temperatura-transformação, (Figura 2) para uma composição específica, destacam as condições para ocorrência de fase precipitadas metaestáveis (Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti₂) e das transformações martensíticas e reversas. Desta forma, tem-se as ferramentas apropriadas, que permitem quando da seleção de uma rota de processamento adequada otimizar as características funcionais de ligas de NiTi com memória de forma em distintas composições: equiatômica, ricas e ligeiramente ricas em Ni, como também, as ricas e ligeiramente ricas em Ti (3).

No que diz respeito as transformações de fases metaestáveis na matriz metálica destas ligas, denominadas transformações martensítica e reversa, estas são observadas e definidas de forma experimental, em termos de sequências e de temperaturas de transformações por meio de análises térmicas, como por exemplo: resistividade térmica, dilatométrica, calorimetria diferencial de varredura e difração de Raios X *in situ* com ciclagem térmica ou mecânica (3).

Na Figura 3 é mostrada a conhecida curva da resistividade elétrica em função da temperatura, evidenciando as temperaturas de início e fim (M_i e M_f) da transformação martensítica (TM) e A_i e A_f da transformação reversa (TR) de uma liga binária de Ni-Ti de composição equiatômica na condição solubilizada. Dessa forma, a liga é tratada termicamente com temperatura de encharque no campo da fase mãe austenita B2 em alta temperatura, com estrutura desordenada CCC, e posteriormente resfriada com taxa suficientemente alta para inibir qualquer precipitação e obter uma solução supersaturada na matriz de NiTi referente a fase B2 em baixa temperatura, com estrutura ordenada do tipo CsCl. Neste caso, ao final do resfriamento observa-se uma martensita formada com estrutura monoclinica chamada de B19'.

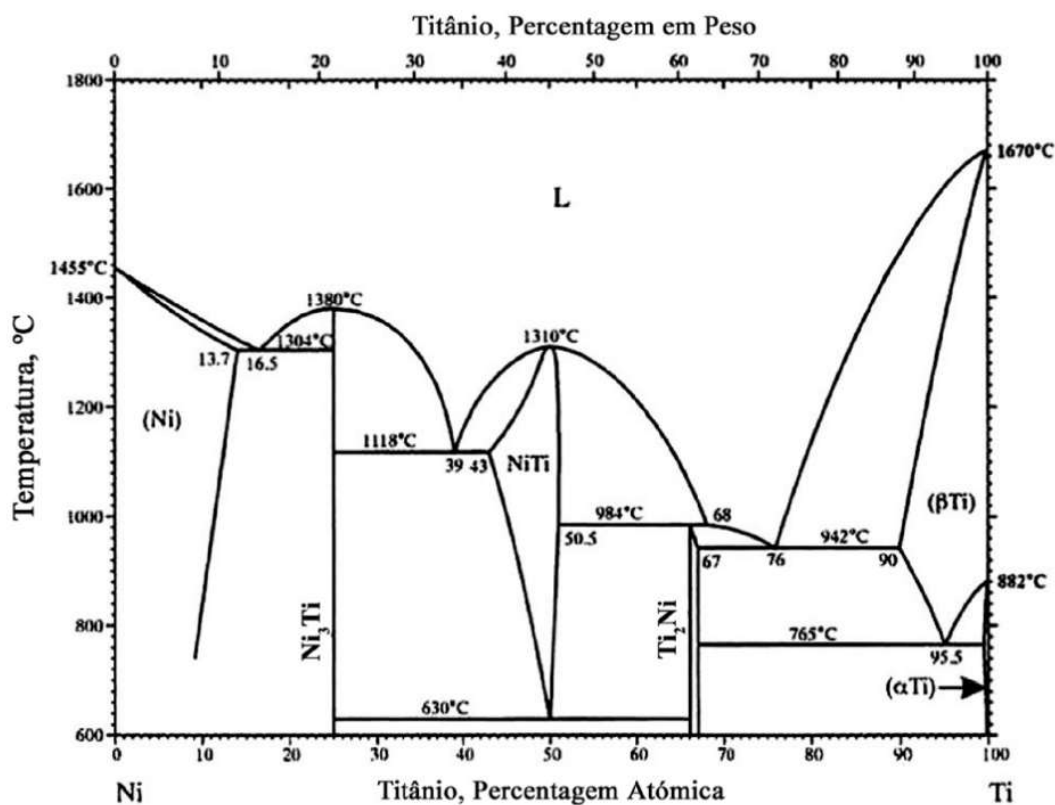


Figura 1 – Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti (20).

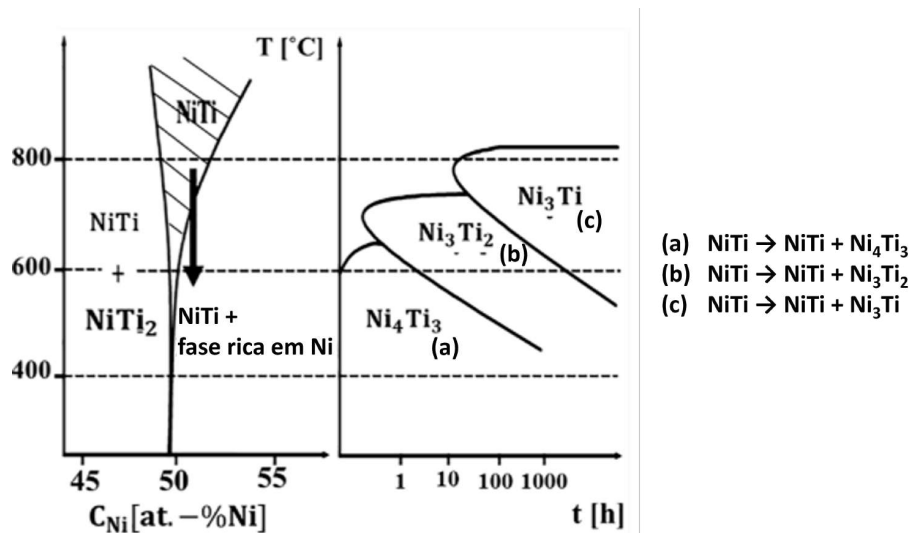


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio estável do sistema Ni-Ti parcial acompanhado do Diagrama TTT para liga Ni-Ti rica em Ni próxima a equiatômica (adaptado de (21)).

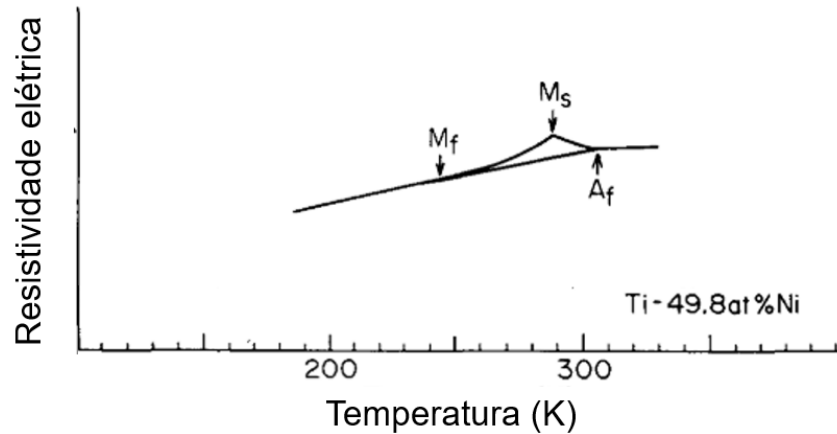


Figura 3 – Curva de resistividade elétrica em função de ciclo térmico destacando as temperaturas de transformação da liga de NiTi próxima a equiatômica solubilizada (adaptado de (22)).

Há uma outra possibilidade de TM para ligas equiatômicas e ricas em Ni. Estas, quando envelhecidas a temperaturas adequadas para produzir precipitados coerentes, finos e dispersos de Ni_4Ti_3 , os quais introduzem tensões interna na estrutura da matriz NiTi próxima a interface dos precipitados, resultam na transformação em etapas pela formação da fase intermediária denominada R e, posteriormente, para B19'. A fase R possui estrutura trigonal com distorção romboédrica no ângulo α . A transformação da fase R também ocorre em ligas binária de NiTi em qualquer composição, se conformadas a frio seguido de recozimento em temperaturas na faixa de 400 °C devido a recristalização parcial resultante que retém ainda uma significativa densidade de discordâncias. As sequências das transformações TM (no resfriamento) e TR (no aquecimento) até este ponto relatadas são evidenciadas esquematicamente na Figura 4 (23).

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) são tradicionalmente empregadas na avaliação da liga NiTi para determinar a temperatura das transformações diretas entre as fases B19' \leftrightarrow B2, em dois estágios (B19' \leftrightarrow R \leftrightarrow B2), ou até em múltiplas etapas com a sobreposição destas em determinado intervalo de temperatura (B19' \leftrightarrow B2; B19' \leftrightarrow R; e R \leftrightarrow B2). Em trabalho experimental, Jiang e Zhang (24), registraram para uma liga NiTi fundida composta por B19', B2 e do precipitado NiTi_2 , a presença de apenas um pico de transformação no aquecimento em torno de 50 °C e no resfriamento 25 °C (Figura 5). Assim como, Jiang et al. (25), para uma liga NiTi solubilizada e envelhecida a 300 e 450 °C por 2 h, Figura 6, constataram a ocorrência de múltiplos picos de transformação no resfriamento e aquecimento.

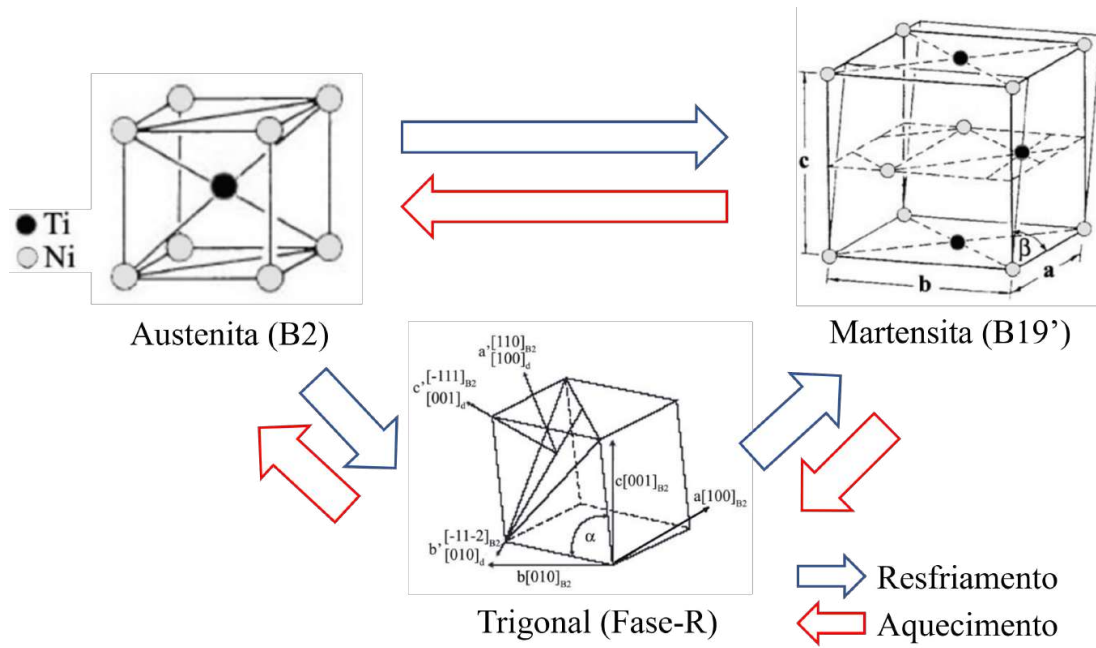


Figura 4 – Rotas possíveis de transformação de fase em ligas NiTi (adaptado de (23)).

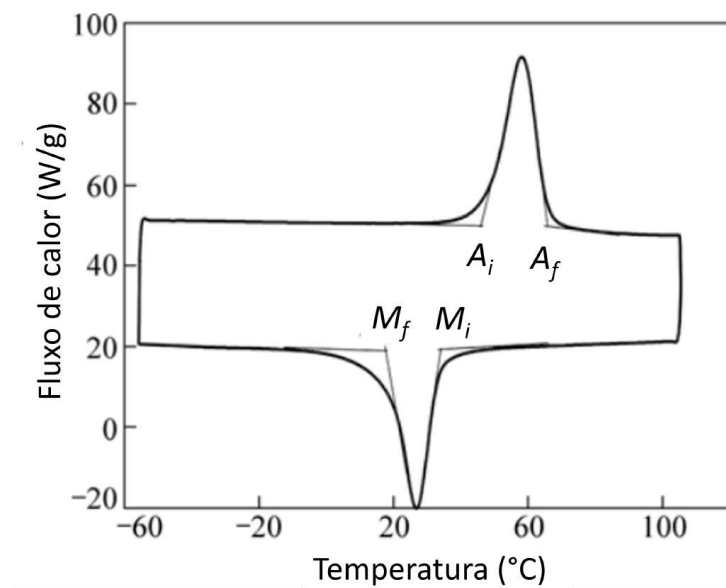


Figura 5 – Curva de DSC da liga NiTi equiatômica fundida (adaptado de (24)).

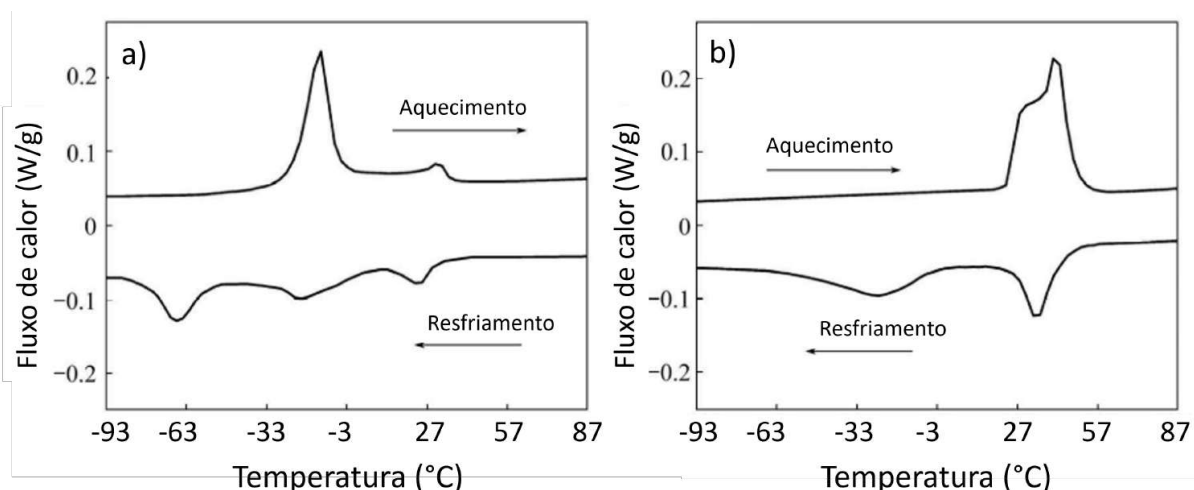


Figura 6 – Curva de DSC da liga NiTi equiatômica solubilizada e envelhecida a: a) 300 °C e b) 450 °C (adaptado de (25)).

2.2 Produção da liga NiTi

Apesar de suas propriedades funcionais únicas, a liga NiTi, apresenta uma série de complicações em sua elaboração e na manufatura de componentes. Em se tratando de ligas com memória de forma, a maior parte dos dados relativos a elaboração e processamento são segredos industriais. A rota de produção escolhida, a composição química (a nível de percentual atômico) e o controle de impurezas afetam drasticamente as propriedades da liga mais do que em outros materiais.

Tradicionalmente a fabricação do NiTi se dá por processos de fusão seguida ou não de solidificação controlada, dentre as quais: VAR (*Vacuum Arc Remelting*), VIM (*Vacuum Induction Melting*) e EBM (*Electron Beam Melting*); ou por metalurgia do pó, nos quais se enquadram processos tradicionais, como: a sinterização convencional, SHS (*Self-propagating High Temperature Synthesis*), HIP (*Hot Isostatic Pressing*), SPS (*Spark Plasma Sintering*) e o MIM (*Metal Injection Molding*). Além disso, no que diz respeito a técnicas avançadas, enquadram-se aquelas dentro do âmbito da manufatura aditiva para materiais metálicos a partir de pós, que é discutida em seções posteriores (26).

2.2.1 Metalurgia do pó

A metalurgia do pó, baseada em princípios da sinterização, permite, quando do uso de pós da própria liga, obter ligas sem o inconveniente de segregação, proporcionando microestrutura homogênea e pouca variação da composição química, levando a um comportamento isotrópico em suas propriedades físicas e mecânicas quando se obtém resultados com elevada densificação, se comparado a rotas que envolva fundição e tratamento termomecânico. Há duas formas básicas de se obter ligas NiTi por metalurgia do pó: a partir

de pós elementares de Ni e Ti, que são misturados, prensados e sinterizados; ou como o uso do pó da própria liga NiTi. Neste último, a homogeneidade composicional tende a ser maior (26).

2.2.1.1 Sinterização convencional

Na sinterização convencional, um compactado verde é preparado a partir da prensagem com tensão específica dos pós em uma matriz e posteriormente sinterizado a uma temperatura próxima a de fusão (26), (27) e (28). O procedimento de sinterização de ligas envolvendo a mistura de pós elementares, independente da composição da liga, apresenta dificuldade em se obter homogeneização, uma vez que a difusão em estado sólido requer um tempo mais longo (28).

Zhang e colaboradores, em 1991, realizaram um estudo de modelagem matemática e experimental a fim de prever o tempo requerido para completa homogeneização na sinterização de pós elementares de Ni e Ti. Concluiu-se de acordo com os cálculos baseados no coeficiente de difusão química do intermetálico níquel-titânio, que a sinterização a partir da mistura de pós elementares com $45 \mu\text{m}$ a 900°C , leva 5 h para se obter a liga NiTi homogênea. Resultados experimentais confirmaram a modelagem (29).

Uma forma de alcançar maior homogeneização é com a introdução de uma fase líquida ($\text{Ni}_{22,4\%at.}\text{Ti}$), uma vez que a existência da fase líquida promove a cinética da transferência de massa, fazendo com que o sólido se dissolva. Embora a fase líquida forneça os meios para alcançar uma rápida homogeneização dos pós elementares misturados, sua presença leva à perda de estabilidade dimensional. Portanto, os fatores contraditórios que existem em relação à homogeneização e estabilidade dimensional apresentam um dilema, uma vez que ambos os aspectos são essenciais para alcançar uma liga de NiTi com propriedades desejadas satisfatórias (28).

2.2.1.2 Síntese por Combustão Autossustentada (SHS)

A síntese por combustão autossustentada a alta temperatura, conhecida pela sigla SHS, é iniciada por uma explosão térmica inflamada em uma extremidade da amostra que depois se propaga através da amostra de maneira autossustentável (devido à reação exotérmica entre Ni e Ti para formação dos possíveis intermetálicos de Ni_xTi_y). Sua representação esquemática é exibida na Figura 7. Tem por característica apresentar microestruturas desenvolvidas e ordenadas favoráveis ao intertravamento mecânico de tecidos e ossos, baixa necessidade de energia, alta porosidade (até 65%). Entretanto, há dificuldades em se controlar a natureza e fração de fases intermetálicas (NiTi_2 , Ni_3Ti e Ni_4Ti_3) em conjunto com a matriz de NiTi, resultando em fragilização, e possibilidade de criação de segunda fase devido a reações incompletas (26) e (27).

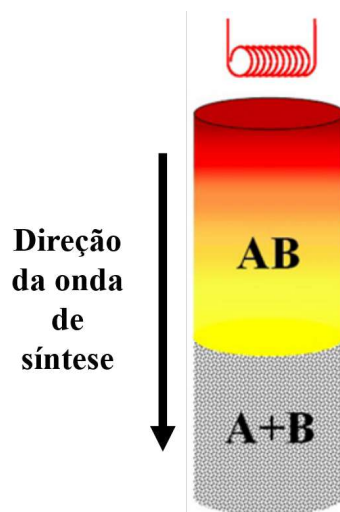


Figura 7 – Representação esquemática da síntese de uma liga AB por SHS em função da mistura de pós A e B (26).

2.2.1.3 Prensagem Isostática a Quente (HIP)

A prensagem isostática a quente, HIP, é uma técnica de sinterização que se auxilia de pressão elevada e pode ser utilizada para fabricar produtos teoricamente densos (porosidade de 0,0%). O pó da própria liga, ou a mistura de pós elementares que a compõe, é encapsulada em um recipiente estanque evacuado e sofre pressão isostática simultaneamente com a elevação da temperatura. De outro modo, o gás argônio pode ser usado como um ambiente inerte sem a necessidade de câmara hermética. Nesse caso, o HIP pode ser usado para comprimir e reter bolhas de gás Ar entre os pós elementares. Um estágio subsequente de difusão a alta pressão resulta na formação de poros com retenção de Ar. A sinterização do produto a pressões reduzidas faz com que o gás se expanda e produza poros quase esféricos no produto final (26).

Nas Figuras 8 e 9 são mostrados o esquema de produção de peças porosa por HIP a partir de pós elementares de Ni e Ti e os ciclos de temperatura-pressão. Inicialmente, ocorre elevação de temperatura sem aumento da pressão a fim de promover difusão inicial entre os pós (fases 1 e 2). Em seguida, há o aumento simultâneo da temperatura e pressão. À medida que a pressão aumenta, o aumento da temperatura excede ao patamar eutético e peritético do NiTi_2 (942 e 984 °C) e se aproxima do ponto de fusão do Ni_3Ti (1118 °C), causando a fusão parcial da mistura de pós a temperaturas abaixo da fusão do NiTi equiatômico. Quando isso ocorre, os poros abertos contendo Ar de alta pressão começam a fechar. A elevação contínua de pressão faz com que esses poros agora fechados diminuam em volume, promovendo maior difusão (fases 3 a 5). Na fase 6, a temperatura e a pressão são diminuídas simultaneamente, permitindo que os poros de argônio compactado se expandam no meio ainda macio de NiTi (30).

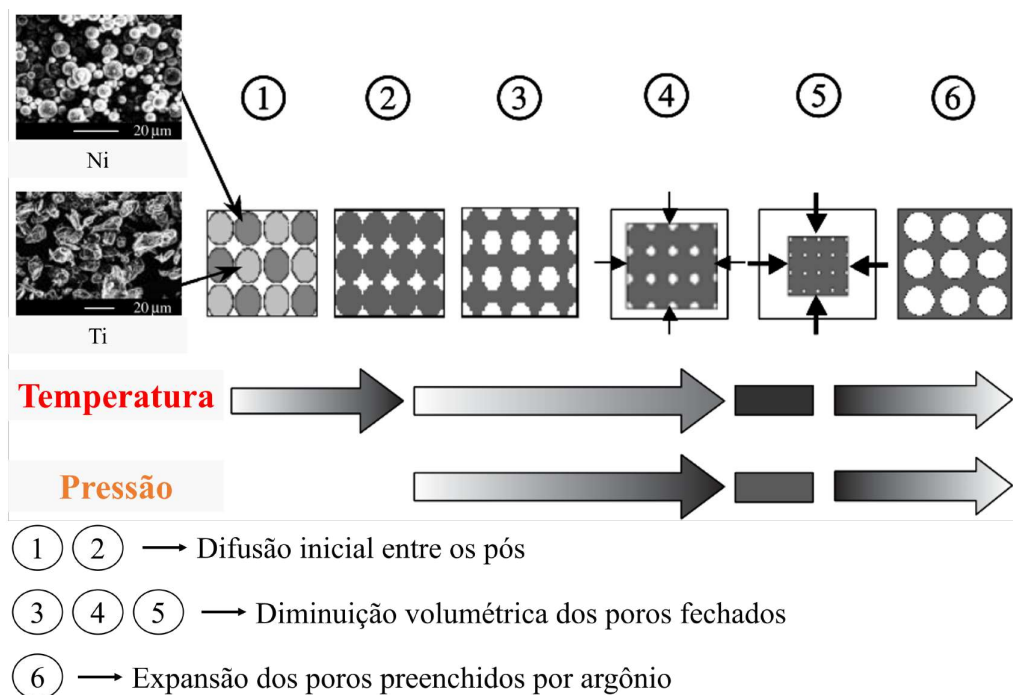


Figura 8 – Representação esquemática das etapas de produção do NiTi poroso por HIP (adaptado de (30).)

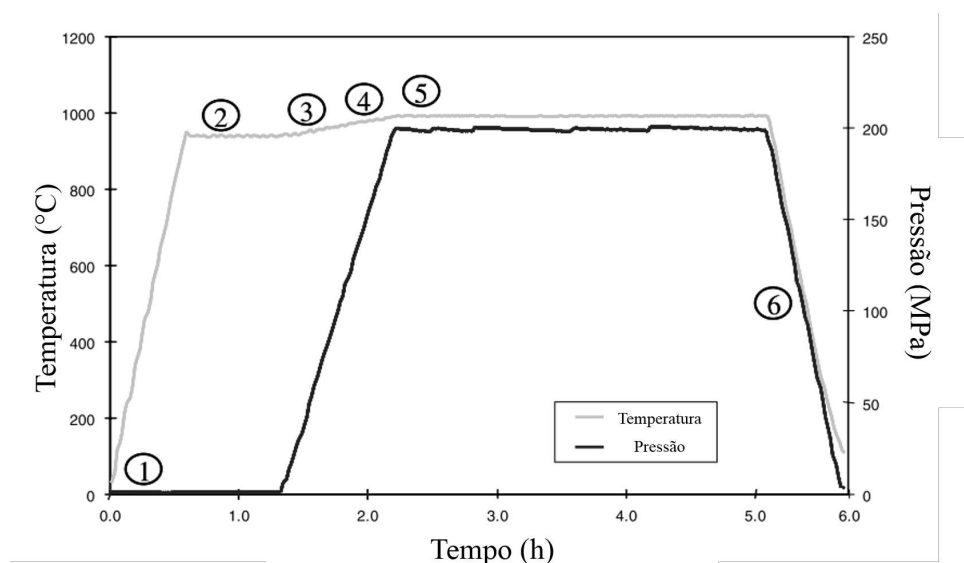


Figura 9 – Ciclo HIP de produção do NiTi poroso, conforme estágios descritos na Figura 8 (adaptado de (30).)

2.2.1.4 Sinterização a Plasma (SPS)

O método conhecido por sinterização a plasma ou sinterização por pulso de corrente elétrica, SPS, é empregado na fabricação de peças densas e porosas de NiTi, a partir de pós da própria liga ou da mistura dos pós elementares que compõe. Nesse procedimento, o pó é compactado uniaxialmente em matriz de grafite, sob vácuo, e submetido a uma

corrente contínua pulsada de forma a se obter consolidação do corpo rapidamente, como ilustrado na Figura 10. Essa forma de aquecimento direto permite a aplicação de taxas muito altas de aquecimento e resfriamento, aumentando a densificação ao promover os mecanismos de difusão. Assim, permite-se operar em temperaturas mais baixas, tendo total controle do processo, sendo mais rápido que a sinterização convencional, SHS e HIP, sem ocorrência de reações indesejadas (26), (27) e (31).

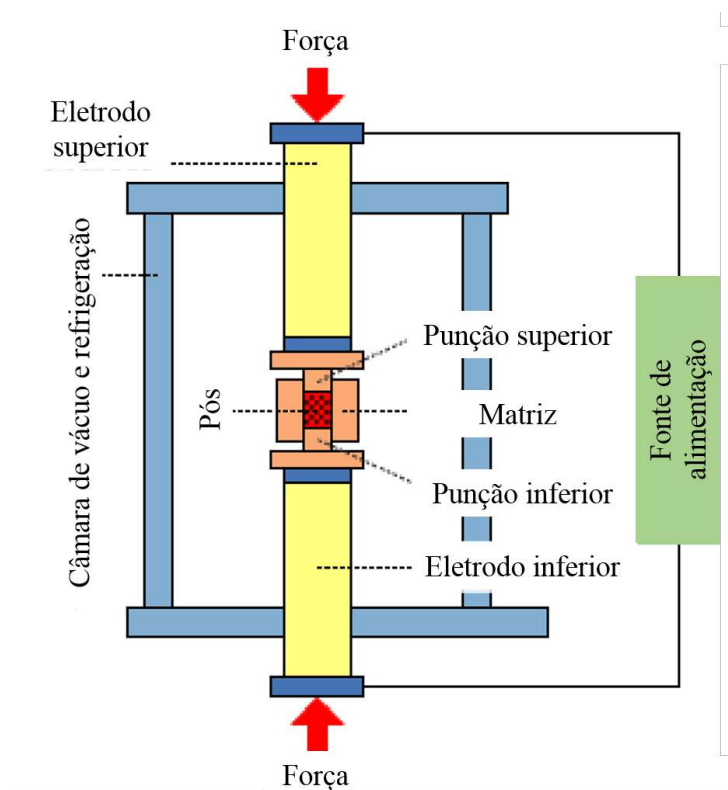


Figura 10 – Configuração esquemática de um sistema SPS (adaptado de (31).)

No trabalho de Zhao e seus colaboradores (2005), a liga NiTi foi produzida por SPS com diferentes níveis de porosidade (0 a 25%), variando-se a temperatura (750 a 850 °C) e tensão (5 a 50 MPa), permanecendo fixo o tempo de 5 min (32).

Teixeira (33), em sua tese de doutorado no IME, objetivou produzir por SPS a liga NiTi a partir do produto da moagem de alta energia de pós elementares de Ni de oxirredução e Ti HDH. O autor relata ter alcançado densidade próxima a teórica da liga e boa homogeneização microestrutural com pressão constante de 51 MPa a 950 °C por 10 min. Posteriormente foi conduzido tratamentos de solubilização a 950 °C visando alcançar estrutura inteiramente austenítica (B2) em intervalos entre 2 e 48 h de encharque. No tempo de 12 h obteve-se os melhores resultados, com estrutura majoritariamente austenítica e indícios de superelasticidade.

2.2.1.5 MIM

A moldagem por injeção de metal, MIM, opera com base na moldagem por injeção de plásticos. Esse processo foi desenvolvido para produção massiva de peças de tamanho pequeno (normalmente abaixo de $400\ \mu\text{m}$) e de formas complexas, de maneira econômica. Além disso, o processo também pode ser usado para componentes metálicos, intermetálicos, cerâmicos e compósitos de alta densidade. As vantagens desta técnica incluem precisão geométrica das peças e baixos custos para altos volumes de produção, embora o custo da ferramenta seja alto (26) e (27).

Neste método, uma mistura de pó metálico e aglutinante orgânico é injetada a cerca de $150\ ^\circ\text{C}$ em um molde, seguida de tratamentos térmicos para remover o aglutinante e realizar a sinterização (Figura 11). Entretanto, deve-se observar a sensibilidade da liga quanto a impurezas como carbono e oxigênio. Para evitar problemas adicionais pela reação exotérmica entre o Ni e o Ti para formar NiTi (como a formação de fases estáveis secundárias como Ni_3Ti), pós pré-ligados já constituídos por NiTi são utilizados (34).

A técnica de MIM se mostrou viável na produção de grampos para cirurgias ortopédicas com capacidade de exibir efeito memória de forma, sem efeitos significantes de fadiga, e excelente biocompatibilidade (34).

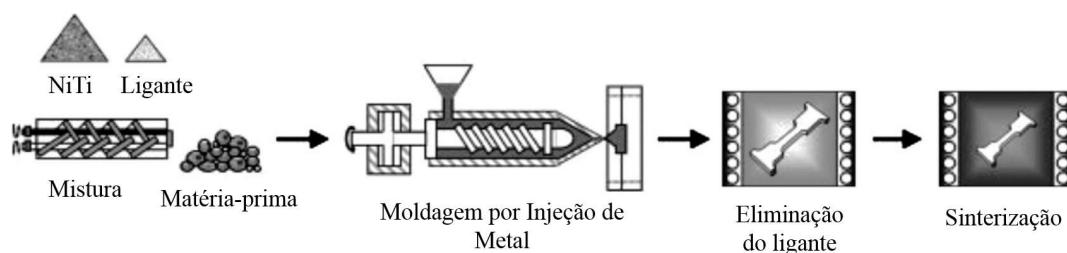


Figura 11 – Representação esquemática do processo MIM (adaptado de (34).)

2.2.2 Propriedades mecânicas

Considerando seu uso em implantes ortopédicos, a diferença entre o módulo de elasticidade do NiTi e do osso pode ser um inconveniente, que pode ser contornado pela fabricação de peças porosas. As propriedades mecânicas de materiais porosos estão intimamente ligadas ao controle e otimização da porosidade, em seu tamanho, forma e distribuição. Sendo assim possível tornar o implante mecanicamente compatível com o osso natural (26).

Está representado esquematicamente na Figura 12 o diagrama tensão-deformação de três materiais diferentes. No aço inoxidável, a deformação recuperável é inferior a 0,5%. Em contrapartida, o NiTi recupera até 8% da deformação. Da mesma forma, o osso exibe recuperação superior a 1%, bem como histerese nos ciclos de carga e descarga.

Essa semelhança, entre o comportamento de deformação do NiTi e do osso, ilustra o comportamento biomimético dos implantes feito de ligas com memória de forma devido ao comportamento superelástico no corpo humano (26).

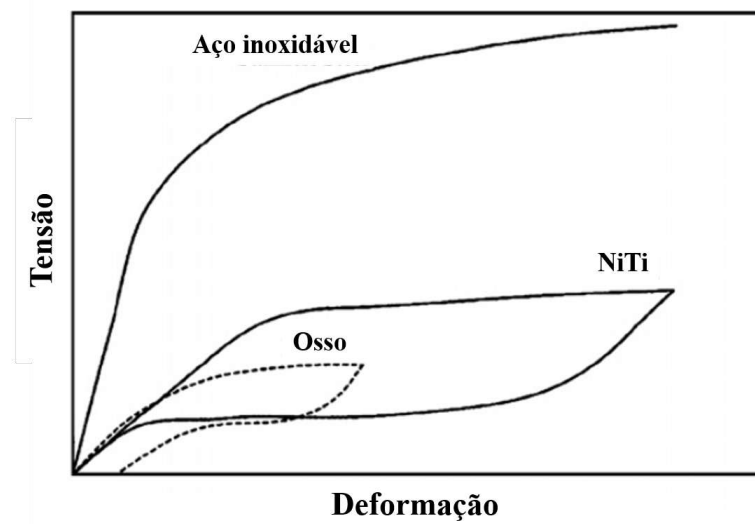


Figura 12 – Representação esquemática da curva tensão-deformação do aço inoxidável, osso e NiTi (adaptado de (26).)

A pesquisa de Mehrabi (35) investigou a influência da composição química e condições de processamento nas propriedades das ligas NiTi com memória de forma. A composição inicial da mistura de $\text{Ni}_{55\%m}\text{Ti}_{45\%m}$ foi fundida por VIM, passou por tratamento de homogeneização, laminação a quente e mais uma etapa de tratamento térmico em 500, 700 e 900 °C. Na Figura 13 são mostradas as curvas tensão-deformação resultantes do ensaio de tração para cada condição de tratamento térmico. As temperaturas do recozimento afetam o comportamento mecânico e funcional das ligas de NiTi. A extensão da região pseudoplástica aumenta com o aumento da temperatura de recozimento, porém, com diminuição da resistência. Uma boa relação de compromisso entre propriedades mecânicas e funcionais é obtido através do recozimento a 700 °C (35).

A dureza Vickers para o material fundido apresentou-se na faixa de 520 a 580 HV. Após o recozimento a 700 °C ficou entre 460 e 500 HV. Aumentando-se a temperatura para 900 °C, a dureza reduz para valores entre 430 a 470 HV (35).

Xu (36) investigou as influências do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e comportamento mecânico do $\text{Ni}_{60\%m}\text{Ti}_{40\%m}$. O processamento inicial foi por VIM, seguido de VAR, laminação e forjamento a quente. O tratamento para solubilização ocorreu em diversos tempo e temperaturas. Na Figura 14 são mostrados os limites de resistência a compressão extraídos das curvas tensão-deformação. Os limites de resistências das amostras solubilizadas a 980 °C aumentaram de 2383,63 MPa para 2449,73 MPa com o prolongamento do tempo. Com solubilização a 1005 °C por 2 h, a resistência à compressão máxima é de 2500 MPa, exibindo poucas alterações o aumento do tempo. Após

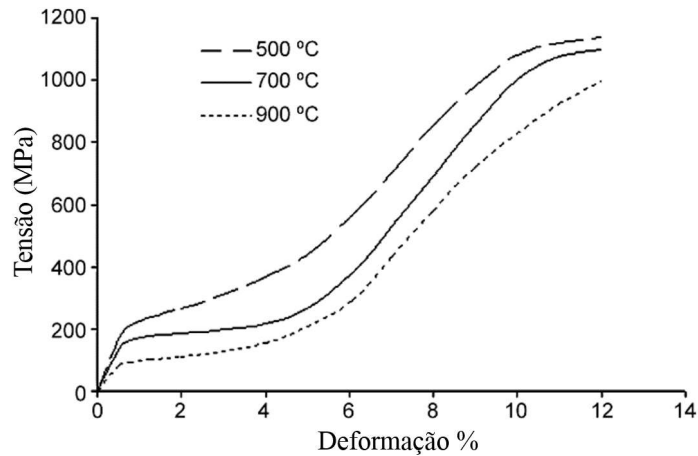


Figura 13 – Curvas de tensão-deformação sob tração de liga $\text{Ni}_{55\%}\text{Ti}_{45\%}$ submetidas a distintas temperaturas de encharque no recozimento (adaptado de (35).)

tratamento a 1030 e 1055 °C, a resistência final incrementa diretamente com a temperatura de solubilização (36).

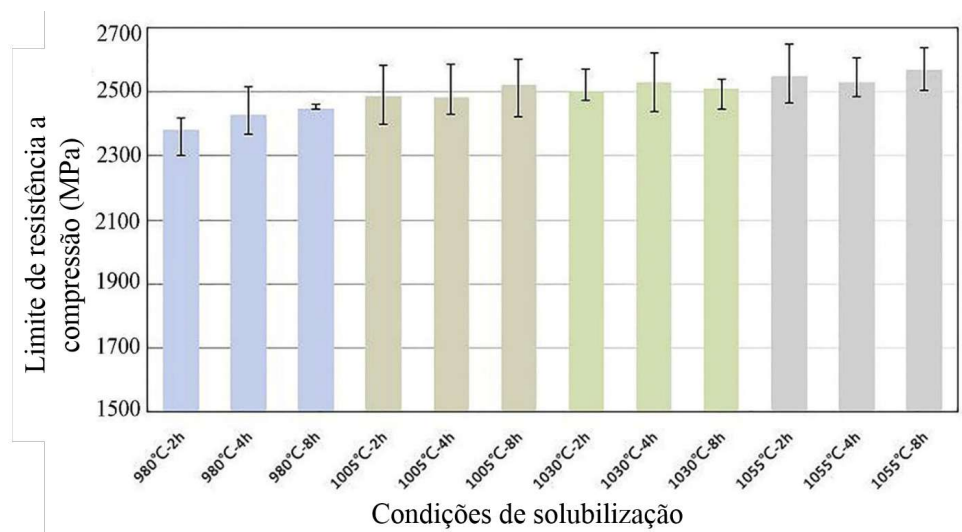


Figura 14 – Limite de resistência a compressão da liga $\text{Ni}_{60\%}\text{Ti}_{40\%}$ sob diferentes tratamentos de solubilização (adaptado de (36).)

A variação na dureza com diferentes condições de solubilização é exibida na Figura 15a. Os valores estão entre 670 e 710 HV e aumentam diretamente com a temperatura e o tempo, sendo equivalentes a uma dureza Rockwell de 59 e 61 HRC. Os valores médios da tenacidade à fratura por deformação plana (K_Q) de amostras de flexão de três pontos após tratamento térmico são mostrados na Figura 15b. A tenacidade à fratura tende a diminuir com o incremento da temperatura e do tempo. À medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta de 980 para 1050 °C, a resistência à fratura das amostras tratada por 2 h diminui de 17 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para 12 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (36).

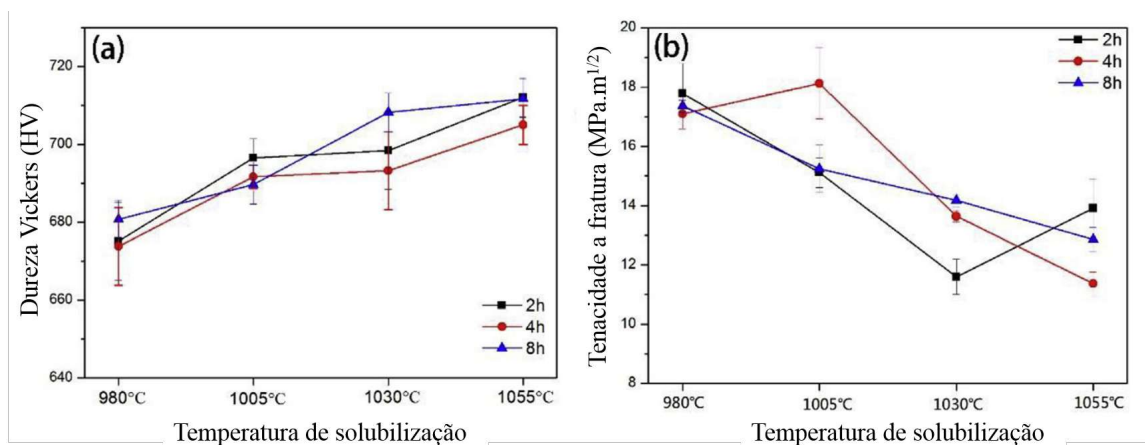


Figura 15 – Resultados de: (a) dureza Vickers e (b) tenacidade a fratura da liga $\text{Ni}_{60\%}\text{Ti}_{40\%}$ sob diferentes tratamentos de solubilização (adaptado de (36).)

2.3 Moagem de alta energia

Vale ressaltar a importância da morfologia dos pós para os processos de manufatura aditiva. Diversos autores citados neste trabalho afirmaram utilizar pós obtidos por atomização a gás, por propiciar geometria perfeitamente esférica e facilitar seu escoamento no sistema de alimentação. No entanto, a moagem de alta energia, também conhecida por *mechanical alloying* (MA), é uma eficiente ferramenta para produção do intermetálico NiTi a partir de pós individuais. Neste método, ocorrem colisões de alta energia entre as esferas e o frasco que levam a repetidas soldas a frio e fratura dos pós, resultando na obtenção da liga como também, é possível controlar o tamanho e a forma da partícula a um baixo custo (37). Utilizando esta rota de tratamento de pós, peças densas e com boas propriedades mecânicas foram obtidas a partir do Ti HDH processados por FSL. Obteve-se pós quase-esféricos e com boa escoabilidade (38).

Os pós elementares de níquel e titânio com uma composição nominal equiatômica, com tamanho de partícula em cerca de $10\ \mu\text{m}$, foram ligados mecanicamente em um moinho de esferas planetário de alta energia em diferentes condições de moagem (5, 10, 20, 40 e 60 h). Utilizou-se atmosfera protetora de argônio a fim de evitar contaminação pelo ar atmosférico. A investigação revelou que o aumento do tempo de moagem leva a uma redução no tamanho dos cristalitos e, após 60 h, o Ti dissolveu-se na rede de Ni e a fase NiTi (B2) foi obtida. Com o incremento do tempo de moagem, a morfologia dos pós passou de lamela para globular, como visto na Figura 16, sem evidências de contaminação por oxigênio (37).

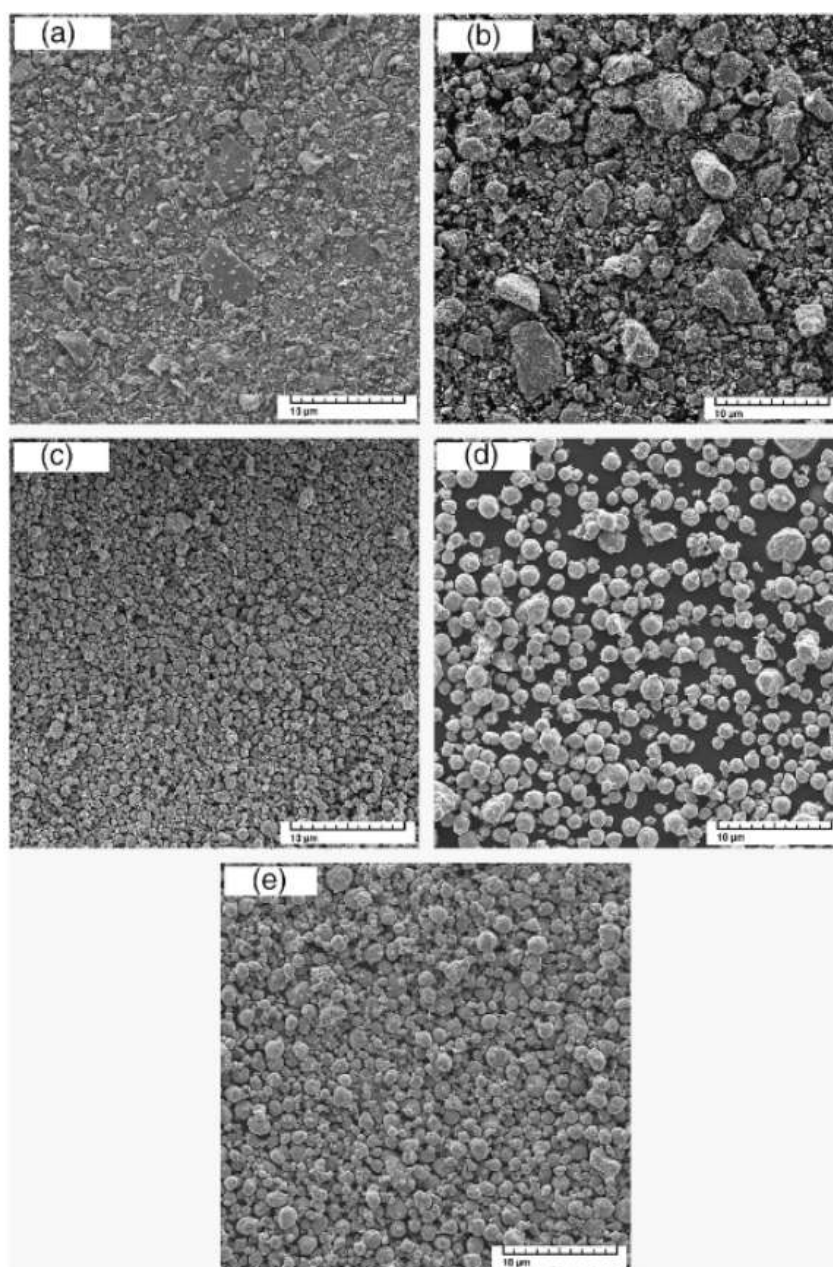


Figura 16 – Micrografias dos pós de Ni e Ti, com tamanho médio de $10 \mu\text{m}$, moídos em diferentes tempos: (a) 5 h, (b) 10 h, (c) 20 h, (d) 40 h e (e) 60 h (37).

Neste outro trabalho envolvendo pós de Ni ($150\ \mu\text{m}$) e Ti ($250\ \mu\text{m}$) em proporção equiatômica (Figura 17), não foi verificado arredondamento da partícula em nenhuma das etapas de moagem, prevalecendo o aspecto de *flake* nos diferentes tempos analisados. Foi utilizado moinho de outro fabricante, rotação e razão esfera-pó diferentes e adição de 1% em peso de álcool para prevenir a aderência de pó no jarro. Não houve menção do uso de atmosfera protetora durante a moagem, nem da ocorrência de oxidação. Por difração de raios x caracterizou-se não haver reação entre Ni e Ti mesmo após 312 h (39).

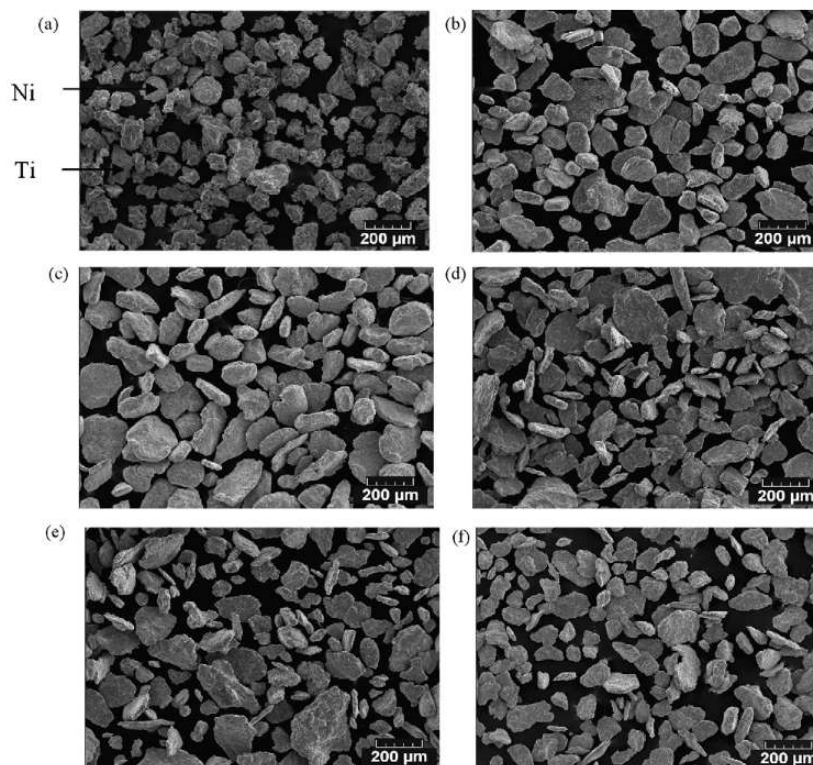


Figura 17 – Micrografias de pós de Ni ($150\ \mu\text{m}$) e Ti ($250\ \mu\text{m}$) moídos em diferentes tempos: (a) antes, (b) 36 h, (c) 60 h, (d) 204 h, (e) 240 h e (f) 312 h (39).

Teixeira (33), em sua tese de doutorado no IME, também conduziu um estudo de MA variando o tempo de moagem de 5 em 5 min, até o limite de 30 min. Não foram encontrados indícios da formação de intermetálicos do sistema Ni-Ti. A partir de 15 min de moagem foi possível alcançar uma microestrutura lamelar formada por lamelas alternadas de níquel e titânio em uma única partícula, e em 25 min, obteve-se uma distribuição mais fina e homogênea e com elevado rendimento. Esta capacidade de rendimento foi imprescindível para performance diferenciada ao produzir a liga de NiTi por SPS a partir deste pó de MA. Na Figura 18 a formação de lamelas é mostrada nas micrografias obtidas em MEV com o detector de elétrons retroespalhados e no mapeamento por EDS.

A preparação de pós por *mechanical alloying* nem sempre permite o arredondamento da partícula, e quando ocorre, o elevado tempo de moagem pode inviabilizar a produção em grande quantidade. Equipamentos e parâmetros do processo podem influenciar dras-

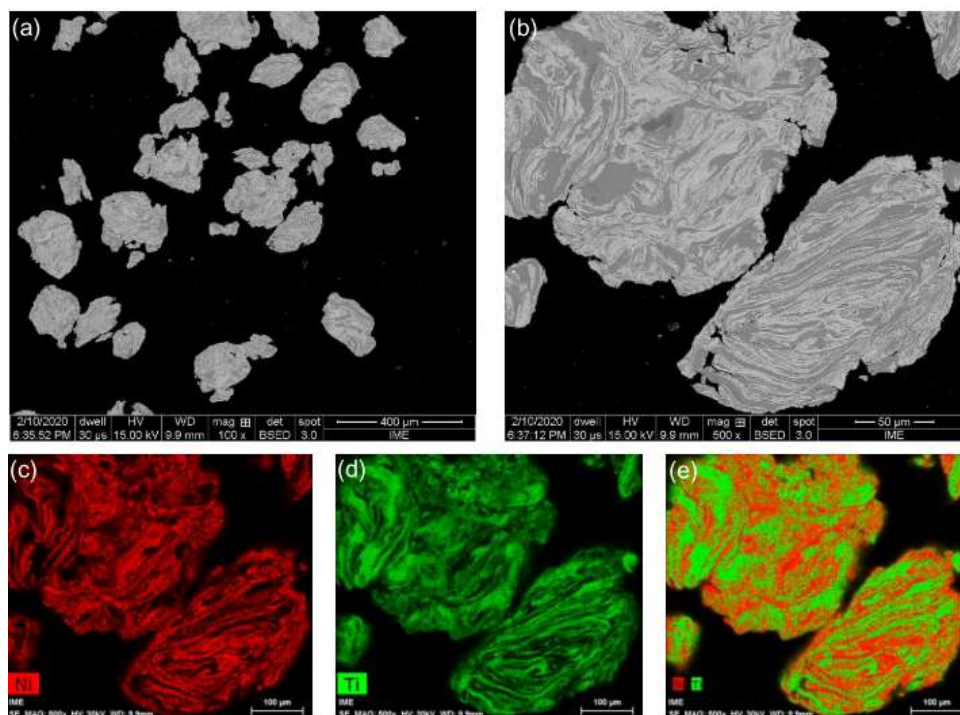


Figura 18 – Micrografias da estrutura lamelar de Ni e Ti formada por MA em 25 min: (a) e (b) MEV-BSED; (c) (d) e (e) Mapeamento por EDS (33).

ticamente na morfologia obtida. Contudo, a possibilidade de formação do intermetálico NiTi ainda na etapa de moagem, motiva a obtenção de pós para manufatura aditiva por esta rota.

2.4 Processos de manufatura aditiva

Manufatura aditiva (*additive manufacturing* - AM) (40) é o termo formalizado para o que costumava ser chamado de prototipagem rápida e o que é popularmente chamado de impressão 3D (tridimensional). O termo prototipagem rápida é usado em uma variedade de seguimentos industriais para descrever o processo de criar rapidamente uma representação do sistema antes da liberação ou comercialização final. Em outras palavras, a ênfase está na criação de algo rapidamente e que a saída é um protótipo ou modelo básico a partir do qual modelos adicionais e, eventualmente, o produto final serão derivados (41).

Os usuários da tecnologia perceberam que esse termo é inadequado e, em particular, não descreve efetivamente aplicações mais recentes da tecnologia. Melhorias na qualidade da produção dessas máquinas podem proporcionar um vínculo muito mais próximo com o produto final. Atualmente, muitas peças são fabricadas diretamente nessas máquinas, portanto, não é possível rotulá-las como simples protótipos. O termo prototipagem rápida também ignora o princípio básico dessas tecnologias, pois todas elas fabricam peças usando uma abordagem aditiva (41).

A AM pertence a uma classe de inovações que podem desenvolver modelos físicos automaticamente a partir de informações em CAD (*Computer Aided Design*). É uma tecnologia de fabricação camada por camada que, em geral, inicia-se por um modelo tridimensional feito em computador da peça a ser produzida. Essa representação digital da peça é dividida em camadas virtuais por software apropriado. Cada camada, que representa uma seção transversal da peça desejada, é enviada para a máquina, onde é construída sobre a camada anterior. Esse processo, construindo a peça camada por camada a partir do zero, é repetido até que a peça seja concluída, como mostra a Figura 19. Os sistemas AM podem produzir modelos a partir de dados CAD 3D, tomografia computadorizada e ressonância magnética, bem como sistemas de digitalização 3D, capazes de unir materiais líquidos, em pó ou em folha para formar objetos físicos. As máquinas de AM podem processar plástico, papel, cerâmica, metal ou compósitos, conforme suas características construtivas (15).

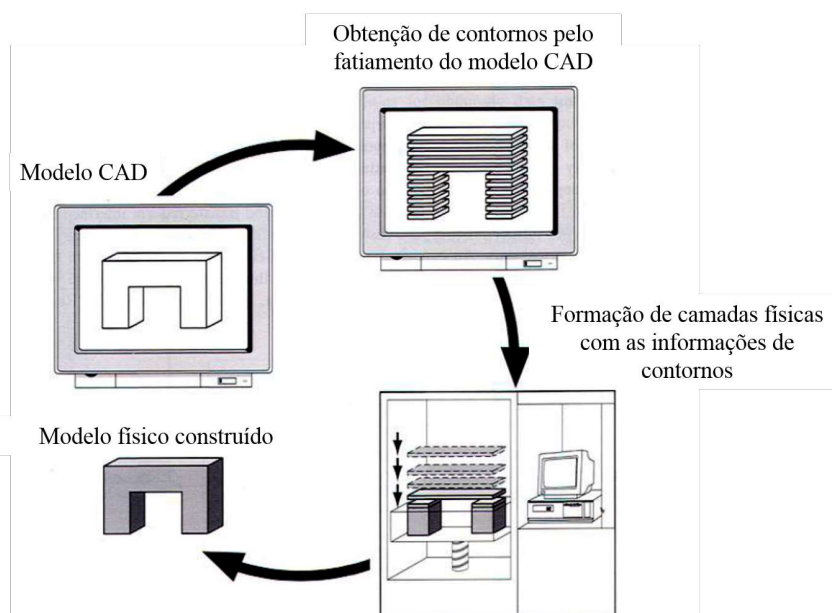


Figura 19 – Princípio do processo de manufatura aditiva (adaptado de (15)).

De um modo geral, independentemente das características individuais de cada técnica, existem algumas etapas básicas, mostradas na Figura 20.

Todas as peças de AM devem começar a partir de um modelo digital que descreva completamente a geometria externa. Isso pode envolver o uso de praticamente qualquer software profissional de modelagem de sólidos CAD, mas a saída deve ser uma representação 3D sólida ou de superfície (40).

No pré-processamento, converte-se o arquivo CAD em STL (*stereolithography*), que é aceito na maioria das máquinas de AM, e se tornou um padrão de fato. Este arquivo descreve as superfícies externas fechadas do modelo CAD original e forma a base para o cálculo das fatias. Inclui-se também no modelo suportes ou outras adaptações para manufatura, se necessário. O equipamento de AM deve ser configurado com os parâmetros

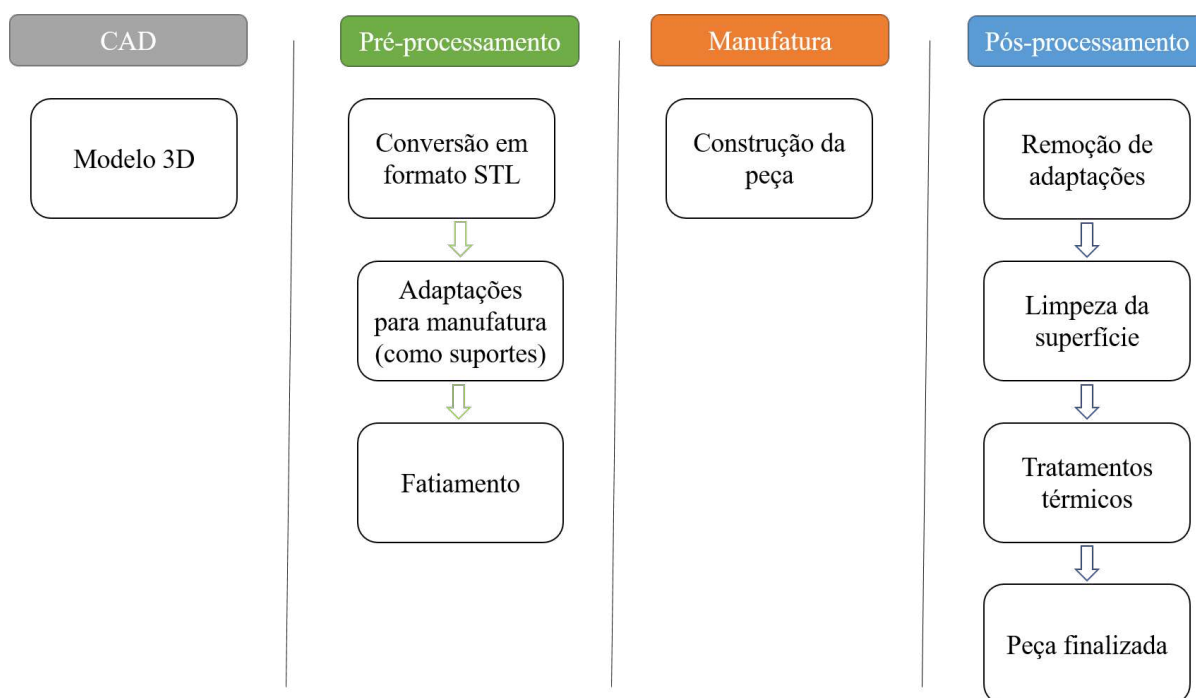


Figura 20 – Fluxo de trabalho típico de um processo de manufatura aditiva.

de construção (material, fonte de energia, espessura da camada, tempos, etc.) (40).

A etapa de manufatura, a construção propriamente dita, é realizada de forma automatizada e a máquina pode continuar amplamente sem supervisão. Somente o monitoramento para garantir que não ocorram erros, como falta de material, energia ou falhas de software, etc. (40).

No pós-processamento, os suportes de construção são removidos e procedida a limpeza. As peças agora podem estar prontas para serem usadas. No entanto, também podem exigir um tratamento posterior, como cura adicional em materiais poliméricos termofixos, como tratamentos térmicos/sinterização adicional em metálicos e cerâmicos, como tratamento superficiais e/ou operações de usinagem adicional para estarem adequadas ao uso. Assim como, pode-se exigir preparação e pintura para fornecer uma textura e acabamento de superfície aceitáveis. As operações de pós-processamento podem ser trabalhosas e demoradas se os requisitos de propriedades e de acabamento forem muito exigentes (42) e (15).

Embora os processos AM compartilhem da mesma filosofia, cada processo possui suas características específicas em termos de materiais, procedimentos de processamento e situações aplicáveis. A capacidade de obter componentes metálicos de alto desempenho com boas propriedades microestruturais e mecânicas, também é função dos vários processos de AM, de acordo com os diferentes mecanismos de interação laser/elétrons-pó (sensibilização do leito de pó *versus* alimentação coaxial por fluxo gasoso) e os vários mecanismos metalúrgicos (por exemplo, fusão parcial *versus* fusão completa) (43). Esta revisão da

literatura se atém em abordar os processos mais usuais de manufatura aditiva em ligas metálicas, sobretudo o NiTi.

O primeiro passo para o processamento de NiTi por AM é a preparação do pó. A proporção dos pós elementares de Ni e Ti são fatores importantes para garantir as propriedades funcionais desejadas no produto final, caso o pó utilizado como matéria-prima não seja o da própria liga. As peças fabricadas a partir de um pó rico em Ti (até 51%_{at.}Ti) exibem o efeito de memória da forma. Por outro lado, aqueles fabricados a partir de pó de composição equiatômica a rica em Ni (até 56%_{at.}Ni ou 60%_{p.}Ni) demonstram um comportamento de superelasticidade após o subsequente solubilização e envelhecimento (2).

O segundo requisito importante são os parâmetros de processamento. Os parâmetros ideais são desenvolvidos metodicamente para garantir que o produto final não seja apenas totalmente denso (se a aplicação não requisitar um produto com porosidade e controlada), mas também mostre um baixo nível de impurezas (C, O, N e H). Esses dois requisitos são importantes, pois afetam o desempenho mecânico e o sucesso das possíveis aplicações (2).

Outro requisito importante é fornecer uma atmosfera inerte (por exemplo, argônio) durante todo o processamento para minimizar a oxidação e inclusão de impureza (como, oxigênio e carbono), melhora o acabamento superficial, aumenta a densidade e proporciona um comportamento funcional semelhante ao NiTi processado convencionalmente. O nível de impureza é recomendado como inferior a 500 ppm nas peças produzidas, com base na norma ASTM F2063-05. Além de fornecer atmosfera inerte, é sugerido o pré-aquecimento da plataforma de construção antes da fabricação, a fim de reduzir as tensões residuais (2).

2.4.1 Fusão Seletiva a Laser (FSL)

A fusão seletiva a laser (FSL) é uma das técnicas baseadas na fusão do leito de pó. Também é conhecida como uma forma avançada de sinterização seletiva a laser (SSL), que permite a fusão total do pó de metal e produz uma peça homogênea (44).

Na fabricação por FSL, um modelo CAD da peça pretendida é virtualmente cortado em camadas horizontais na faixa de 30 a 100 μm de espessura. Durante o processo, um feixe de laser focalizado transmite as informações de contorno de cada camada virtual para o leito de pó metálico, que funde e solidifica localmente ponto-a-ponto conforme o trajeto de varredura do laser. Após a varredura de uma camada, a plataforma de construção é abaixada na distância da espessura da próxima camada e recoberta por pó. A varredura de cada camada subsequente pelo laser e o recobrimento da plataforma com pó são repetidos até que todas as camadas tenham sido processadas (45).

A peça é fixada à plataforma de construção através de estruturas de suporte e pode ser removida da máquina diretamente após a conclusão da peça. A representação

esquemática da FSL é mostrada na Figura 21 (45).

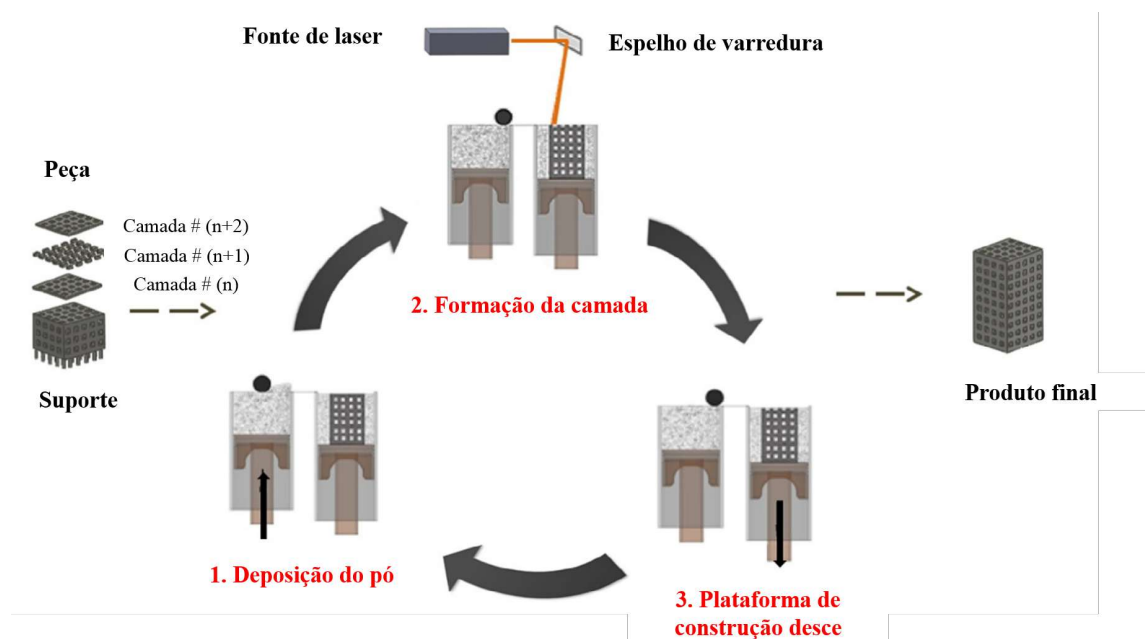


Figura 21 – Sequência de operações executadas na FSL ou em outros processos baseados em leito de pó (adaptado de (2)).

A fusão seletiva a laser foi desenvolvida em 2002. Essa técnica foi adotada pela indústria biomédica como um dos métodos de fabricação de peças metálicas complexas. Um dos primeiros estudos é sobre a fabricação de implantes de mandíbula e osso para aplicações odontológicas e ortopédicas. Os dias atuais mostram que a FSL tem sido a técnica de fusão de leito de pó de metal mais popular na produção de biomateriais metálicos em comparação com outras técnicas de AM. Esta circunstância está alinhada para torná-la mais produtiva e economicamente atraente, porém a dimensão das peças se limitam as dimensões da câmara de construção (2).

No estudo de Zhang, Chen e Coddet (46), a produção *in-situ* da liga NiTi, ou seja, a partir de mistura em razão atômica de 1:1 de pós elementares de Ni e Ti, sintetizada por FSL, apresentou uma microestrutura típica de martensita refinada com baixa velocidade de varredura (Figura 22). De acordo com o pequeno volume de amostra fundida, o processo de resfriamento na FSL pode ser considerado como um procedimento que introduz tensões residuais, como ocorre na solidificação da poça fundida da soldagem por fusão, pela sua elevada taxa de resfriamento, que é dependente do parâmetro do processo a laser e da forma geométrica da peça. Para se estimar a distribuição elementar, foi realizada a medição por EDS pontual durante análise de MEV. Os elementos níquel e titânio foram detectados na microestrutura martensítica (ponto A), com a razão atômica Ni:Ti em cerca de 49:51 (46).

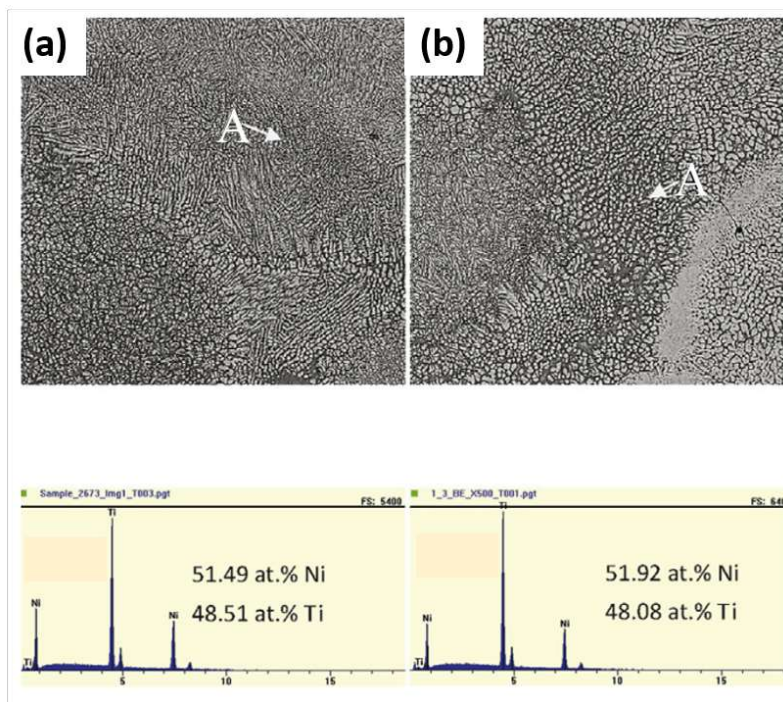


Figura 22 – Caracterização da microestrutura por MEV com respectivo espectro de EDS do ponto A indicado, em amostras processadas com diferentes velocidades de varredura: (a) 0,1 m/s e (b) 0,15 m/s (adaptado de (46)).

Na Figura 23 pode-se observar que os difratogramas mostrados elucidam dois fenômenos distintos. Claramente percebe-se que a fase principal NiTi (B19') pode ser encontrada em amostras com baixas velocidades de varredura do laser (0,05 a 0,2 m/s). Nesta faixa de velocidade, a densificação medida por Arquimedes foi acima de 99%. Alternativamente, os picos intensos de difração correspondentes ao NiTi₂ foram claramente identificados em amostras usando altas velocidades de varredura (0,25 e 0,4 m/s). Pelo diagrama de fases (Figura 1), verifica-se que a temperatura para formação de NiTi₂ (984 °C) é inferior à do NiTi (1310 °C) (46).

No trabalho de Wang et al (18) os difratogramas de DRX na Figura 24 mostram que a fase martensítica B19' e Ni₃Ti formaram-se a 80 J/mm³. Em uma densidade de energia mais alta, formou-se também NiTi₂, juntamente com B19' e Ni₃Ti. O recozimento foi aplicado na amostra de 80 J/mm³ com a motivação de promover a dissolução das fases secundárias indesejadas e promover a formação da fase NiTi no campo de estabilidade de B2 a temperatura ambiente. No entanto, os resultados indicam que o Ni₃Ti se torna a fase predominante ao invés de ser eliminada, com o surgimento da fase austenítica B2.

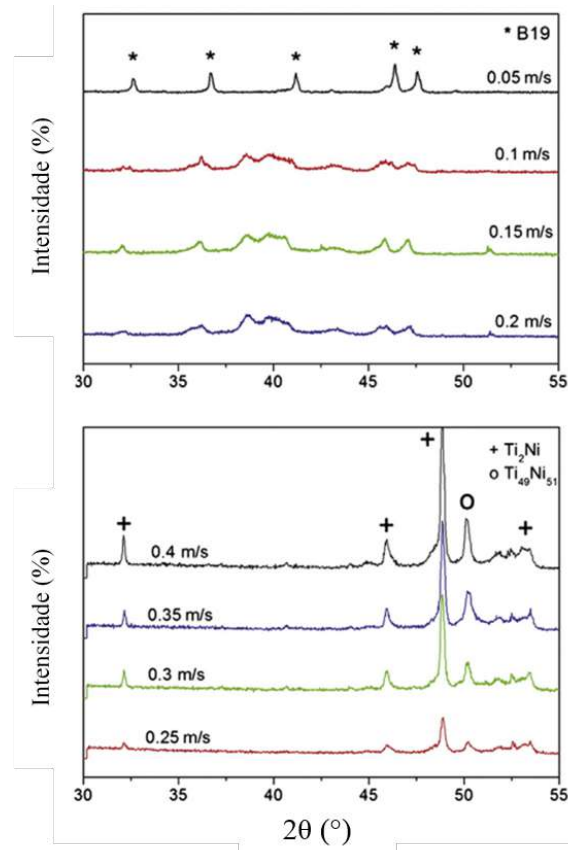


Figura 23 – Difratoformas de DRX para amostras produzidas por FSL em diferentes velocidades de varredura (adaptado de (46)).

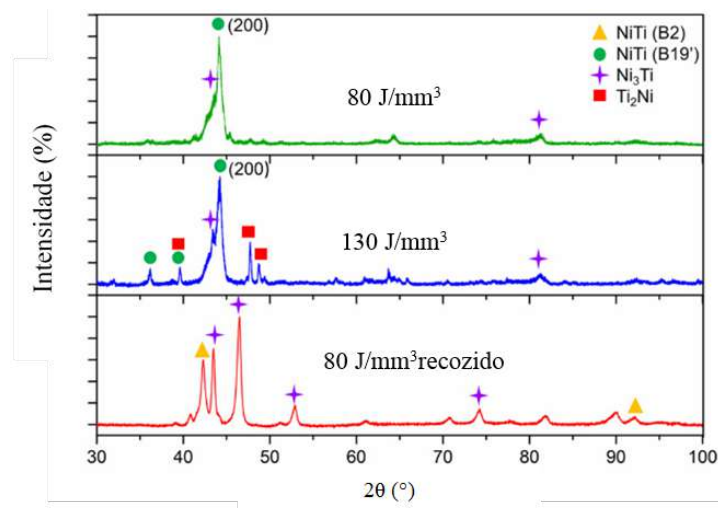


Figura 24 – Difratoformas de DRX para amostras produzidas por FSL em diferentes densidades de energia (adaptado de (18)).

2.4.2 Fusão por Feixe de Elétrons (EBM)

Assim como na FSL, na fusão por feixe de elétrons, também conhecida por *electron beam fusion* (EBM) (40), o equipamento é dotado de um sistema de deposição do pó, pela plataforma de construção, e uma fonte de energia. No entanto, o sistema utiliza energia de feixe de elétrons ao invés de laser no processamento (Figura 25).

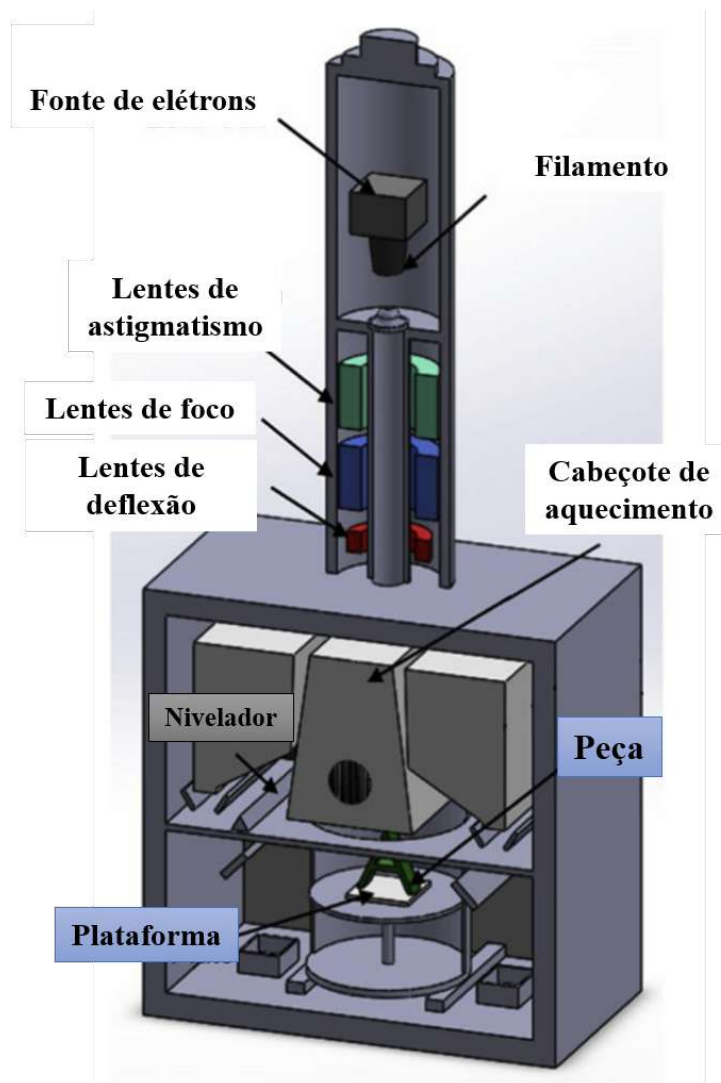


Figura 25 – Representação esquemática de um sistema EBM (adaptado de (18)).

Devido a algumas características inerentes aos feixes de elétrons, é essencial que o processo EBM ocorra sob alto vácuo. Além disso, é provável que uma condição altamente reativa de alguns metais e ligas capturem impurezas à medida que são expostos ao ar. A câmara de vácuo é usada para criar um ambiente adequado ao processo e, assim, garante a integridade das peças fabricadas por EBM, normalmente com maior limitação de tamanho que as produzida por FSL em função das dimensões da câmara de vácuo (44).

Em 2010, os trabalhos de pesquisa de AM em metais no campo biomédico foram dominados pelo EBM se comparado a outras técnicas. Recentemente, o crescimento dos

trabalhos de pesquisa sobre EBM tornou-se mais competitivo em relação ao FSL. A escolha do EBM na fabricação dos componentes de reposição mais solicitados para peças biomédicas é devida à coerência de sua fonte de energia. Assim, a alta potência do feixe de elétrons aprimorou a capacidade de fabricar produtos com menor tensão residual, porém com maior rugosidade superficial. Como resultado, a baixa tensão residual é obtida em processos de alta temperatura (44).

Além disso, o EBM é capaz de suportar uma maior velocidade de fabricação em comparação com a sua contraparte convencional, como a fusão seletiva a laser (44). No entanto, há poucas pesquisas dedicadas a fabricar NiTi através do método EBM devido às complicações esperadas, como acabamento superficial ruim, alto desvio geométrico e elevado custo do equipamento (2, 18).

A FSL e o EBM representam a perspectiva de produzir produtos metálicos com novas arquiteturas microestruturais controladas. Esse recurso, combinado com a capacidade de fabricar sistemas de materiais complexos e ao mesmo tempo multifuncionais, coloca-os na vanguarda das tecnologias avançadas de fabricação, especialmente para peças pequenas e acessórios especiais (47).

2.4.3 Deposição com Energia Direcionada (DED)

Outros métodos de AM menos comuns empregados para fabricar dispositivos de NiTi são as técnicas baseadas em fluxo. Deposição com energia direcionada (DED) é outro termo comum para os métodos baseados em fluxo. Com base em sua aplicação, as técnicas DED são nomeadas por termos diferentes, incluindo LENS (*Laser Engineered Net Shaping*), DLF (*Direct Light Fabrication*), LC (*Laser Consolidação*), *Laser Cladding* e SDM (*Shape Deposition Manufacturing*).

Nestes processos, um fluxo controlado de pó é injetado através de um alimentador na poça de fusão enquanto o laser realiza a varredura (Figura 26). Geralmente, existem dois métodos para fornecer o pó fundido sobre a plataforma. No primeiro método, a lente de foco e o bico permanecem estacionários durante o processo, de modo que a mesa se move nos eixos x e y conforme a geometria da peça. No segundo método, a mesa é estacionária enquanto a lente de foco e o bico se movem com base nas informações de dados CAD. Nos dois métodos, o bico e a lente de foco se movem para cima por uma camada de espessura após o passe anterior. Este procedimento continua até que o produto final seja obtido (2).

Processos DED também podem se classificar pela forma em que o fluxo de pó interage com o feixe laser. Pela técnica DED convencional, o fluxo de pó se funde pela ação direta da poça de fusão formada pelo substrato. Enquanto a tecnologia denominada por EHLA (*Extreme High-Speed Laser Material Deposition*), representado pela Figura 26, cria uma região focal dos pós alimentados acima da poça de fusão a fim de fundir os pós

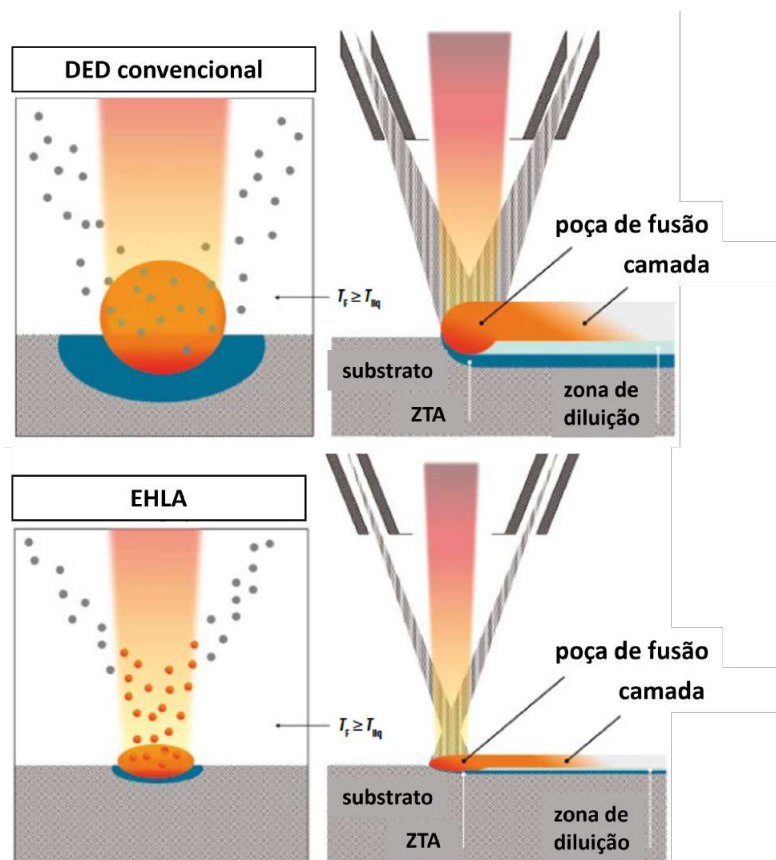


Figura 26 – Representação esquemática do processo DED (adaptado de (48)).

em fluxo antes de atingir a poça fundida. Como resultado, tem-se o aumento na taxa de deposição de material sobre o substrato e capacidade de aproveitamento da matéria-prima na ordem de 99%, proporcionando maior eficiência e economia de recursos (48, 49).

2.4.4 Características dos pós

O conhecimento sobre a capacidade de escoamento dos pós é primordial para melhoria da eficiência na metalurgia do pó, sobretudo nos processos de manufatura aditiva. No processo de fusão seletiva a laser, em que uma peça sólida é construída camada a camada pela sensibilização do feixe de laser sobre uma fina camada de pó, entender seu comportamento reológico é o melhor caminho para alcançar elevados níveis de eficiência e produtividade, bem como, assegurar a qualidade final do produto. Todavia, variações na matéria-prima podem levar a alterações na densidade, deposição heterogênea de camadas, baixa resistência mecânica e superfície rugosa (50).

A reologia dedica-se ao estudo do escoamento de fluidos complexos, como suspensões, pastas, cremes e grãos, mediante uma força aplicada. Materiais granulares devem ser tratado com atenção especial por apresentar comportamento dúbio em função da tensão aplicada: ora comportam-se como sólido, ora como fluido. Além disso, muitos outros

parâmetros influenciam a reologia de pós, como sua morfologia, tamanho, rugosidade superficial, propriedades químicas, forças de atração entre partículas, etc.. As forças coesivas de atração são induzidas por ligações de Van der Waals, pontes capilares e cargas eletrostáticas. Tipicamente, quando o tamanho da partícula é inferior a $50 \mu\text{m}$, as forças de atração são maiores que seu próprio peso. As propriedades macroscópicas do conjunto de partículas são governadas pelas forças coesivas. Por estes motivos, caracterizar as propriedades reológicas não é uma tarefa fácil (51).

Em processos de manufatura aditiva, como a FSL, a literatura atual (2, 52) indica ser desejado que a matéria prima seja composta de partículas rigorosamente esféricas, como as produzidas pelos processos de atomização (Figura 27). A geometria esférica propicia o aumento da densidade de empacotamento e da performance reológica, como visto na Figura 28. Conseqüentemente, matérias-primas de qualidade consistem em sua maior parte de pós esféricos e um pequeno percentual de partículas irregulares (53). Diversos autores, que trabalham com diferentes processos de manufatura aditiva de NiTi, relataram trabalhar com pós produzidos por atomização a gás:

- FSL - Andani et al.(54), Moghaddam et al.(55), Wang et al. (18) e Xiong et al. (56);
- DED - Wang et al. (18) e Bagheri et al. (57);
- EBM - Wang et al. (18).

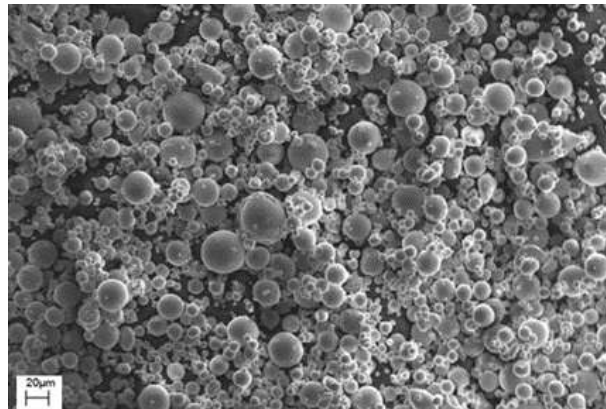


Figura 27 – Micrografia obtida no MEV do NiTi produzido por atomização (58).

A análise morfológica geralmente envolve técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e tomografia computadorizada. Também são utilizados parâmetros dimensionais a fim de gerar um número que represente a geometria da partícula para sua quantificação (53). Como contornos de partículas pequenas podem apresentar significativa irregularidade, ou até mesmo impossibilidade de serem representadas por figuras geométricas, são empregados os diâmetros estatísticos de Feret e Martin (Figura 29). O diâmetro de Feret considera a distância entre duas tangentes em lados opostos

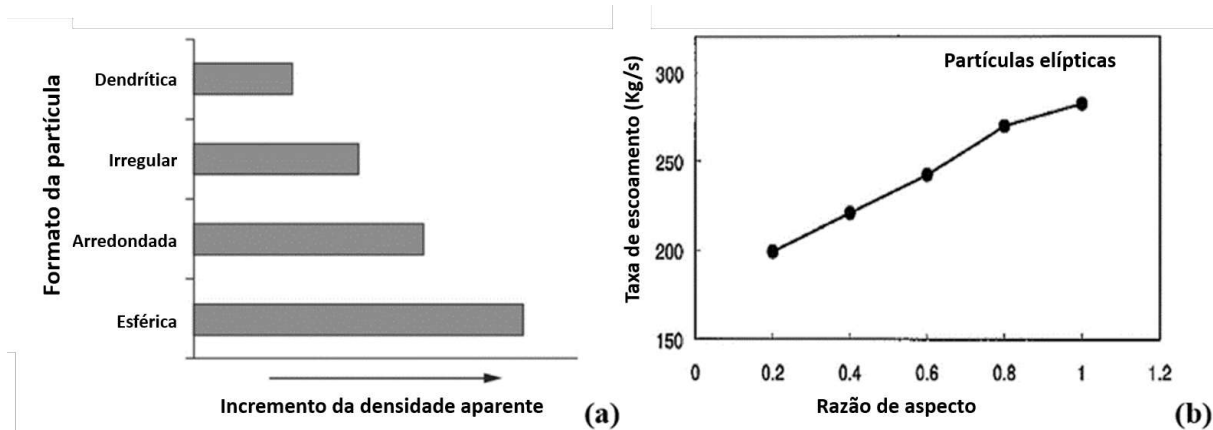


Figura 28 – Variação da geometria da partícula em função da: (a) densidade aparente (59) e (b) taxa de escoamento (60).

da partícula analisada. O diâmetro de Martin é a distância entre lados opostos medida transversalmente em uma linha que divide a área projetada (61). A razão de aspecto também é uma aproximação comumente empregada em análises de forma, a qual considera a razão entre comprimento e largura ou entre largura e espessura, onde o valor encontrado para uma esfera ideal é 1 (53).

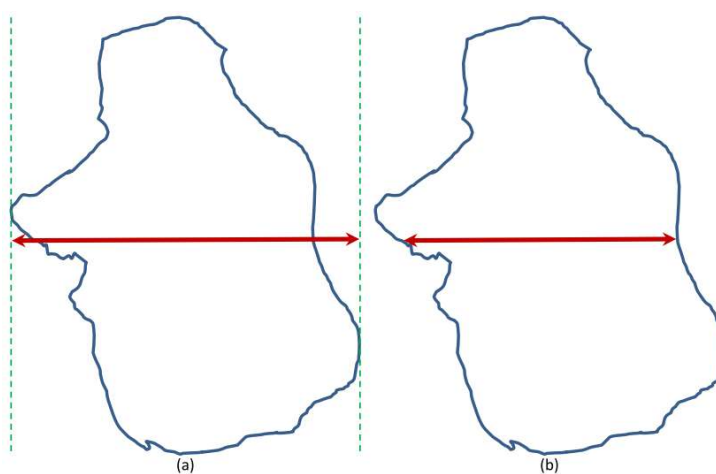


Figura 29 – Ilustração do (a) diâmetro de Feret e (b) diâmetro de Martin (61).

Os resultados da distribuição do tamanho de partícula são geralmente apresentados em uma curva diferencial para distinguir a moda, o tamanho médio e mediano das partículas da matéria-prima e um gráfico cumulativo que identifica o conteúdo do volume em termos de medidores de tamanho (D_{10} , D_{50} e D_{90}). Pelo exemplo dado na Figura 30, $D_{10} = 20 \mu\text{m}$ indica que 10% da amostra de pó é menor que $20 \mu\text{m}$; $D_{50} = 45 \mu\text{m}$ representa o valor mediano e especifica que 50% do pó está abaixo de $45 \mu\text{m}$; e $D_{90} = 60 \mu\text{m}$ representa que 90% das partículas são menores que esse tamanho (53).

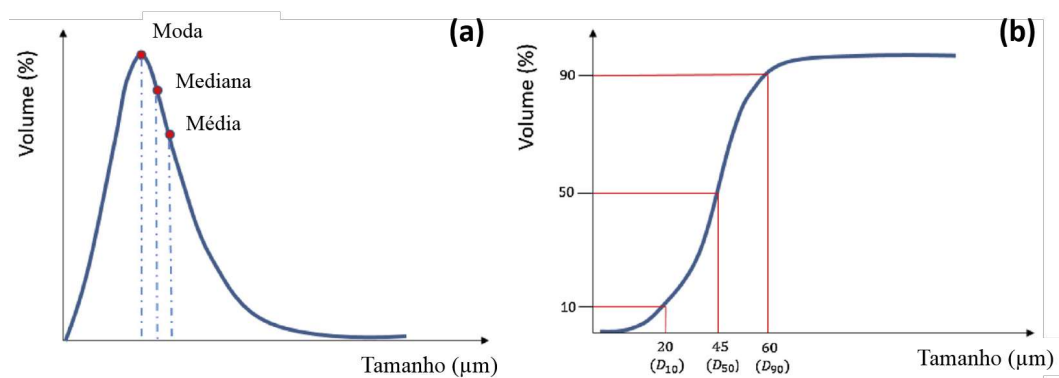


Figura 30 – Curvas de distribuição de tamanho de partícula: (a) diferencial e (b) cumulativa (adaptado de (53)).

2.4.4.1 Reômetro FT4 Freeman

O equipamento projetado para o estudo da reologia dos pós reômetro Freeman FT4 é mostrado na Figura 31a. Este trata-se de um instrumento controlado por computador que é capaz de medir simultaneamente a força e o torque requeridos para movimentar uma quantidade de pó encerrada em um vaso, utilizando-se de diferentes acessórios que são montados em um fuso acionado por motor elétrico, capaz de movimentar-se na direção vertical. A força é medida por um transdutor fixado na mesa onde coloca o vaso de testes. O torque é quantificado pela medição do momento atuante no eixo motriz por um transdutor de torque (62).

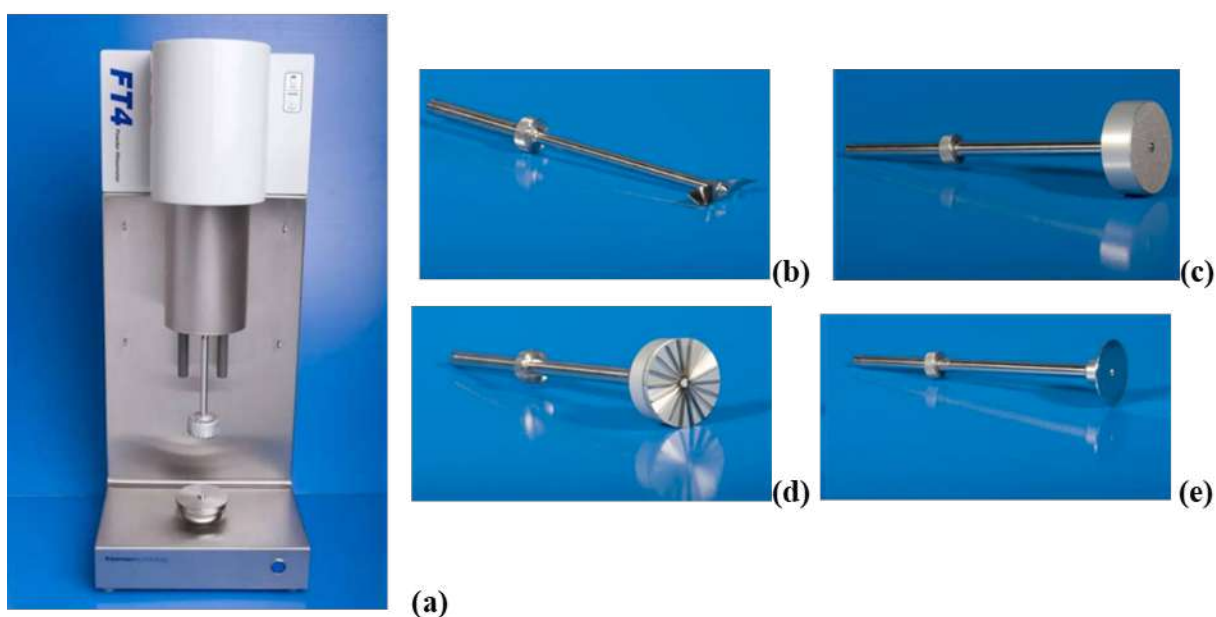


Figura 31 – Reômetro Freeman FT4 (a) e seus acessórios: lâmina (b), pistão ventilado (c), pistão de cisalhamento (d) e pistão de fricção (e)(62).

A partir dos princípios mencionados, sua utilização compartimenta-se em quatro módulo de ensaios: de pós compactados, escoamento dinâmico, cisalhamento e de processo. Para tal, o reômetro é dotado de vários acessórios para execução de seus diferentes ensaios. A lâmina torcida (Figura 31b) utilizada no condicionamento prévio dos pós, a partir da uniformização do leito de pó com movimentos suaves de rotação, descida e subida; e nos ensaios de escoamento dinâmico (63). O pistão de compactação, o qual comprime a amostra até a consolidação desejada (Figura 31c). A célula de cisalhamento (Figura 31d), dotada de dezoito lâminas usadas para cisalhar o pó sob compressão. O pistão de fricção (Figura 31e), simula as condições de atrito com a parede do reservatório ou conduto onde irá fluir (62).

O reômetro avalia as propriedades de escoamento dos pós em termos da energia requerida para fazê-los fluir. As forças impostas pelos movimentos de subida e descida da hélice (Figura 32), que causam a deformação e o escoamento dos pós, são medidas continuamente para calcular a energia de escoamento consumida. O ensaio é dividido em duas partes:

- Ciclo de condicionamento, no qual a lâmina, a uma velocidade de 100 mm/s, transpassa suavemente o leito de pó a fim de homogeneizá-lo e tornar os resultados reprodutíveis;
- Ciclo de ensaio, onde a lâmina move-se para baixo impondo um regime de compactação, forçando os pós a fluírem em volta da lâmina, o que gera uma concentração de tensão à sua frente.

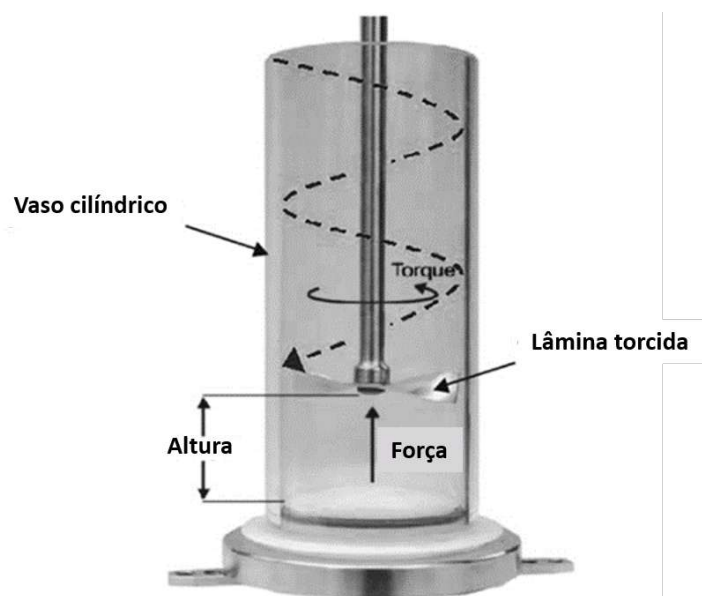


Figura 32 – Esquema de funcionamento do reômetro FT4 em análises dinâmicas (64).

O gráfico resultante deste ensaio é mostrado na Figura 33 para pós de $Ti_{13}Nb_{13}Zr$ obtidos por hidretação-dehidretação (HDH) e por atomização a plasma (PA). São realizados sete ciclos completos (condicionamento e ensaio) a fim de avaliar se o pó é afetado pelo escoamento, como a ocorrência de atrito, aglomeração, segregação, etc., e determinar a energia de escoamento estabilizada. Mais quatro sequências de testes são realizadas com redução gradual da velocidade (100, 70, 40 e 10 mm/s) para avaliar a sensibilidade do pó a variação da taxa de escoamento. A partir destes resultados, vários parâmetros podem ser caracterizados, a citar os descritos a seguir (64).

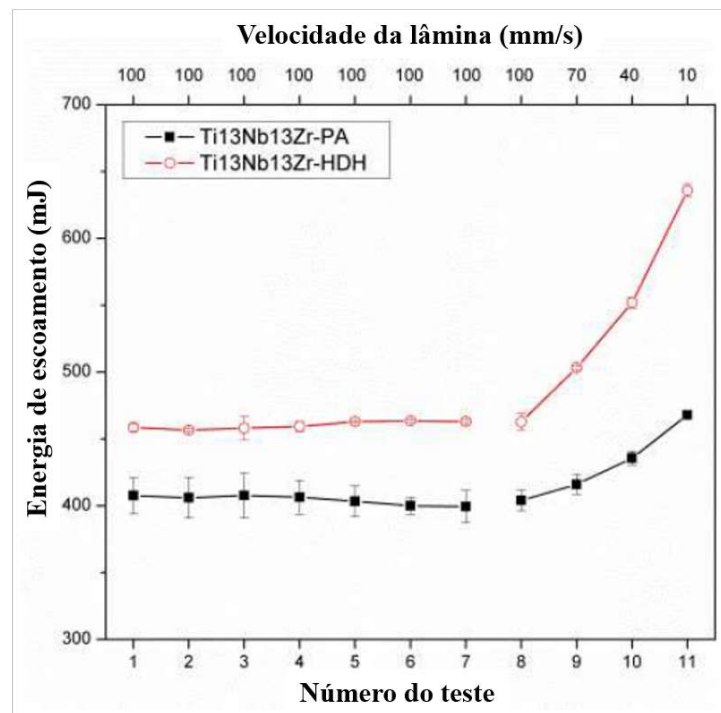


Figura 33 – Medidas de energia de escoamento com velocidades fixa e variável da lâmina (65).

A Energia Básica de Escoamento (BFE) representa a energia necessária para deslocar o pó previamente condicionado durante o movimento de descida da lâmina no sétimo ciclo, como representado pela Equação 2.1. Como o parâmetro BFE não leva em consideração a massa da amostra, para comparação de valores entre pós de diferentes densidades é mais apropriado utilizar a Energia Básica de Escoamento Normalizada (NBFE), que corresponde a razão entre o BFE e a massa de pó (Equação 2.2).

$$BFE(mJ) = Energia - de - escoamento - 7 \quad (2.1)$$

$$NBFE(mJ/g) = \frac{BFE}{Massa} \quad (2.2)$$

O Índice de Estabilidade (SI) é o fator pelo qual é possível determinar se houve mudança na energia de escoamento durante os sete primeiros ciclos de condicionamento, e

assim caracterizar se o pó foi de alguma forma afetado pelo escoamento. O SI é determinado pela razão entre a energia de escoamento no sétimo ciclo com o primeiro (Equação 2.3).

$$SI = \frac{BFE}{Energia - de - escoamento - 1} \quad (2.3)$$

Já o Índice de Taxa de Fluxo (FRI) relaciona a energia de escoamento com a redução de velocidade da lâmina, avaliando a sensibilidade do pó a variações na taxa de fluxo. É determinado pela razão da energia de escoamento no décimo primeiro ciclo (10 mm/s) com o oitavo ciclo (100 mm/s), como mostrado pela Equação 2.4.

$$FRI = \frac{Energia - de - escoamento - 11}{Energia - de - escoamento - 8} \quad (2.4)$$

E por fim, tem-se a Energia Específica (SE), que é o valor de energia por massa necessária para deslocar o pó condicionado durante o movimento de subida da lâmina. A energia assim medida depende mais das forças coesivas e do intertravamento mecânico entre as partículas que da influência da compressibilidade.

Para cada pó analisado, o ensaio dinâmico deve ser repetido três vezes e o valor reportado no gráfico da Figura 33 corresponde ao valor médio (63, 64).

2.5 Estado da arte

Nesta seção são apresentados aspectos relativos ao desenvolvimento científico e tecnológico referentes aos processos de manufatura aditiva, em especial, a elaboração da liga NiTi com efeito memória de forma e superelasticidade.

A manufatura aditiva de metais se desenvolveu rapidamente na última década para se tornar uma tecnologia disruptiva capaz de revolucionar a maneira como são projetados produtos de vários setores industriais. Os primeiros desenvolvedores da tecnologia, como as indústrias biomédica e aeroespacial, mostraram que os melhores componentes projetados por AM oferecem melhorias substanciais de desempenho em relação aos projetos atuais. No entanto, um enfoque detalhado e abrangente sobre a microestrutura e as propriedades mecânicas dos metais e ligas fabricados de forma aditiva são menos relatados. Para alcançar todo o potencial que a AM de metais pode oferecer, especialmente para peças estruturais, é imperativo compreender por completo a anisotropia e heterogeneidade microestrutural e das propriedades mecânicas que geralmente ocorrem neste processo (16).

Na fabricação da liga NiTi por FSL na tese de doutorado de Oliveira (17), a densidade de energia manteve-se entre 21,32 e 45,71 J/mm³, sendo que os melhores resultados forma na faixa de 30 J/mm³. Além da porosidade e trincas, foi observado no estudo muitas partículas de Ti ainda retidas na microestrutura resultante da interdifusão incompleta entre o Ni e Ti irradiados pela ação do laser. Na Figura 34 são mostradas as

caracterizações feita pelo autor por MEV-BSED, também com 50 e 500 X, da região de topo.

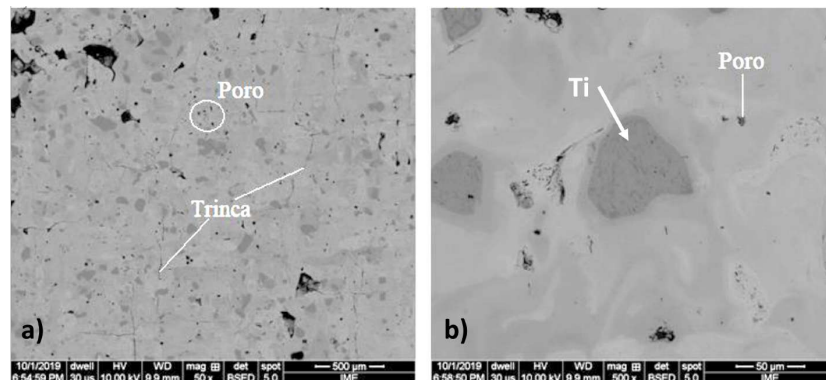


Figura 34 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED de amostra com 30 J/mm^3 da região de topo: a) 50 X e b) 500 X. (17)

Variáveis de processamento por AM, tais como: diâmetro do feixe, ciclo térmico do processo, taxa de deposição, modo de deposição ou estratégia de varredura; impactam em diferenças microestruturais na peça fabricada (16).

Em uma liga NiTi equiatômica produzida por FSL, verificou-se que a direção de construção e o esquema de varredura afetam a textura da microestrutura, e conseqüentemente a resistência a tração, ductilidade, memória de forma e a estabilidade funcional. Corpos de provas foram extraídos nas três direções ortogonais de construção: horizontal (H), lateral (L) e vertical (V) de chapas obtidas por duas estratégias de varreduras diferentes, conforme mostrados na Figura 35. O ensaio de tração até a ruptura (Figura 36) mostrou que a amostra H0, retirada da direção horizontal e construída por varreduras ortogonais em x/y, apresentou maior resistência e alongamento ($\sigma_f = 601 \text{ MPa}$ e $\epsilon_f = 6,8\%$), assim como, V0, extraído da direção paralela, demonstrou o pior resultado ($\sigma_f = 331 \text{ MPa}$ e $\epsilon_f = 3,5\%$) (55).

Defeitos de fabricação típicos dos processos de manufatura aditiva (distorções, empenamentos, trinca, poros, etc.) associados à formação de uma estrutura baseada em camadas de deposição, podem levar a diminuição da resistência à tração, mesmo sem comprometer o comportamento sob compressão (55). Além disso, o crescimento de grãos colunares promove a propagação de trincas quando tracionado verticalmente à direção de construção (56).

Entretanto, Xiong e seus colaboradores (56), relataram a fabricação de NiTi por FSL sem defeito ou grãos colunares unidirecionais subdividindo cada camada a ser processada da peça regiões de 4 mm de largura a fim de ter uma alternância na estratégia de varredura do laser entre as regiões adjacentes de uma mesma camada com rotação de 67° , a fim de evitar a sobreposição de passes entre as camadas (Figura 37). Primeiramente o laser varre a região das setas pretas, depois percorre o caminho das setas vermelhas. Dessa forma,

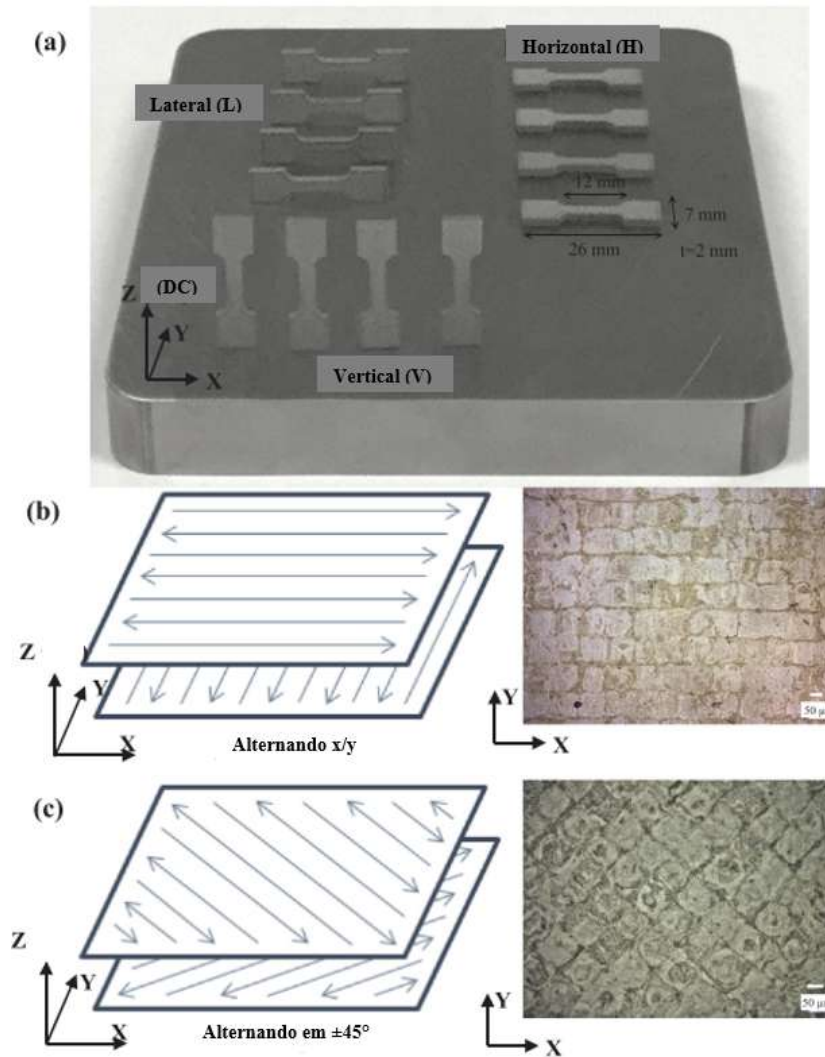


Figura 35 – FSL de liga de NiTi: (a) Corpos de prova para o ensaio de tração extraído da direção horizontal, vertical e lateral. (b) Estratégia de varredura x/y e respectiva micrografia. (c) Estratégia de varredura a 45° e respectiva micrografia (55).

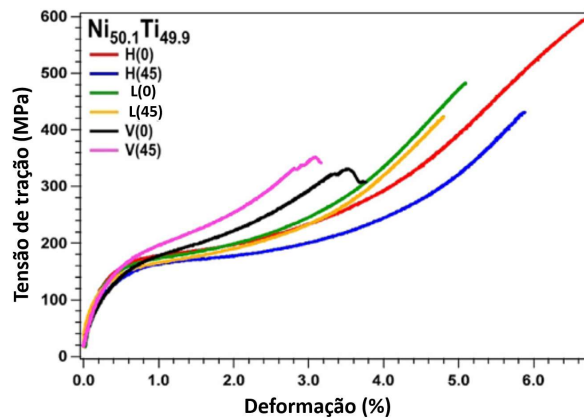


Figura 36 – Curvas de tração do Ni_{50,1}Ti_{49,9} fabricado por FSL em 6 orientações (55).

obteve-se melhora significativa no comportamento sob tração, com $\sigma_f = 700$ MPa e $\epsilon_f = 15,6\%$.

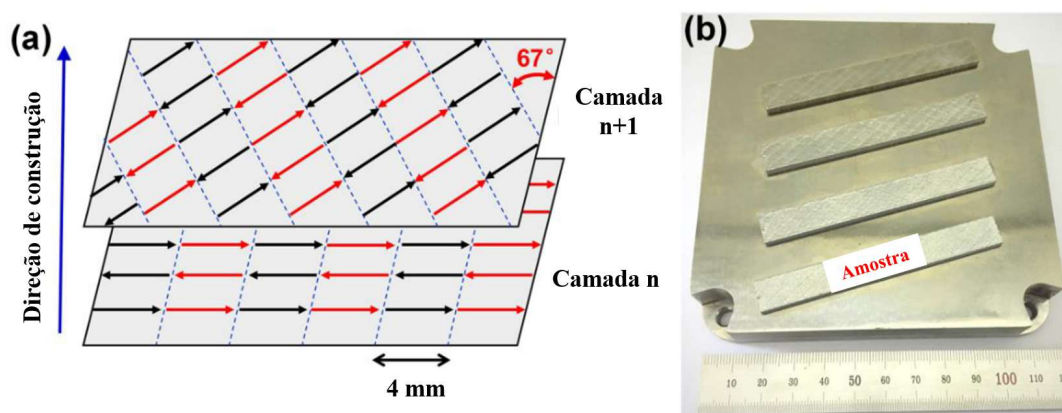


Figura 37 – Esquema para realização de varredura do laser: (a) estratégia de varredura de rotação de faixas com largura de 4 mm e rotação de hachura $\theta_f = 67^\circ$ e (b) as respectivas amostras de NiTi em forma de ripas produzidas por FSL e construídas em substrato de NiTi (adaptado de (56)).

A anisotropia também está presente no processo DED. As microestruturas observadas nas alturas de 2,5 mm, 6,0 mm e 8,5 mm acima do substrato, de amostras ricas em Ni produzidas *in-situ* por DED são apresentadas na Figura 38. À medida que a altura da camada depositada aumenta, a microestrutura, particularmente a morfologia e a fração de área do precipitado Ni_4Ti_3 , mudam. Por exemplo, no ponto de 2,5 mm, a fase Ni_3Ti aparece globular, como mostrado na Figura 38c. A micrografia com aumento neste local também revela um padrão de hachura cruzada do precipitado Ni_4Ti_3 em forma de agulha, com um comprimento de $1,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$ e uma fração de área de 33%. Com o aumento da altura de construção, a fase globular de Ni_3Ti não é observada, como mostrado nas Figura 38a e 38b, e a fração da área e o tamanho dos precipitados diminuem. Na altura intermediária de 6,0 mm, a fração da área do Ni_4Ti_3 é de 32% e o comprimento é de $1,7 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Perto do topo da construção, 8,5 mm, os precipitados de Ni_4Ti_3 têm um comprimento de $0,6 \pm 0,1 \mu\text{m}$ e uma fração da área de 15% (66).

Na altura de 2 mm a fase austenita B2 prevalece, enquanto picos de difração de Raios X (radiação de Cu- $K\alpha$) posicionados em $2\theta = 43,3^\circ$ e $62,1^\circ$ indicam a presença da fase Ni_4Ti_3 (Figura 39). A uma altura de 8 mm, observa-se novamente a fase B2, com outros picos de difração de Raios X correspondentes à fase Ni_4Ti_3 nos valores 2θ de $37,7^\circ$, $43,3^\circ$, $62,1^\circ$ e $84,4^\circ$. O pico em 2θ de $43,3^\circ$, no entanto, pode ser indexado como Ni_4Ti_3 ou Ni_3Ti . As evidências morfológicas e composicionais destacadas pelas análises em MEV e EDS mostraram que a fase Ni_3Ti não estava presente na altura de 8 mm, mas sim em 2 mm (66).

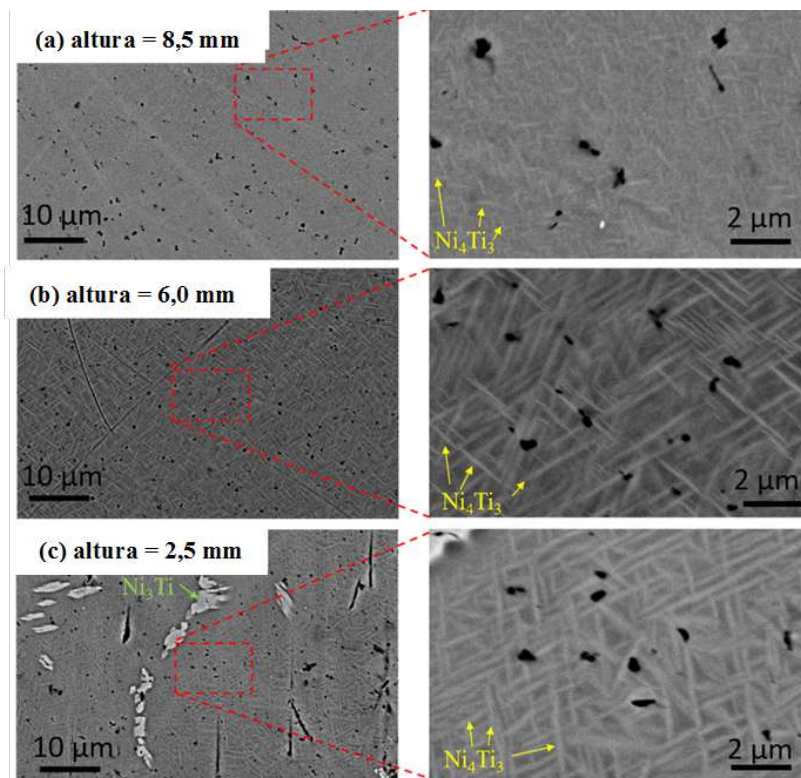


Figura 38 – Micrografias obtida em MEV em diversas alturas a partir do substrato: (a) 8,5 mm, (b) 6 mm e (c) 2,5 mm (adaptado de (66)).

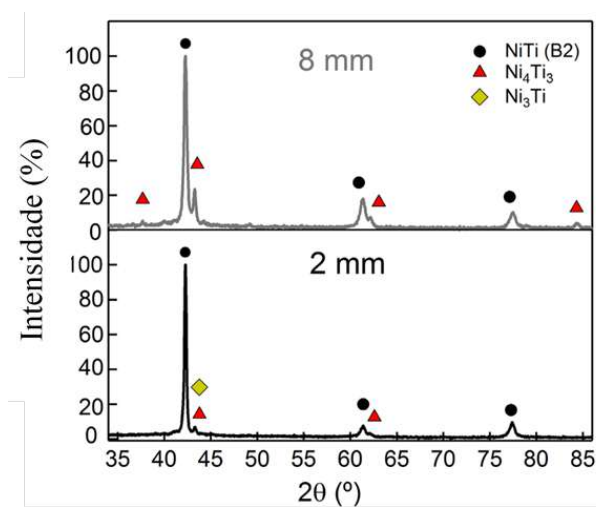


Figura 39 – Análise de DRX realizada a uma altura de 2 mm e 8 mm acima do substrato de uma amostra rica em Ni produzida por DED (adaptado de (66)).

Em trabalho mais recente com pós de simples mistura equiatômica, uma grande quantidade de fase B19', martensita que se faz presente em intervalo de menor temperatura, coexiste com a fase secundária de NiTi₂, com uma quantidade discernível ainda menor de fase B2, austenita, presente em temperaturas mais elevadas (Figura 40). Para ser mais objetivo, a análise de DRX por si só é ambígua, uma vez que os picos correspondentes às fases NiTi (B19') e NiTi₂ se sobrepõem. Essa ambiguidade poderia ser esclarecida se a análise de DRX fosse conduzida com ciclagem térmica, pois o aquecimento acima de A_f e manutenção dos picos de difração destacariam que estes são de NiTi₂ e não de B19' (18).

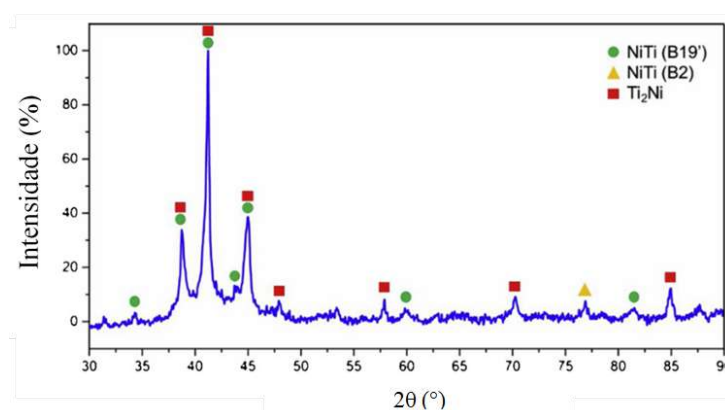


Figura 40 – Padrão de DRX para a amostra de NiTi obtida por DED revelando a presença das fases B19', B2 e NiTi₂ (adaptado de (18)).

No que se refere a avaliação do comportamento superelástico da liga NiTi produzida por uma mistura de pós elementares equiatômica, observou-se que a recuperação da deformação por compressão ocorre após o descarregamento, com uma deformação residual de -0,2% após o descarregamento completo (Figura 41a). Portanto, a deformação da transformação, que é a diferença entre a deformação máxima e o valor da deformação após o descarregamento completo, foi de aproximadamente -3,1%.

Os contornos das deformações em microescala são mostrados na Figura 41b. As imagens de contorno 1 a 3 correspondem à resposta elástica, com deformação em microescala de aproximadamente 0,9% em 3. As imagens 5–7 (Figura 41b) estão além do limite de transformação da austenita em martensita. A seta na imagem 5 aponta para uma região de menor deformação, com um valor semelhante ao mostrado no contorno da deformação elástica na imagem 3. A área de menor deformação, localizada na parte inferior da região de interesse, permanece próxima ao substrato, mesmo com mais carga. Na imagem 5, linhas tracejadas envolvem áreas difusas de maior magnitude de deformação. As áreas de tensão circundadas nas imagens 5 a 7 ilustram que as áreas difusas de alta tensão estão localizadas predominantemente longe do substrato (66).

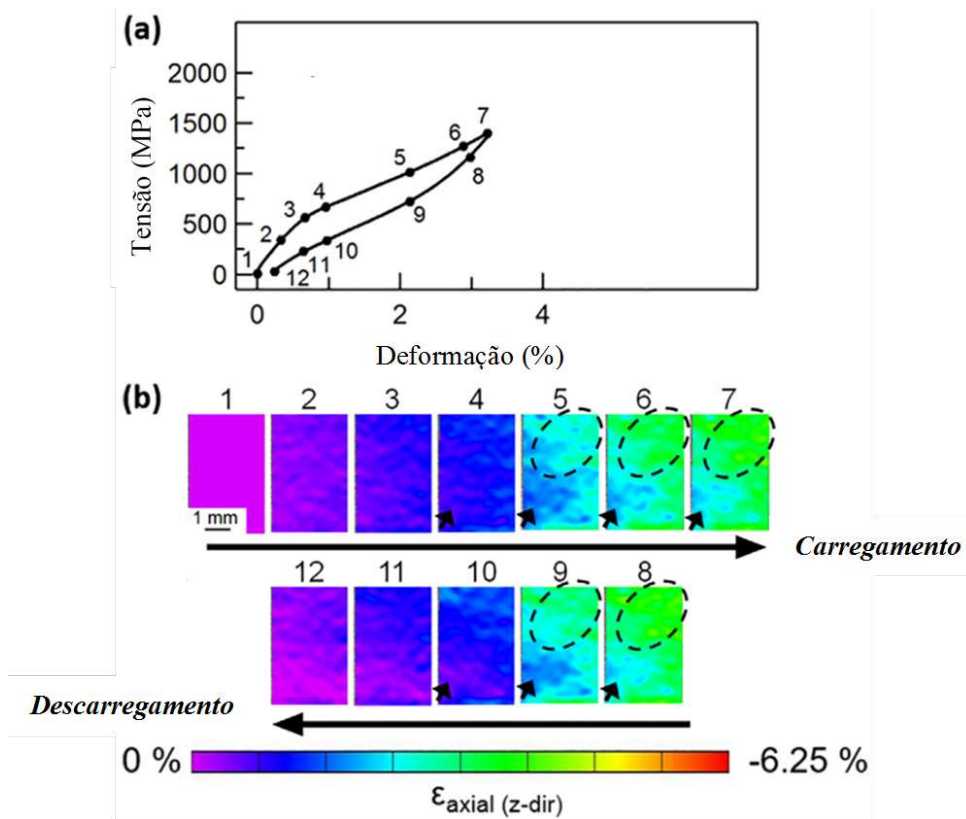


Figura 41 – Ensaio de compressão em liga NiTi: (a) Curva tensão-deformação para amostra extraída da direção de construção. As deformações medidas são axiais ao longo da direção de carregamento e paralelas à altura de construção. (b) Medições de deformação de campo total para avaliar deformações localizadas *in-situ* por correlação digital de imagem (adaptado de (18)).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram apresentados os materiais e métodos para condução do estudo em manufatura aditiva objeto da presente tese de doutorado. Em termos de metodologia, foram adotados procedimentos quanto a processamentos dos materiais em estudo (a mistura dos pós elementares, e FSL nas distintas escalas exploradas) e suas subsequentes caracterizações, tendo como base os resultados das caracterizações dos pós elementares (Ti HDH e Ni de oxirredução) adotados para o presente estudo. Em relação ao processamento de manufatura aditiva via fusão seletiva a laser, foram realizados estudos em dois equipamentos distintos: um protótipo de FSL desenvolvido no IEAv e em máquina de FSL comercial.

A pesquisa atribuída ao protótipo desenvolvido no IEAv possuiu o intuito de explorar os seguintes pontos, a partir de duas misturas distintas dos pós de Ni com o pó de Ti HDH mais grosseiro e mais fino:

- o efeito de baixas velocidades de varredura na produção de trilhas individuais;
- e a interação das trilhas individuais, parcialmente sobrepostas lado a lado, a cada camada e entre camadas depositadas nos primeiros estágios do processamento.

Em equipamento FSL comercial o objetivo foi de explorar o efeito das faixas usuais de velocidade de varredura, em pelo menos 2 ordens de grandezas superior às velocidades dos testes adotados no protótipo. Desta forma, produzir pequenas peças tridimensionais, de formato cilíndrico, com a mistura do pó de Ni com o Ti HDH mais fino. Este processamento foi confrontado diretamente aos resultados de Oliveira (17), que fez uso da mistura do pó de Ni com o Ti HDH mais grosseiro, e com outras referências que trabalharam na produção do NiTi por FSL.

3.1 Materiais

Os pós elementares utilizados nesta pesquisa são de elevada pureza, sendo o Ni de oxirredução fornecido pela JB Química, a qual cedeu a composição química mostrada na Tabela 1 através de ficha técnica enviada pós-compra. Já o pó de Ti foi produzido pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, utilizando barras de titânio ASTM-F67 grau 1 (Tabela 2) em um primeiro lote para produzir pó hidretado-dehidretado (HDH), a partir da moagem da barra hidretada e posterior dehidretação do pó hidretado moído.

Tabela 1 – Composição química do pó de Ni segundo fabricante.

Elementos	Quantidade (% em peso)
Carbono	0,07
Níquel	99,56

Conforme análise por peneiramento, com 0,3% de perdas, conduzida por Teixeira (33) o pó de titânio apresentou uma distribuição granulométrica em que 37,66% se encontrava na faixa $> 150 \mu\text{m}$, 46,87% entre 150 e $75 \mu\text{m}$, 14,21% entre 75 e $38 \mu\text{m}$ e o restante inferior a $38 \mu\text{m}$. Este material produzido foi nomeado como 1º lote de Ti (Ti-1), sendo importante destacar que se trata do mesmo material de pesquisas conduzidas no IME para desenvolvimento de ligas de NiTi por distintos processos de metalurgia do pó: duas teses de doutorado (17, 33) e uma dissertação de mestrado (67).

Tabela 2 – Composição química do Ti ASTM-F67 grau 1 segundo fabricante, denominado neste trabalho de Ti-1.

Elementos	Quantidade (% em peso)
Nitrogênio	0,03 máx.
Carbono	0,08 máx.
Hidrogênio	0,015 máx.
Ferro	0,20 máx.
Oxigênio	0,18 máx.
Titânio	Balço

Para prosseguimento dos trabalhos, um segundo lote de Ti HDH foi produzido no IPT, conforme o processo anterior, utilizando barras de titânio ASTM-F67 grau 2, em função de indisponibilidade no mercado do grau 1 para venda. A especificação normativa em questão regulamenta a produção do titânio puro para implantes cirúrgicos atendendo a requisitos químicos, mecânicos e metalúrgicos destinados à fabricação de implantes cirúrgicos em quatro classes ou graus. A composição química informada pelo fabricante consta na Tabela 3. Observa-se que o Ti de grau 1 e grau 2 têm suas composições muito próximas, diferenciando-se apenas nos teores aceitáveis de ferro e oxigênio.

Nesta segunda produção do Ti HDH os pós foram peneirados e selecionados em duas faixas granulométricas: $< 45 \mu\text{m}$ e entre 45 - $106 \mu\text{m}$. Optou-se para o presente estudo, para FSL no equipamento comercial, pelo material de menor tamanho de partícula a fim de que o titânio tivesse tamanho próximo ao níquel. Assim como, o mesmo se apresentasse dentro da faixa granulometria indicada para o processamento via FSL, que é abaixo de $50 \mu\text{m}$. O material foi então nomeado por 2º lote de Ti (Ti-2).

Tabela 3 – Composição química do Ti ASTM-F67 grau 2 segundo fabricante, denominado neste trabalho de Ti-2.

Elementos	Quantidade (% em peso)
Nitrogênio	0,03 máx.
Carbono	0,08 máx.
Hidrogênio	0,015 máx.
Ferro	0,30 máx.
Oxigênio	0,25 máx.
Titânio	Balanço

3.2 Processamento

O fluxo geral de trabalho seguiu a ordem prescrita no esquema representado de forma simplificada na Figura 42.

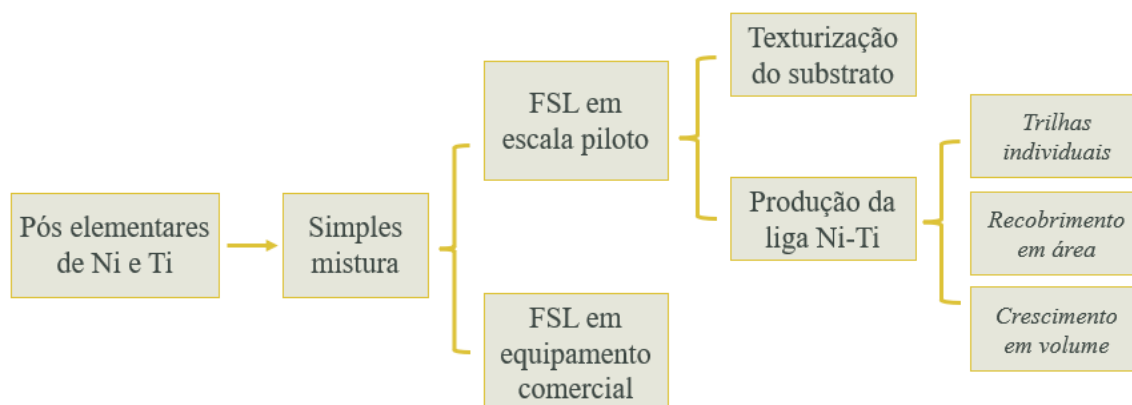


Figura 42 – Diagrama representativo do fluxo de trabalho desta tese.

3.2.1 Simplex Mistura dos Pós Elementares

Em primeiro lugar, o uso da simples mistura de pós elementares níquel-titânio para fabricação por manufatura aditiva é motivado pela facilidade em se obter a quantidade exigida para o processamento. Wang et al. (18) elaboraram um estudo comparativo de fabricação *in-situ* da liga NiTi a partir de pós em simples mistura envolvendo as técnicas de manufatura por FSL, EBM e DED. Além disso, no âmbito dos estudos preliminares da proposta de tese (68) que resultou no estudo da presente tese de doutorado, também foram conduzidos testes de processamento para mistura dos pós elementares via moagem de alta energia.

Apesar de se ter alcançado resultados promissores em MA quanto a obtenção de partículas de pós com microestrutura de aspecto lamelar do Ni e do Ti em baixo tempo de moagem (25 min) e com rendimento superior ao estudo de Teixeira (33), o volume máximo de pó produzido por batelada de processamento foi muito baixo (aproximadamente 15 g).

Isto exigiria um número excessivo de ciclos para se atingir os volumes mínimos para os processamentos via FSL em escala piloto (100 g por camada processada) e no equipamento comercial (superior a 1 kg), principalmente.

Desta forma, para a presente tese, na primeira parte deste trabalho foi utilizada a mistura denominada por SM1, realizada no moinho planetário PM100 da Retsch. Foi empregada rotação de 350 rpm, em ciclos com mudança de direção a cada 5 min, até o total de 1 h, sem uso de esferas ou mecanismos de colisão entre partículas. Utilizou-se o Ni de oxirredução da JB Química e o primeiro lote de Ti produzido pelo IPT, denominado neste trabalho de Ti-1.

Um segundo lote de simples mistura (SM2) foi preparado utilizando o moinho de rolos do Laboratório de Materiais Cerâmicos do IME. Nesta ocasião, verificou-se na literatura que esta modalidade de mistura impõe sob o misturador majoritariamente a força gravitacional ao invés de força centrífuga, fazendo com que os pós elementares se misturem em cascata e contribuindo para maior dispersão e homogeneização (18). Foi empregado o mesmo pó de níquel de oxirredução e o titânio produzido no segundo lote pelo IPT, denominado neste trabalho de Ti-2. Bimber et al. (66), ao estudar a anisotropia microestrutural e superelasticidade nas ligas NiTi fabricadas por deposição com energia direcionada, também se utilizou da mesma modalidade de mistura.

3.2.2 Fusão Seletiva a Laser (FSL) em Escala Piloto

Os primeiros processamentos deste estudo via FSL foram realizados em equipamento em escala piloto desenvolvido pelos pesquisadores do Laboratório de Fotônica do IEAv. Estes subdividiram-se em duas etapas de: (i) preparação dos substrato via texturização da superfície com auxílio de um laser; e (ii) a FSL propriamente dita com produção de trilhas individuais, trilhas lado a lado com grau de sobreposição e camadas sobre camadas.

3.2.2.1 Texturização do Substrato - Produção e Caracterização

A tese de doutorado de Oliveira (17) foi pioneira no estudo do processamento da liga NiTi por FSL no IME. Tal estudo encontrou dificuldades na etapa de espalhamento do leito da mistura dos pós elementares sob o substrato ao utilizar a máquina de manufatura aditiva Concept Laser Mlab Cusing 200 R. Oliveira (17) observou que quando a paleta niveladora transpassava sobre o leito de pó, ocorria o espalhamento do leito e quase nenhum pó ficava na superfície da plataforma de construção. Para contornar este problema, procedeu-se a texturização do substrato com a incidência do próprio laser do equipamento que proporcionou que o pó recobrisse superfície da plataforma formando o leito de pó.

Os parâmetros empregados nesta ocasião para os melhores resultados observados envolveram (17): potência / velocidade de varredura de 125 W / 1263 mm/s e 150 W /

1515 mm/s, espessura de camada de 30 μm e distância entre trilhas de 110 μm , objetivando densidades de energia de 30 J/mm³. Tal processamento se deu com uso da mesma mistura de pós elementares adotadas nas primeiras etapas de processamento via FSL da presente tese (Ni de oxirredução e Ti HDH, denominado Ti-1).

Ao se criticar os parâmetros adotados no processamento de Oliveira (17), principalmente quanto a espessura de camada de pó de 30 μm com uso de pó de Ti HDH em que a maior fração de pós apresenta distribuição granulométrica acima de 75 μm , este também deve ter sido um dos motivos para a retenção de pó após a passagem da paleta niveladora sobre a plataforma de construção, além das condições reológicas desfavoráveis que são características da mistura destes pós irregulares. Tais configurações aproximam-se ao padrão para fabricação de ligas de titânio em equipamentos comerciais.

Por outro lado, não se encontrou na literatura influência da texturização do substrato com a morfologia da trilha, sobretudo quando da utilização de pós irregulares de Ni e Ti. Entretanto, esta é uma etapa que de fato é realizada na prática, mas não há um estudo sistemático sobre o assunto, uma vez que a superfície do substrato é utilizada somente na ancoragem das primeiras camadas depositadas e logo descartada ao término da construção da peça.

Na presente tese de doutorado, no estudo da texturização do substrato foi usado feixe laser Nd:YAG *Q-switched*. Experimentou-se o efeito de diferentes velocidades (500, 575, 650, 725 e 800 mm/s) aplicando-se potências efetivas de 10 e 15 W. Empregou-se o mesmo substrato de titânio comercialmente puro, com 5,08 mm (2") de diâmetro e 3 mm de espessura, posteriormente utilizado na FSL em escala piloto.

As superfícies texturizadas foram examinadas por rugosímetro 3D de interferometria óptica Zygo NewView 7100, disponível no Laboratório de Biomateriais do IME. A observação da morfologia por microscopia eletrônica de varredura se deu no MEV FEG Quanta 250 do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do IME. Para a análise por MEV, foram utilizados os seguintes parâmetros: tensão de aceleração de 25 keV, abertura 5, spot size 5,0 e distância de trabalho de aproximadamente 10,8 mm no aumento de 80 X, com uso do detector de elétrons secundários.

3.2.2.2 Produção da liga Ni-Ti

O processamento por fusão seletiva a laser nesta tese seguiu dois direcionamentos básicos utilizando-se de equipamentos distintos: em escala piloto e comercial.

Em um primeiro momento a manufatura se deu em escala piloto com uso de equipamento protótipo desenvolvido pelos pesquisadores do IEAv, mais especificamente no Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Lasers e Óptica (DedALO) vinculado a Divisão de Fotônica (EFO), que é uma das instituições participantes do projeto CAPES

Pró-Defesa IV, sob coordenação da Professora Anderson dos Santos Paula. Toda esta etapa de processamento ocorreu sob supervisão e orientação do professor Getúlio de Vasconcelos, vinculado ao IEAv e também participante do projeto e coorientador da presente tese.

Na fase posterior (descrita em detalhes em capítulo posterior), o processamento ocorreu nas dependências da OmniTek em um sistema comercial de manufatura aditiva. O equipamento foi comercializado e fabricado sob encomenda para o IME, o qual atualmente encontra-se em fase de testes na fábrica da Omnitek para entrega nas instalações do IME em breve. Utilizou-se como ponto de partida os melhores resultados alcançados por Oliveira (17), porém, com uso da mistura de pós elementares de Ni oxirredução com Ti mais fino (Ti-2) que o adotado por Oliveira (Ti-1) e na primeira fase do estudo da presente tese de doutorado.

Logo, a descrição dos procedimentos, seus resultados e discussões obtidos em cada etapa foram apresentados de forma separada: FSL em Escala Piloto e FSL em Equipamento Comercial.

A dinâmica de processamento via FSL em escala piloto deu-se nas seguintes etapas:

1. Nivelamento do substrato com paquímetro de altura;
2. Deposição da camada de pó em simples mistura de Ni-Ti;
3. Irradiação em laser Yb:fibra da camada de pó pré-depositada;
4. Material produzido.

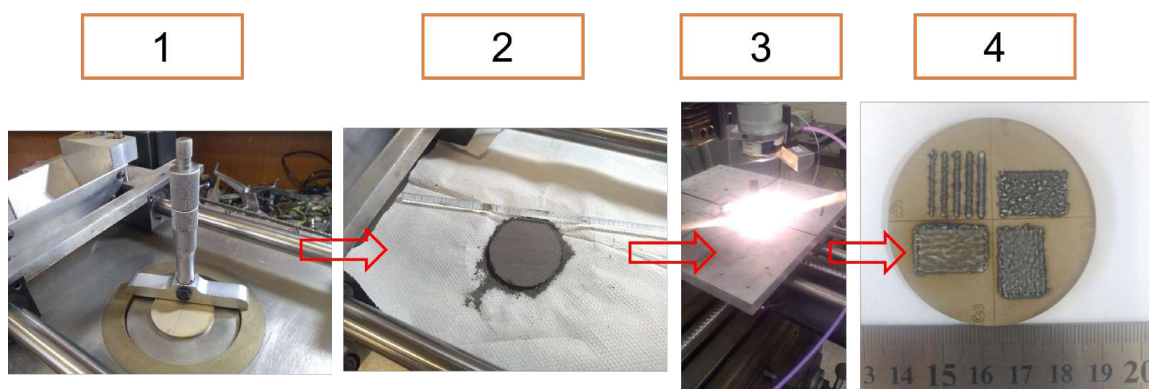


Figura 43 – Etapas da FSL em escala piloto.

A distribuição de pó na plataforma e o seu nivelamento se deu de forma manual, com auxílio de mecanismos desenvolvidos durante a tese de doutorado de Santos (69) e fabricado no IEAv.

Na irradiação, etapa 3, utilizou-se um equipamento laser Yb:fibra da marca IPG, modelo YLR-2000S, com potência nominal de saída de 2,0 kW, diâmetro de feixe de 1 mm

e operação em modo contínuo. A configuração do sistema é apresentada esquematicamente na Figura 44. O direcionamento do jato de argônio próximo a poça de fusão ocasionou espalhamento do pó. Dessa forma, optou-se em não se utilizar uma atmosfera protetora contra oxidação do ar atmosférico.

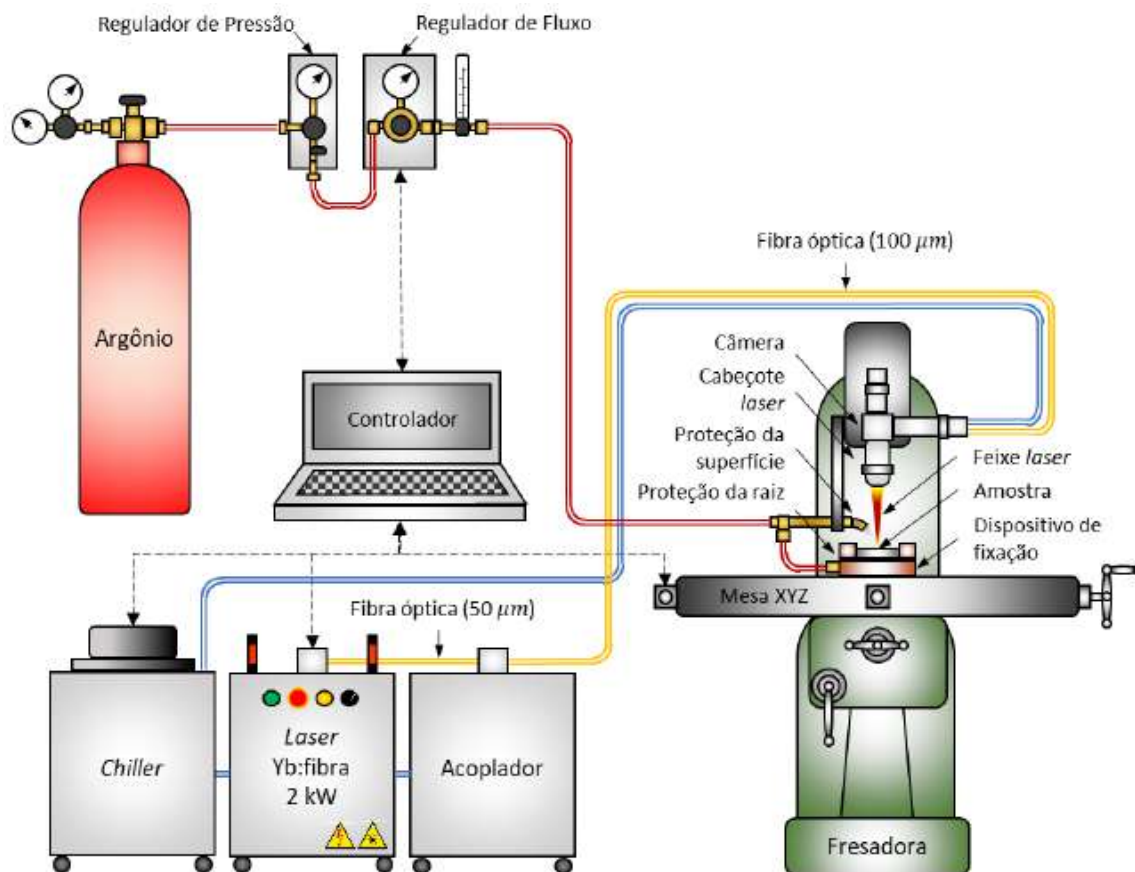


Figura 44 – Diagrama esquemático da etapa de irradiação do laser Yb:fibra (70).

Em um primeiro momento, resolveu-se sensibilizar apenas uma trilha em uma primeira camada de pó com diferentes potências (100, 150, 200, 250 e 300 W) lado a lado e sem sobreposição, até que fosse possível obter um cordão longitudinal de aspecto contínuo. A espessura da camada de pó depositada foi de $400 \pm 50 \mu\text{m}$, permanecendo fixa a velocidade de varredura do laser em 10 mm/s. Utilizou-se como plataforma de construção substrato de titânio comercialmente puro (grau 2), com 50,8 mm (2") de diâmetro e 3 mm de espessura, cortado por eletroerosão a fio a partir de uma barra forjada de 50,8 mm de diâmetro. Empregou-se a superfície do substrato como recebida do corte e texturizada em dois patamares: nível I (10 W e 500 mm/s) e nível II (15 W e 500 mm/s). A escolha dos níveis de texturização correspondem a condição de menor velocidade de varredura do laser em cada faixa de potência empregada.

Tendo por base os melhores resultados em uma única trilha fundida a partir da primeira camada de pó depositada, foram iniciados os processamentos para se ter na

primeira camada trilhas fundidas lado a lado com grau de sobreposição de 50% na sua largura. E, por fim, iniciar o crescimento tridimensional com o crescimento de até 5 camadas de produto fundido. Nas duas situações citadas, não houve texturização da superfície do substrato, tendo em vista que os resultados das trilhas individuais quanto a sua aderência ao substrato, como também diluição, não se mostram distintos quanto do uso da superfície do substrato como recebido, fruto do corte por eletroerosão, ou nas distintas condições de texturização adotadas.

A primeira análise dos resultados quanto as trilhas individuais produzidas no equipamento de FSL em escala piloto se deram a partir dos cálculos das estimativas de densidade de energia aplicada aos processamentos de manufatura aditiva via FSL, com base nos conceitos de densidade de energia linear, planar e volumétrica. Não se considerou interações entre os pó e o laser em função de determinadas propriedades físicas.

A densidade linear D_{linear} (J/mm) foi obtida pela razão entre potência P (W) e velocidade de varredura do laser v (mm/s), dada pela Equação 3.1.

$$D_{linear} = \frac{P}{v} \quad (3.1)$$

Para a densidade de energia de área D_{planar} (J/mm²) dividiu-se a potência pelo produto da velocidade e espessura da camada de pó e (mm) depositado no substrato, expressa na Equação 3.2.

$$D_{planar} = \frac{P}{v.e} \quad (3.2)$$

Ao considerar a densidade de energia no volume $D_{volumétrica}$ (J/mm³), a potência foi dividida pelo produto entre velocidade de varredura do laser (mm/s), espessura da camada de pó (mm) e largura da trilha sensibilizada pelo laser l (mm), conforme Equação 3.3, medida por microscopia eletrônica de varredura a partir da seção transversal da amostra devidamente preparada, conforme descrito na seção correspondente deste capítulo de Materiais e Métodos. As medições foram realizadas em micrografias obtidas com auxílio do detector de elétrons retroespalhados, instalado no MEV FEG do IME, para facilitar a distinção entre o substrato e o depósito pelo contraste de composição química. As dimensões da trilha foram medidas para os dois níveis de texturização do substrato analisados com auxílio do software Olympus LCmicro. Um outro fator considerado para densidade volumétrica foi simular diferentes graus de sobreposição entre passes. Para tanto, considerou-se reduções de 10, 20 e 25% em relação ao valor nominal da largura da trilha.

$$D_{volumetrica} = \frac{P}{v.e.l} \quad (3.3)$$

3.2.3 Fusão Seletiva a Laser (FSL) em Equipamento Comercial

A produção em sistema de manufatura aditiva comercial se deu no equipamento de fusão seletiva a laser OmniSint-160, produzido e comercializado pela OmniTek Tecnologia LTDA, São Paulo - SP. Trata-se de uma máquina desenvolvida e construída por indústria nacional, e particularmente esta construída sob encomenda para futuramente ser instalada nas dependências da Seção de Engenharia de Materiais (SE-8) do Instituto Militar de Engenharia (IME). A imagem da Figura 45 identifica e descreve seus principais módulos.

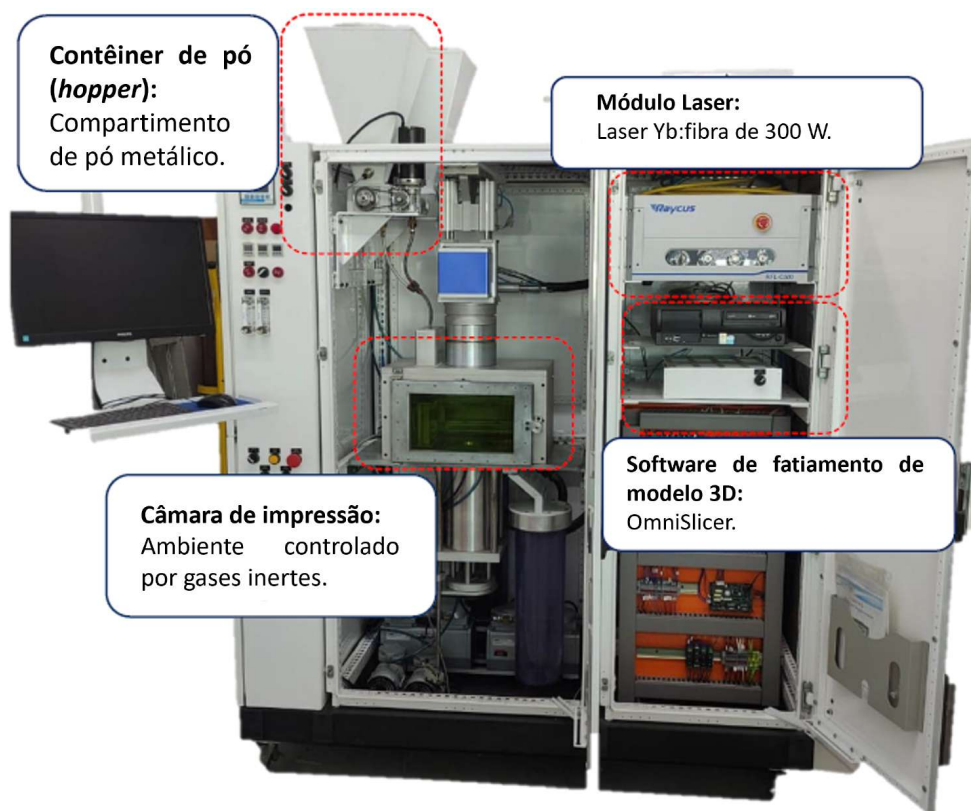


Figura 45 – Descrição do equipamento de fusão seletiva a laser OmniSint-160 (adaptado de (71)).

Um dos diferenciais deste equipamento está na forma em que o leito de pó é formado na plataforma de construção. O contêiner de pó (*hopper*), com capacidade de até 40 kg, armazena e mantém o pó metálico sob pressão de argônio. Para formação do leito de pó, um fuso acionado por um motor elétrico libera o fluxo de pó para escoar através da mangueira em direção à plataforma. Desta forma foi possível trabalhar com pó de geometria irregular de difícil escoamento, como também, realizar sua liberação controlada em uma porção restrita da plataforma de construção, requerendo uma quantidade menor de pó para o processamento. Na Figura 46 é mostrado na indicação da seta a pequena faixa de leito de pó formada.

O equipamento OmniSint-160 possui laser Yb: fibra de 300 W de potência máxima do tipo "cartola" (*top-hat*). O perfil de distribuição gaussiano possui uma distribuição de



Figura 46 – Leito de pó formado somente em uma pequena faixa da plataforma de construção.

intensidade em forma de sino, a intensidade do feixe é maior no centro do feixe e diminui gradualmente em direção às bordas, e é muito comum no processamento de materiais. Já a distribuição de intensidade do tipo *top-hat* apresenta-se de forma plana e uniforme em toda a sua largura, ou seja, a intensidade de luz é a mesma em todas as regiões do feixe (72). Um feixe laser do tipo *top-hat* causa pouco espalhamento da poça de fusão, contribuindo para a maior qualidade no processamento por manufatura aditiva.

A construção dos corpos de prova se deu em plataforma de titânio retificado e aquecida a 140 °C. A atmosfera da câmara foi mantida a um fluxo de argônio de 5 mbar realizando-se purga em intervalo pré estabelecidos. O processo de manufatura iniciou somente após a atmosfera alcançar a concentração abaixo de 2000 ppm de O₂. O raspador empregado, elemento responsável distribuição do pó na plataforma, foi de borracha de poliuretano, sendo de grande importância que esta peça possua uma superfície usinada e de baixa rugosidade, pois qualquer irregularidade nesta resultará em má formação do leito de pó.

Em todos os testes e processamento utilizou-se a simples mistura (SM2) de níquel de oxirredução com o titânio HDH (Ti-2). A massa total de SM2 disponível para o trabalho foi de aproximadamente 1,6 kg, por isso foi necessário realizar o reaproveitamento de pó. Antes do pó ser colocado no *hopper*, o mesmo foi submetido a um peneiramento (100 e 75 μ m) para desaglomeração e secagem a vácuo com purga de ar seco por 1 h. Testes preliminares mostraram que esta etapa é fundamental para permitir o escoamento da simples mistura pelo sistema de deposição de pó da máquina.

Projetou-se inicialmente fabricar o maior número possível de corpos de provas cilíndricos com 8 mm de diâmetro em cada lote, tendo em vista a quantidade escassa de pó e a produção de múltiplas amostras para uma mesma condição. Entretanto, testes iniciais mostraram ser possível a fabricação de apenas uma coluna de corpos de prova (CPs). O

esquema da Figura 47 ilustra o posicionamento dos corpos de prova na plataforma de construção. A colocação de múltiplas colunas de amostras (posições em cores vermelha na Figura 47), em relação ao sentido de formação do leito de pó, ocasionou má formação do leito de pó que levou a falha de todo o processo produtivo. Assim, resolveu-se fabricar apenas quatro CPs por batelada.

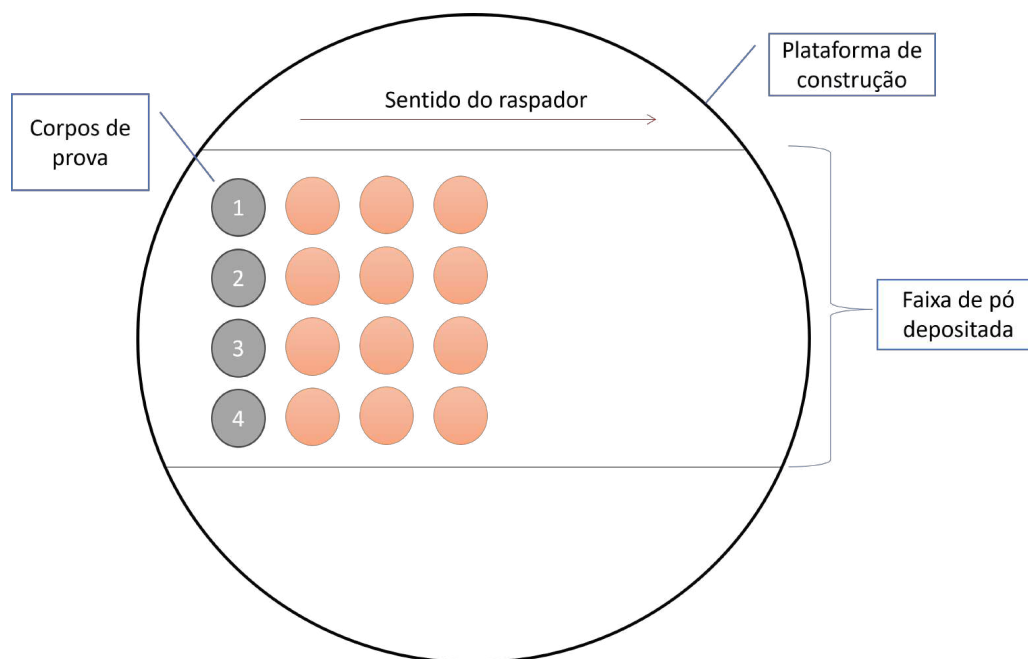


Figura 47 – Esquema de produção de corpos de prova na plataforma de construção em relação ao sentido de atuação do raspador.

A determinação dos parâmetros para a FSL levou em consideração as configurações mais promissoras alcançadas na tese de doutorado de Oliveira (17), bem como, as recomendações técnicas da equipe de desenvolvimento da OmniTek, que possuem vasta experiência na produção de ligas de Ti utilizando a OmniSint-160.

Em todos os processamentos, foram adotadas as seguintes condições comuns:

- Espessura de camada de pó igual a $30 \mu\text{m}$;
- Espaço entre varredura de $6,0 \mu\text{m}$;
- Varredura do laser em zig-zag, seguido de uma varredura de contorno circunferencial, com rotação de 67° a cada camada, conforme modelo esquemático da Figura 48.

A variação entre os lotes se deu na potência e velocidade de varredura do laser. No primeiro lote de produção (Lote 1) foram empregados os seguintes pares de potência e velocidade nos CPs, conforme posicionados na Figura 47:

1. 120 W e 1263 mm/s;

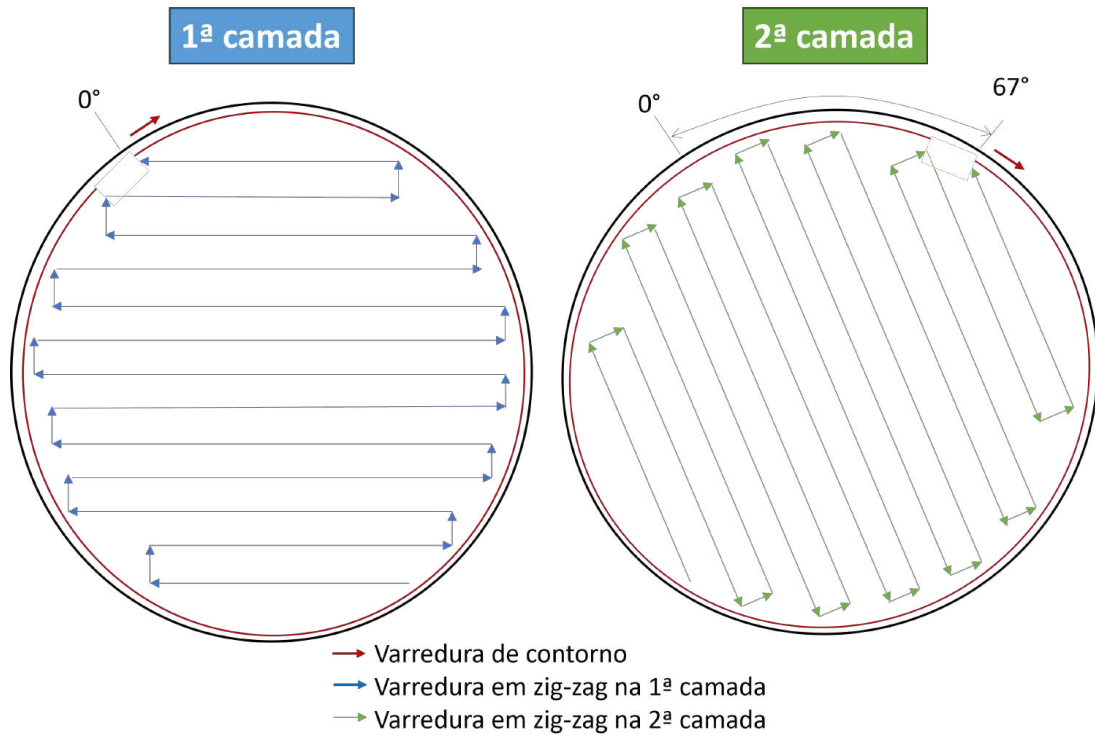


Figura 48 – Representação esquemática das formas varredura do laser: zig-zag, de contorno circunferencial e rotação entre camadas.

2. 150 W e 1515 mm/s;
3. 120 W e 1500 mm/s;
4. 150 W e 1800 mm/s.

O segundo lote de produção (Lote 2) teve a aplicação de dois passes de laser em cada camada. Um com menor energia, para iniciar a interação e fusão entre as partículas, e o segundo passe de maior potência para promover homogeneização da microestrutura e uniformização da camada. Este procedimento é denominado *laser remelting* (ou refusão a laser), amplamente empregado nas pesquisas de Jean-Pierre Kruth (73). Este artifício foi utilizado para aumentar a energia de fusão sem promover o aumento de respingos da poça de fusão. As condições de potência foram iguais nas quatro amostras: primeiro passe com 60 W e o segundo com 90 W. A variação do aporte energético se deu exclusivamente pela velocidade de varredura do laser:

1. 800 mm/s;
2. 900 mm/s;
3. 1000 mm/s;
4. 1100 mm/s.

O cálculo de densidade de energia volumétrica foi feito com base na Equação 3.3, descrita em detalhes na seção correspondente a FSL em escala piloto (3.2.2.2). Os valores da densidade de energia serviram para designar o código de referência para as amostras produzidas em equipamento comercial de FSL. Na Tabela 4 está relacionado os principais parâmetros de produção ao código atribuído ao corpo de prova. A amostra de 800 mm/s do Lote 2 não foi nomeada, pois sua construção falhou ainda nas etapas iniciais.

Tabela 4 – Atribuição de código as amostras produzidas por FSL em equipamento comercial dos Lotes 1 e 2

Código	Lote	Potência do laser (W)	Velocidade de varredura do laser (mm/s)
44 J/mm ³	1	120	1263
46 J/mm ³	1	150	1515
52 J/mm ³	1	120	1500
55 J/mm ³	1	150	1800
30/45 J/mm ³	2	60/90	900
33/50 J/mm ³	2	60/90	1000
37/55 J/mm ³	2	60/90	1100

3.3 Caracterizações

Nesta seção são apresentadas as técnicas e equipamentos utilizados para a caracterização dos pós e dos produtos fabricados por FSL.

De modo a se caracterizar os pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH (Ti-1 e Ti-2), e suas respectivas misturas (SM1 e SM2), foram conduzidas as seguintes investigações:

- Análise granulométrica do tamanho de partícula;
- Análise morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em conjunto com microanálise química elementar semiquantitativa por EDS;
- Estudo da reologia;
- Identificação das fases presentes por difração de Raios X (DRX);

Os produtos obtidos na fusão seletiva a laser, em escala piloto e em equipamento comercial, foram submetidos a:

- Observação macroestrutural;
- Caracterização microestrutural por MEV em conjunto com microanálise química elementar semiquantitativa por EDS;

- Quantificação da porosidade aparente, via software imageJ;
- Identificação das fases presentes por DRX e pela difração de elétrons retroespalhados (EBSD) associada ao MEV, em condições de amostras selecionadas.
- Determinação das propriedades mecânicas pelo ensaio de ultramicrodureza instrumentada, em condições de amostras selecionadas.

3.3.1 Tamanho de partículas

A distribuição do tamanho de partícula e seu aspecto geométrico foram medidas com o instrumento Particle Insight da Vision Analytical (Figura 49), instalado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo / SP. Seu princípio de funcionamento baseia-se na aquisição de imagens dinâmicas, a partir de uma câmera CCD (*charge-coupled device*) de alta resolução acoplada a um sistema óptico. Em geral, os métodos de análise de imagem podem oferecer maior resolução sobre as demais técnicas através de medições físicas diretas, especialmente ao examinar matérias-primas com alta quantidade de partículas irregulares (53).

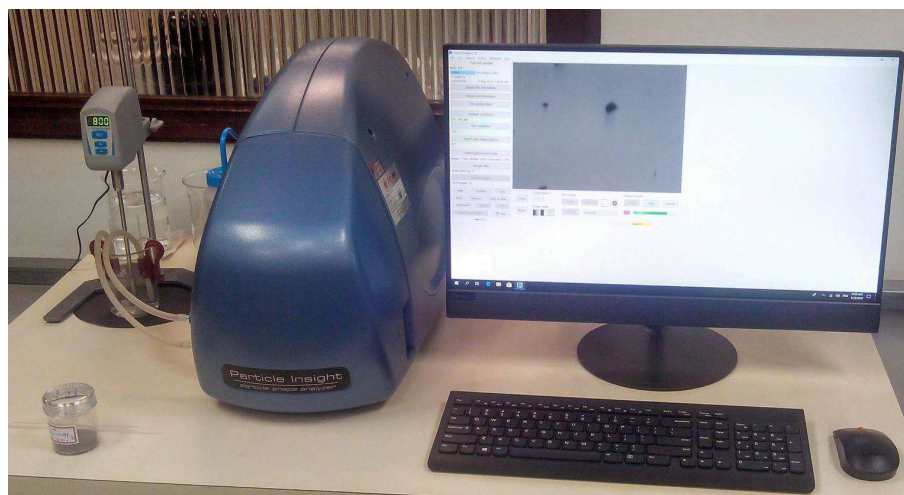


Figura 49 – Condução do ensaio no analisador de partículas Particle Insight.

Para a realização do ensaio, uma pequena fração do pó foi diluída em água em um béquer e mantida agitada a 800 rpm. O sistema de bombeamento mantém a suspensão em circulação no interior do analisador para leitura óptica das partículas. Por este método foi possível avaliar os pós elementares de Ni de oxirredução, Ti HDH (Ti-1 e Ti-2) e as simples misturas SM1 e SM2.

3.3.2 Reologia

Até o momento do desenvolvimento deste trabalho, não foram encontrados relatos da utilização do reômetro FT4, instalado no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de

São Paulo / SP, para caracterização reológica de pós de NiTi ou pós elementares de Ni e Ti, tendo em vista a fabricação por manufatura aditiva, destacando os resultados obtidos relevantes para comunidade científica.

Foram analisados os pós de Ni de oxirredução, Ti HDH (Ti-1 e Ti-2) e as simples misturas SM1 e SM2 quanto ao seu comportamento reológico no Reômetro FT4 Freeman-tech (Figura 50). Foram conduzidos os ensaios para mensurar o escoamento dinâmico e o cisalhamento dos pós.



Figura 50 – Condução do ensaio no reômetro FT4 Freeman.

Para medição das propriedades dinâmicas foram adotados os seguintes procedimentos:

1. Teste de estabilidade a 100 mm/s;
2. Ciclo de condicionamento para acomodação dos pós;
3. Ciclo de ensaio, repetido por sete vezes;
4. Ciclos com taxa variável de fluxo a 100, 70, 40 e 10 mm/s;
5. Ciclos de aeração, variando a velocidade do ar de 0 a 10 mm/s.

3.3.3 Macrografia

Os registros macrográficos foram conduzidos de duas formas distintas em função da característica geométrica da amostra a ser observada.

Um estereoscópio/microscópio digital portátil, com aumento máximo de 10 X, foi empregado na visualização das trilhas depositadas lado a lado na etapa de FSL em escala piloto. A natureza plana destes corpos de prova favoreceu o uso deste estereoscópio por não ser necessário variações significativas da distância focal durante o registro fotográfico.

Para os corpos de prova produzidos por FSL via equipamento comercial, mostrou-se mais viável o uso de câmera digital, com *zoom* óptico de 2 X, em conjunto com uma régua para calibração da barra de escala. Dado o aspecto tridimensional destas amostras, houve a necessidade de uma caracterização macroestrutural com maior profundidade de campo.

3.3.4 Preparação metalográfica

A preparação da superfície foi necessária para avaliação microestrutural, difração de Raios X e no ensaio de ultramicro dureza dos produtos obtidos por FSL. Para tanto, houve a necessidade de se efetuar as seguintes etapas que foram desenvolvidas para a liga NiTi por Teixeira (74) e Oliveira (17):

1. Corte com disco de diamantado em máquina de corte de precisão, com velocidade de 200-250 rpm, para amostras FSL em escala piloto;
2. Embutimento a quente com resina fenólica;
3. Lixamento mecânico com lixas d'água de 320 a 2000 *mesh*;
4. Polimento 1: 2 g de alumina 1 μm , 10 mL H₂O₂ 30% e 100 mL água destilada (solução branca) em pano de alta dureza;
5. Polimento 2: 100 mL de lubrificante comercial rosa para polimento de materiais não ferrosos, 10 mL H₂O₂ 30% (solução rosa) e aplicação de pasta de diamante 3 μm no pano de dureza média.

No que diz respeito a preparação da amostra para análise de EBSD/MEV, essa se diferenciou da anterior em se preparar amostra sem embutimento, lixamento mecânico com lixas d'água até 4000 *mesh* e por fim polimento eletrolítico com solução de 20% ácido perclórico em álcool etílico PA com tensão de 15 V durante 15 s a temperatura ambiente próxima a 20 °C.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A investigação por microscopia eletrônica de varredura foi conduzida em todas as amostras, tanto em pó quanto nos produtos da FSL, para observação dos aspectos microestruturais, identificação de fases por EBSD (estes somente para o melhor resultado da FSL) e microanálise química elementar semiquantitativa por EDS no MEV FEG Quanta 250 da FEI instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME.

A morfologia dos pós foi observada com o detector de elétrons secundários (ETD-SE), depositando-se o pó metálico sobre uma fita de carbono presa ao porta-amostra. Para amostras produzidas por FSL, foi necessário realizar a preparação metalográfica. Foram registradas micrografias em diversos aumentos com o detector de elétrons secundários e retroespalhados (BSED).

Os parâmetros para observação por ETD-SE e BSED e realização das análises por EDS foram: tensão de aceleração de 20 kV, *spot size* de 5,0, abertura 5 e distância de trabalho aproximada de 10 mm.

Para identificação das fases formadas em amostra selecionada da FSL, com base no melhor resultado obtido no equipamento comercial, associada a morfologia microestrutural resultante foi feito uso do detector de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) instalado no MEV com uso dos seguintes parâmetros, para os aumentos de 1000 e 2000 X:

- Tensão de aceleração de 20 kV;
- Spot size 5,0;
- Abertura 3;
- Distância da amostra ao detector de EBSD de 16 mm;
- Inclinação do detector de EBSD entre 10,6 a 10,7°;
- Resolução da câmera do detector de 160x120;
- Número de frame de coleta de 1;
- Número mínimo de bandas desejadas de 6;
- Tempo de exposição de 12 ms;
- Ganho de 96;
- Contraste de 0,1%.

As fases selecionadas para identificação (Ti- α , Ti- β , Ni, NiTi-B2, NiTi-R, NiTi-B19', NiTi₂, Ni₃Ti e Ni₄Ti₃) tiveram seus parâmetros de redes definidos com base nas fichas

cristalográficas contidas nos anexos da tese de doutorado de Oliveira (17). Exceto para Ni_3Ti_2 de baixa temperatura ($\text{Ni}_3\text{Ti}_2\text{-L}$), no qual os cálculos consideraram o trabalho de Lang et al. (75).

3.3.6 Difração de Raios X

Análises de difração de Raios X foram conduzidas a fim de se proceder a identificação de fases nas amostras de pós elementares de Ni de oxirredução, Ti HDH (Ti-1 e Ti-2), as simples misturas SM1 e SM2, como também amostras massivas obtidas pela fusão seletiva a laser.

Para análises do material em pó, foi utilizado o difratômetro PANalytical, modelo X'PERT PRO MRD, do laboratório de DRX do IME, com anodo de Co $K\alpha$, filtro de Fe, tensão do tubo de 40 kV, corrente de 40 mA, Theta/2Theta acoplado, passo de $0,050^\circ$ e varredura de 30 a 95° .

As amostras oriundas da FSL em equipamento comercial passaram por preparação metalográfica e foram analisadas no difratômetro Malvern Panalytical Empyrean, no laboratório de DRX do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Selecionou-se para a caracterização a condição que mais se aproximou do trabalho de Oliveira (17) em função da densidade de energia (44 J/mm^3), bem como, os parâmetros que evidenciaram maior tendência de formação da liga NiTi (30/45, 33/50 e 37/55 J/mm^3). As seguintes configurações foram aplicadas: anodo de Cu $K\alpha$ com comprimento de onda de $1,540598 \text{ \AA}$, tensão de 45 kV, corrente de 40 mA, passo de $0,0263^\circ$ e varredura de 30 a 90° .

A indexação dos picos se deu de forma manual através do confronto de fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Foram verificadas quanto a existências das fases prevista no sistema Ni-Ti no equilíbrio e fora do equilíbrio (Ti α e β , Ni, NiTi-B2, NiTi-R, NiTi-B19', NiTi₂, Ni₃Ti, Ni₃Ti₂ de baixa temperatura e Ni₄Ti₃), como também aquelas formadas pela contaminação de O e C (TiO₂, Ti₄Ni₂O e TiC), com base nas fichas cristalográficas contidas nos anexos da tese de doutorado de Oliveira (17).

Os resultados obtidos na análise de EBSD para mapeamento de fases presentes na amostra selecionadas como melhor resultado da FSL, contribuíram como critérios para definição da indexação dos picos de difração por Raios X que se fizeram presentes nos difratogramas. Tendo em vista que as fases de natureza intermetálicas possíveis de ocorrer no sistema de ligas de Ni-Ti apresentam posições angulares de 2θ de difração para os seus respectivos planos muito próximas entre si.

3.3.7 Ultramicrodureza instrumentada

Os ensaios de ultramicrodureza ocorreram no mesmo grupo de amostras da FSL em equipamento comercial selecionado para DRX: 44, 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm^3 . Selecionou-

se para o ensaio a condição que mais se aproximou do trabalho de Oliveira (17) em função da densidade de energia (44 J/mm^3), bem como, os parâmetros que evidenciaram maior tendência de formação da liga NiTi. As superfícies ensaiadas foram as correspondentes ao topo dos corpos de prova, ou seja, a seção transversal, as quais passaram pela preparação metalográfica descrita em seção anterior, concentrando as indentações na região central do CP.

Foi utilizado o ultramicrodurômetro Shimadzu DUH-211S instalado no Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense (ICEX-UFF), Volta Redonda - RJ, com penetrador piramidal Vickers com ângulo de 136° . A partir de ensaios preliminares, a carga de 100 gf (980,665 mN) foi a que produziu a indentação de dimensão mais adequada para a medição das diagonais. A velocidade de carregamento/descarregamento foi de 1,0 gf/s (70,0670 mN/s), que é a padrão execução configurada no equipamento, sem tempo de permanência na carga máxima. Realizou-se cinco indentações distribuídas de forma aleatória.

O ensaio de ultramicrodureza Vickers diferencia-se do ensaio convencional de dureza Vickers, regido pela norma ASTM E92-23, pelo fato de todo o ciclo de carregamento e descarregamento poder ser medido em termos de força e deslocamento do penetrador, e não somente as dimensões finais da indentação. A partir desses dados é possível gerar um gráfico e medir propriedades como a dureza dinâmica elastoplástica e plástica, o módulo de indentação, entre outras.

A representação básica da curva gerada pelo ensaio de ultramicrodureza instrumentada, e os principais pontos medidos, são mostrados na Figura 51. A mensuração da indentação instrumentada, entre as diversas modalidades de testes disponíveis, compreende um ciclo que engloba as fases de carga e descarga. Dentre os parâmetros fundamentais, destacam-se a máxima profundidade de penetração ($h_{\text{máx}}$), a carga máxima ($F_{\text{máx}}$), e a profundidade final após a descarga, designada como indentação permanente (h_p), manifestando-se após a completa retirada da carga. Considera-se também a profundidade de contato (h_c), que corresponde a distância em que o penetrador está de fato em contato com a superfície de ensaio, e a profundidade do retorno elástico (h_r), obtido pela interseção da reta tangente à curva de descarregamento iniciada a partir da carga máxima.

Para a determinação da dureza Vickers convencional (HV), realiza-se o cálculo da carga máxima aplicada dividida pela área da superfície medida pelas diagonais da indentação. A fórmula, utilizando-se a força (F) em newtons e as medidas das diagonais da indentação (d) em milímetros, aplica-se uma constante numérica de correção dimensional mostrada na Equação 3.4 (76).

$$HV = 0,1891 \frac{F(N)}{d^2(mm)} \quad (3.4)$$

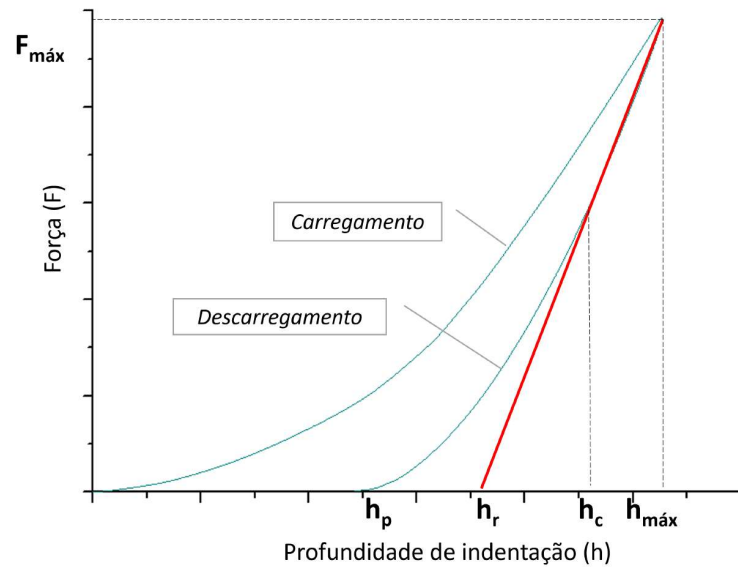


Figura 51 – Representação da curva carga aplicada *versus* profundidade de indentação de um ensaio de ultramicrodureza instrumentada

A dureza dinâmica elastoplástica Vickers (DHV-1), Equação 3.5, associa a carga máxima do ensaio à razão da profundidade máxima da indentação $h_{máx}$ multiplicado pela constante numérica relativa ao penetrador. Semelhantemente, a dureza dinâmica plástica Vickers (DHV-2) pode ser obtida em função de $F_{máx}$ e da profundidade de indentação relacionada ao retorno elástico perfeito h_r através da Equação 3.6 (77).

$$DHV - 1 = 3,8584 \frac{F_{máx}}{h_{máx}^2} \quad (3.5)$$

$$DHV - 2 = 3,8584 \frac{F_{máx}}{h_r^2} \quad (3.6)$$

De acordo com a norma ISO 14577-1 (Anexo A), também é possível extrair o módulo de elasticidade a partir da relação entre a força e profundidade durante a indentação. O módulo de indentação (E_{it}), graficamente, é dado pela inclinação da reta tangente da Figura 51. Matematicamente, é expresso pela Equação 3.7 (77).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_{it}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.7)$$

Onde:

E_{it} - Módulo de indentação.

E_r - Módulo de elasticidade convertido baseado no contato da indentação.

E_i - Módulo de elasticidade do indentador.

ν_i - Coeficiente de Poisson do indentador.

ν_s - Coeficiente de Poisson da amostra.

3.3.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O emprego da análise térmica por DSC tem o intuito de verificar a ocorrência das transformações martensíticas e reversas correlatas à liga NiTi.

Foi escolhida a amostra 37/55 J/mm³ para o ensaio de análise térmica em função da homogeneidade microestrutural alcançada por esta. Considera-se que, dentre os parâmetros de FSL, foram feitos passes de varredura do laser em zig-zag em todo o corpo de prova, seguido de uma varredura em todo contorno circunferencial (mostrado na Figura 48). Então, a amostra foi seccionada por corte de precisão com disco diamantado e dividida em região de borda e região central, a fim de observar diferenças nas temperaturas de transição entre fases em cada região. A massa dessas regiões foram aferidas na balança de precisão Marte AD 200, com resolução de 0,001 g e capacidade máxima de 210 g no laboratório de metalografia do IME. Obteve-se 48 e 19 mg a região de borda e central, respectivamente.

Utilizou-se o calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-60 da Shimadzu, instalado no Laboratório de Biomateriais do IME. Estes foram os principais parâmetros empregados:

- Atmosfera inerte de N₂ com taxa de fluxo de 50 mL/min;
- Cadinho de alumínio;
- Ciclo de temperatura inicial entre - 50 a 150 °C, seguido de um segundo ciclo de confirmação, como mostrado na Figura 52;
- Nitrogênio líquido como meio de resfriamento;
- Taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min;
- Taxa de aquisição de dados igual 1 s

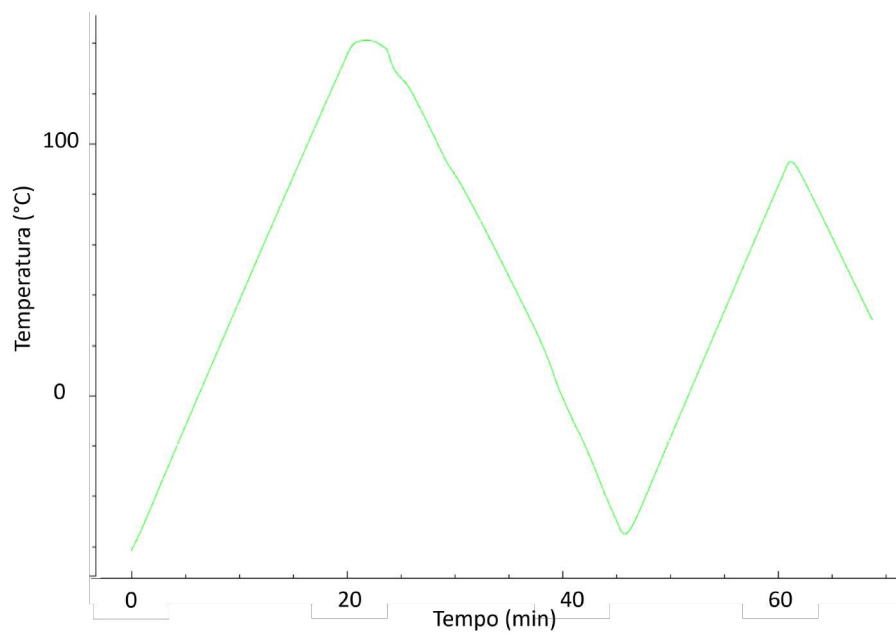


Figura 52 – Gráfico da variação da temperatura em função do tempo para o ciclo de ensaio de DSC

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, foram expostos os resultados e a discussão relevantes aos processamentos e caracterizações executados de acordo com os objetivos específicos estabelecidos para se alcançar o objetivo geral do presente estudo.

4.1 Pós elementares e suas misturas

Tendo como base os pós elementares objeto de estudo da presente tese, Ni de oxirredução e Ti HDH de duas faixas granulométricas (Ti-1 e Ti-2), e suas respectivas misturas (Ni com Ti-1 e Ni com Ti-2), nesta seção são apresentados os resultados e discutida a discussão com base nas análises conduzidas quanto a morfologia, tamanho de partículas, reologia e características estruturais destes.

4.1.1 Morfologia dos pós elementares

A morfologia dos pós elementares e em simples mistura foram representadas em diversos aumentos por micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura nas Figuras 53 a 58.

Verifica-se que o pó de níquel de oxirredução produzido pela JB Química, representado pela Figura 53, é formado por partículas de simetria esférica com tendência a formar aglomerados. Tal constatação de comportamento também foi observada por Oliveira (17), que fez uso do mesmo lote de pó de Ni produzido pela JB Química e confirmou que este apresenta comportamento ferromagnético.

As partículas de titânio oriundas da hidratação-dehidratação (HDH) produzidas no primeiro lote, Figura 54, possuem aspecto facetado de geometria irregular e superfícies rugosas, que são características típicas do processo. A literatura, em sua maioria, (53, 26, 38, 65) indica que seu aspecto irregular e rugoso torna-o inadequado para o emprego em manufatura aditiva, por comprometer o escoamento do pó nos sistemas de alimentação tradicionais de AM. Contudo, o processo HDH possui custo significativamente menor se comparado a atomização para produção de pós metálicos (65). Além disso, os resultados obtidos por Oliveira (17), com uso da mesma mistura de pós elementares da presente tese, Ni de oxirredução e Ti HDH (Ti-1), mostraram-se muito promissores (17). O que justificou a continuidade da pesquisa buscando otimização de parâmetros na FSL na presente tese de doutorado.

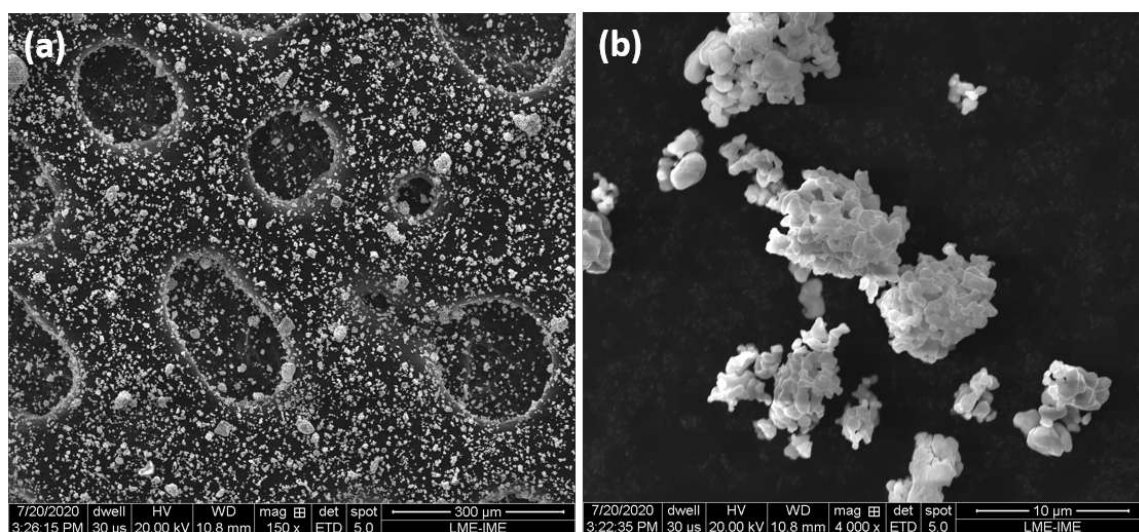


Figura 53 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ni de oxirredução com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.

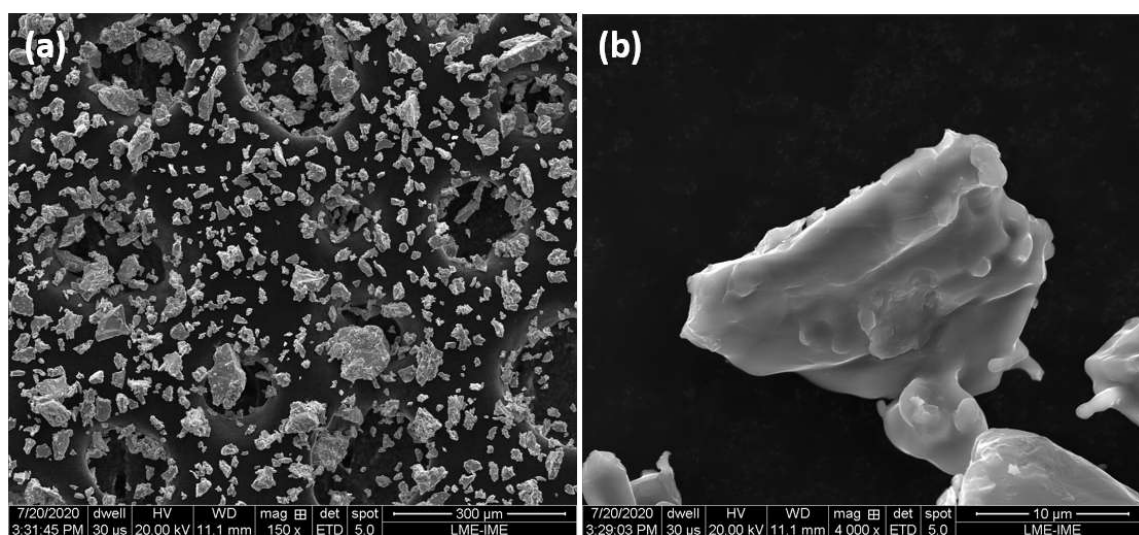


Figura 54 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ti HDH produzido no 1º lote (Ti-1) com aumento de: a)150 X e b) 4000 X.

Observando a primeira simples mistura (SM1) na Figura 55, nota-se a diferença de tamanho e geometria entre o Ni de oxirredução e o Ti HDH (Ti-1), fazendo que o pó de níquel se deposite em uma fina camada sobre a partícula maior de titânio. Esta condição contribui para que, no processamento por FSL, ocorra as chamadas ilhas de regiões ricas em titânio, como observado por Oliveira (17), em função da interdifusão incompleta entre o níquel e o titânio oriundos dos partículas dos pós elementares.

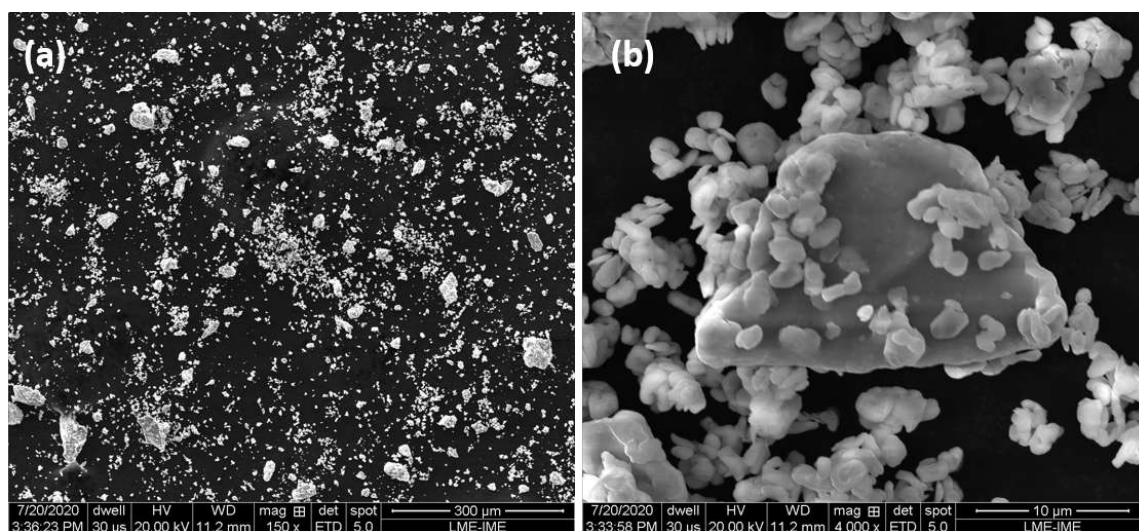


Figura 55 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE da primeira simples mistura (SM1) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-1) com aumento de: a) 150 X e b) 4000 X.

Na Figura 56 é mostrado o Ti HDH (Ti-2) produzido no segundo lote. O aspecto facetado e irregular obtido na primeira produção se mantém. Contudo, a faixa granulométrica inferior ($< 45 \mu\text{m}$) destinada para o presente trabalho, após peneiramento de todo lote produzido, resultou em uma aparente menor dispersão na distribuição granulométrica em faixa inferior a presente para o Ti HDH (Ti-1) do primeiro lote.

Na Figura 57 é vista a segunda simples mistura de pós elementares (SM2). Nesta ocasião, constata-se que o tamanho da partícula Ti HDH (Ti-2) esteve próximo a dimensão da maioria das partículas aglomeradas de Ni. Assim como o mapeamento por EDS/MEV feito em 150 X mostra uma boa compatibilidade de dimensões entre as partículas e que há aparente uniformidade na dispersão entre elas (Figura 58). Nível semelhante de homogeneidade também foi obtido no trabalho de Wang et al. (18) ao conseguir com sucesso produzir a liga NiTi por diferentes processos de manufatura aditiva .

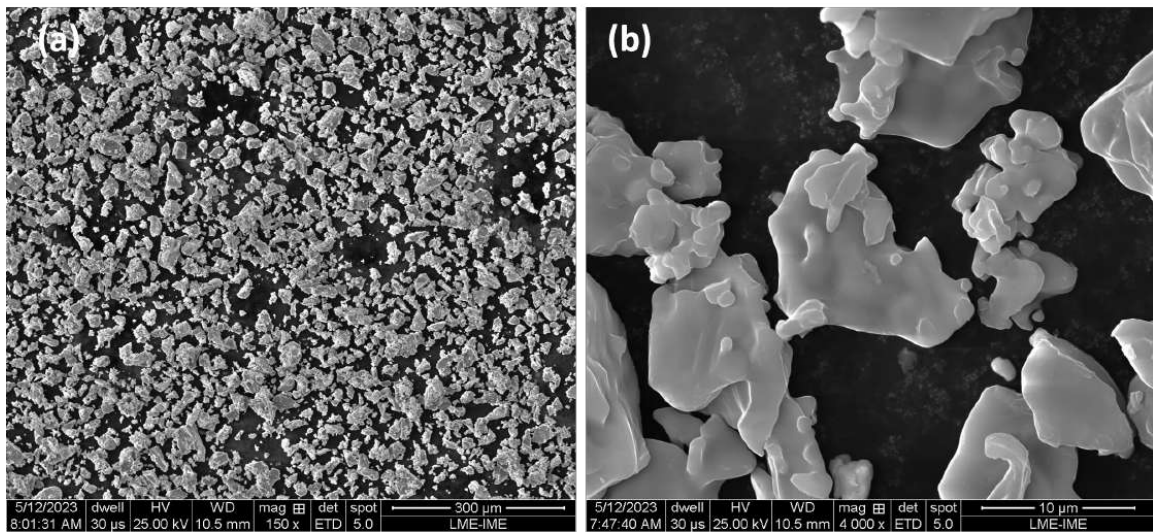


Figura 56 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE do pó de Ti HDH produzido no 2º lote (Ti-2) com aumento de: a) 150 X e b) 4000 X.

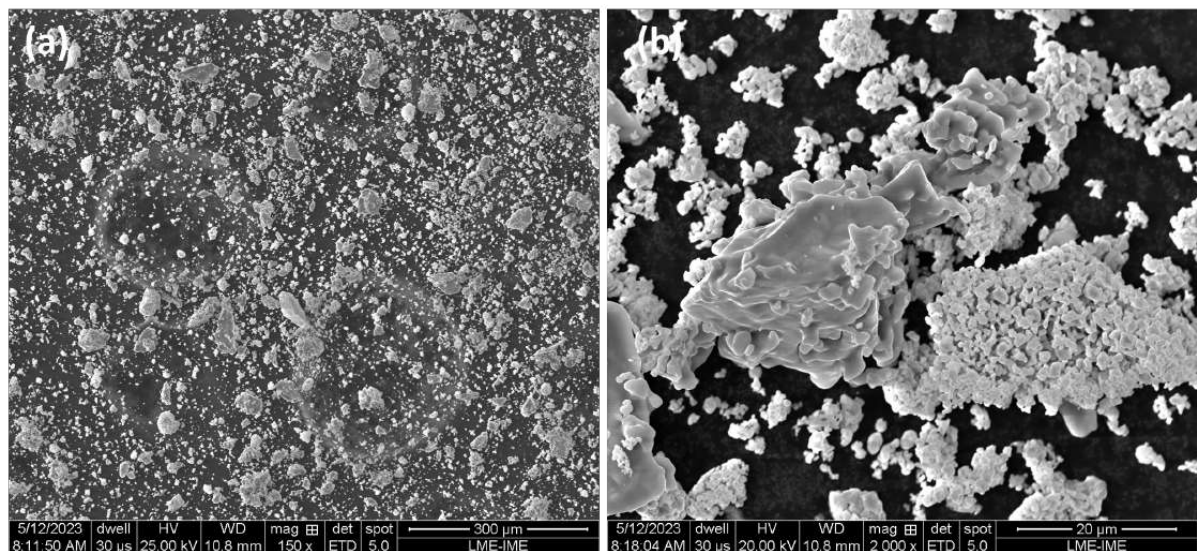


Figura 57 – Aspecto morfológico observado por MEV ETD-SE da segunda simples mistura (SM2) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-2) com aumento de: a) 150 X e b) 4000 X.

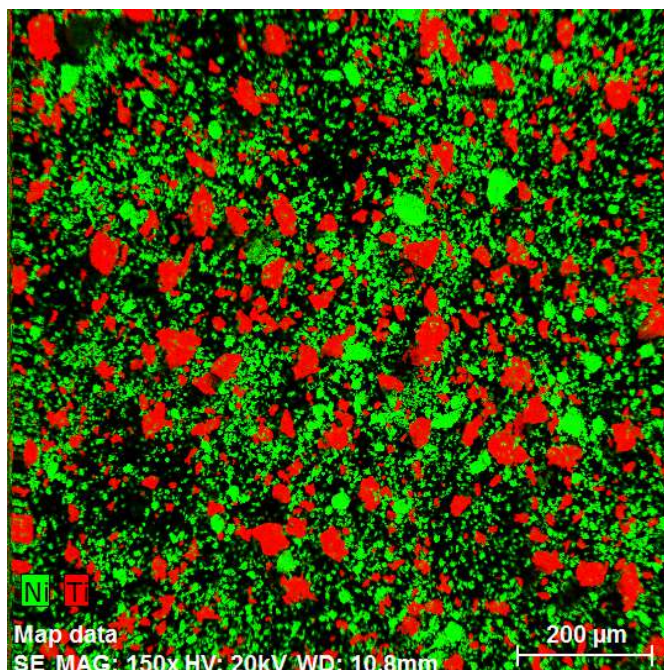


Figura 58 – Mapeamento por EDS da segunda simples mistura (SM2) dos pó de Ni e Ti HDH (Ti-2).

4.1.2 Análise do tamanho de partícula

Os resultados das análises de distribuição do tamanho de partícula, circularidade e razão de aspecto Feret foram distribuídos nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente. Em técnicas como a análise dinâmica de imagem os resultados são relatados com base no volume. A média do volume pode ser usada para melhor definir o ponto central da distribuição. Neste caso, é o $D_{4,3}$, que pode ser entendido como o diâmetro médio sobre o volume.

Verifica-se na Tabela 5 que o Ni apresentou $D_{4,3}$ de $32,7 \mu\text{m}$, enquanto o Ti-1 foi de $85,8 \mu\text{m}$. Esta observação mostra que o níquel é significativamente menor que o titânio produzido no primeiro lote, como observado por microscopia eletrônica de varredura (Figuras 53 e 54). Entretanto, Ti-2 apresentou $D_{4,3}$ de $35,5 \mu\text{m}$, mostrando a eficácia do procedimento de separação dos pós em faixas granulométricas após o processamento HDH, no que diz respeito ao 2º lote produzido. Em trabalho anterior do próprio IPT, foi produzido pó da liga $\text{Ti}_{13}\text{Ni}_{13}\text{Zr}$ por hidretação-dehidretação com menor tamanho de $D_{4,3}$, igual a $34,1 \mu\text{m}$ (65).

O $D_{4,3}$ da simples mistura SM1 ficou em $55,5 \mu\text{m}$, sendo um valor intermediário entre o Ni e o Ti-1. Há uma diferença significativa de tamanho entre o Ni e o T1-1. O fato de resultado de SM1 convergir para média entre Ni e Ti-1 aponta para a falta de necessidade de se repetir o ensaio para SM2, cuja diferença de tamanho é menor.

A circularidade e a razão de aspecto Feret (Tabelas 6 e 7), em que valores mais próximos de 1 significam estar mais semelhantes a uma esfera ideal, foram mais favoráveis

ao Ni. Estes resultados confirmam a geometria irregular observada para o Ti HDH.

Tabela 5 – Distribuição do tamanho de partícula (μm) dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).

	Ni	Ti-1	Ti-2	SM1
D _{4,3}	32,7	85,8	35,5	55,5
D ₁₀	8,8	23,3	18,2	12,4
D ₅₀	2,1	36,5	35,0	22,4
D ₉₀	59,4	58,4	53,1	37,5

Tabela 6 – Distribuição da circularidade dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).

	Ni	Ti-1	Ti-2	SM1
Média	0,609	0,568	0,577	0,575
Moda	0,619	0,569	0,606	0,606
D ₁₀	0,446	0,400	0,419	0,410
D ₅₀	0,613	0,566	0,579	0,578
D ₉₀	0,771	0,743	0,733	0,738

Tabela 7 – Distribuição da razão de aspecto Feret dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1), 2º lote de Ti (Ti-2) e primeira simples mistura (SM1).

	Ni	Ti-1	T1-2	SM1
Média	1,388	1,433	1,436	1,418
Moda	1,145	1,338	1,225	1,145
D ₁₀	1,039	1,091	1,125	1,006
D ₅₀	1,343	1,378	1,373	1,350
D ₉₀	1,772	1,853	1,822	1,840

4.1.3 Análise reológica

Até o momento da finalização dos estudos da presente tese de doutorado, não foram encontrados relatos da utilização do reômetro FT4 para caracterização reológica dos pós utilizados para produzir a liga de NiTi, seja na condição elementar ou da liga, tendo em vista a fabricação por manufatura aditiva.

A primeira parte do estudo de reologia dedicou-se aos pós de Ni de oxirredução, ao 1º Lote de Ti HDH (Ti-1) e a simples mistura (SM1) desses pós. Estes resultados foram apresentados de forma sistemática na forma de pôster no Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais (CBECiMat) no ano de 2022.

O segundo ensaio reológico foi restrito ao 2º Lote de Ti HDH (Ti-2), produzido posteriormente, e peneirado em uma faixa granulométrica mais fina que Ti-1.

Desse modo, a apresentação destes resultados nesta seção deu-se de forma sequencial, em duas partes.

4.1.3.1 Ensaio dinâmico

Na Figura 59 são mostrados valores da energia de escoamento para sete ensaios idênticos, intercalados com um ciclo de condicionamento, seguido do ensaio com taxa variável de fluxo. Na Tabela 8 também são informados os principais parâmetros obtidos.

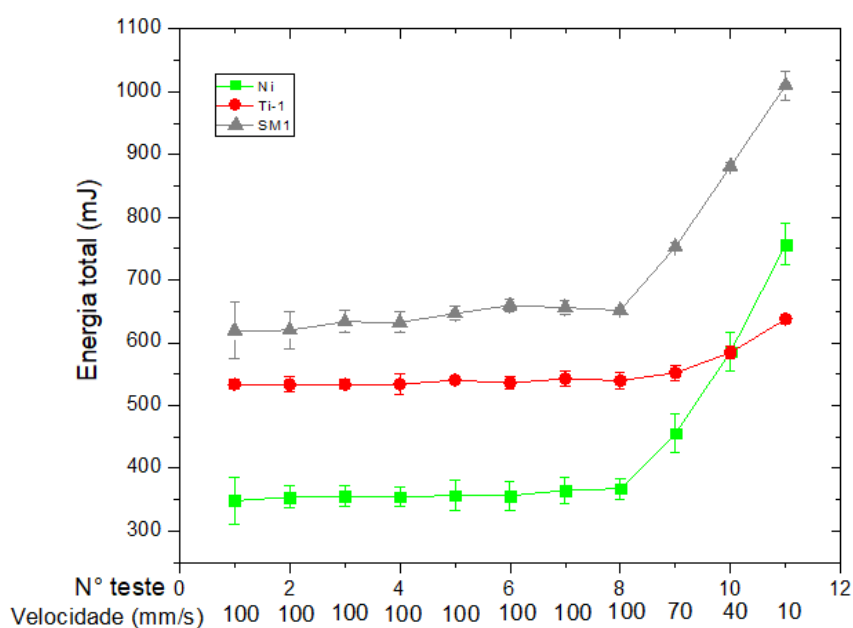


Figura 59 – Medidas da energia de escoamento sob velocidades fixas e variáveis da lâmina para o Ni, Ti-1 e SM1.

Tabela 8 – Resultado das grandezas medidas no ensaio escoamento dinâmico dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1).

	Ni	Ti-1	SM1
BFE (mJ)	365 (\pm 21,2)	543 (\pm 12,9)	656 (\pm 11,3)
SI	1,05 (\pm 0,0512)	1,02 (\pm 0,0157)	1,05 (\pm 0,0635)
FRI	2,05 (\pm 0,00560)	1,18 (\pm 0,0172)	1,55 (\pm 0,0309)
SE (mJ/g)	5,19 (\pm 0,217)	4,34 (\pm 0,115)	5,35 (\pm 0,0282)
CBD (g/mL)	2,17 (\pm 0,0442)	1,72 (\pm 0,00834)	2,6 (\pm 0,0274)

A boa repetibilidade dos sete ensaios iniciais indicam que todos os pós são estáveis. Os valores do Índice de Estabilidade (SI) também se mantiveram dentro do esperado para pós metálicos (próximo a 1). Estes pós normalmente apresentam alta estabilidade devido a sua resistência à fratura, baixa deformação e baixa umidade (65), (78) e (79).

Dentre os três pós avaliados, a simples mistura de Ni e de Ti HDH (SM1) apresentou o maior valor de BFE (Energia Básica de Fluxo), resultado provavelmente associado a sua maior densidade aparente condicionada (CBD). De fato, o valor de BFE pode ser fortemente influenciado pela forma que o pó se compacta e, por consequência, a sua interpretação direta deve ser evitada. Uma melhor interpretação destes valores poderia ser feita através da sua normalização pela densidade (NBFE). Os valores recalculados são: 168, 316 e 252 mJ.ml/g, respectivamente para os pós de Ni, Ti-1 e SM1. Sob este novo ponto de vista, o pó Ti-1 apresenta a maior valor e o de Ni a menor energia de escoamento. Maiores valores de NBFE estão normalmente associadas a uma maior dificuldade em movimentar o pó através de um fluxo forçado, caso de alimentadores de pó do tipo parafuso ou de impressoras 3D que utilizam deposição forçada para a deposição das camadas do pó (impressoras que utilizam *recoater*, por exemplo) (65).

Já os valores de SE (Energia Específica) foram maiores para a amostra do pó de Ni, resultado associado, de forma geral, a uma coesão moderada do pó ($5 < SE < 10$ mJ/g). Usualmente, maiores valores de SE estão associados a uma maior coesão das partículas dos pós e, por consequência, a uma maior resistência do pó ao fluxo gravitacional (o pó pode não fluir facilmente). Este resultado pode representar uma limitação para aplicações em alimentadores de pó por gravidade ou em sistemas de deposição direta em impressoras 3D (65).

Os valores de FRI (Índice de Taxa de Fluxo) se mantiveram entre $1,5 < FRI < 3$ para os três pós avaliados. Tais valores são típicos para a maioria dos pós. Contudo, se comparado aos demais, o pó de Ni apresentou um maior valor de FRI. De forma geral, maiores valores de FRI (maior sensibilidade do pó ao fluxo) estão associados a uma maior coesão das partículas dos pós. No caso do pó de Ni, tal resultado está provavelmente associado ao seu menor valor do tamanho médio de partículas.

Os valores de BFE no ensaio de aeração (Figura 60 e Tabela 9) apresentados pelos pós são coerentes com os observados nos anteriores, maior BFE para SM1, seguido respectivamente dos pós de Ti-1 e Ni. No caso de Ti-1, observa-se que não foi atingido um ponto de estabilização de energia dentro das velocidades de gás N_2 utilizadas ($2 < v < 10$ mm/s), resultado evidenciado pelo baixo NAS (neste caso próximo de 0,1). Neste sentido, as avaliações da AE (Energia de Aeração) e da AR (Taxa de Aeração) devem ser feitas com ressalvas. Já no caso da simples mistura SM1 e do pó de Ni, foram observados a formação de bolhas e, em determinados ensaios, o levantamento da coluna de pó (principalmente após os 4 mm/s de injeção de gás). Neste sentido, as avaliações da AE e da AR também devem ser feitas com ressalvas. Em nenhuma das condições investigadas foi observada a completa fluidização dos pós (normalmente observada para $AE < 10$ mJ).

De forma geral, pode-se dizer que todos os pós apresentam uma moderada sensibilidade à passagem de gás ($2 < AR < 20$), sendo que o Ti apresentou o maior valor de AR (mais

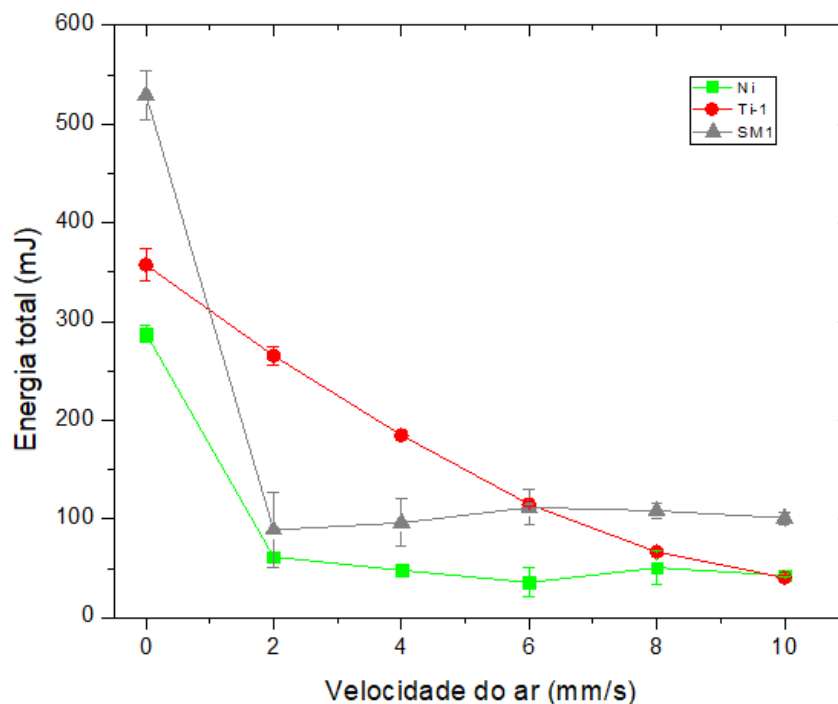


Figura 60 – Medidas da energia de escoamento sob diferentes velocidades de aeração para Ni, Ti-1 e SM1.

Tabela 9 – Resultado das grandezas medidas no ensaio escoamento dinâmico sob diferentes velocidades de aeração dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1).

	Ni	Ti-1	SM1
BFE (mJ)	288 ($\pm 8,49$)	357 ($\pm 15,0$)	529 ($\pm 25,0$)
AE	42,5 ($\pm 1,55$)	40,4 ($\pm 2,09$)	101 ($\pm 5,5$)
AR	6,77 ($\pm 0,118$)	8,88 ($\pm 0,801$)	5,29 ($\pm 0,578$)
NAS (s/mm)	0,393 ($\pm 0,00802$)	0,128 ($\pm 0,00964$)	0,415 ($\pm 0,0396$)

sensível). O menor valor de AE corrobora a maior sensibilidade do pó de Ti à passagem de gás. Com base nestes resultados pode-se dizer que os pós de Ni e a mistura simples dos pós de Ti e de Ni apresentam maior coesão que o pó de Ti. O fato de nenhum dos pós atingir a completa fluidização pode ser um ponto desfavorável para a aplicação destes materiais em sistemas onde o material é conduzido por um gás. Contudo, a interpretação destes resultados pode apresentar um caráter ambíguo, necessitando assim de investigações mais aprofundadas.

O ensaio dinâmico do 2º Lote de Ti HDH (Ti-2), de menor granulometria, realizado posteriormente, apresentou curva da energia básica de escoamento (BFE) em menor patamar em comparação ao Ti-1, visto na Figura 61. A estabilização da curva de aeração do Ti-2 indica completa fluidificação (Figura 62), o que não foi alcançado em Ti-1. Dessa

forma, pode-se dizer há indícios que o peneiramento e a separação do pó de Ti HDH em uma faixa granulométrica menor tenha melhorado o comportamento reológico do pó de Ti HDH.

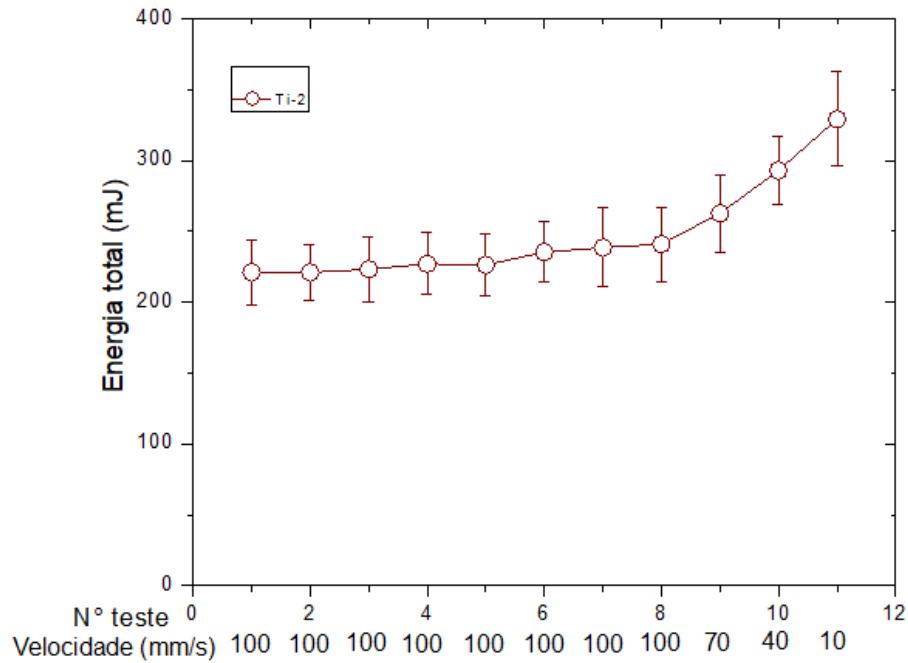


Figura 61 – Medidas da energia de escoamento sob velocidades fixas e variáveis da lâmina para o Ti-2.

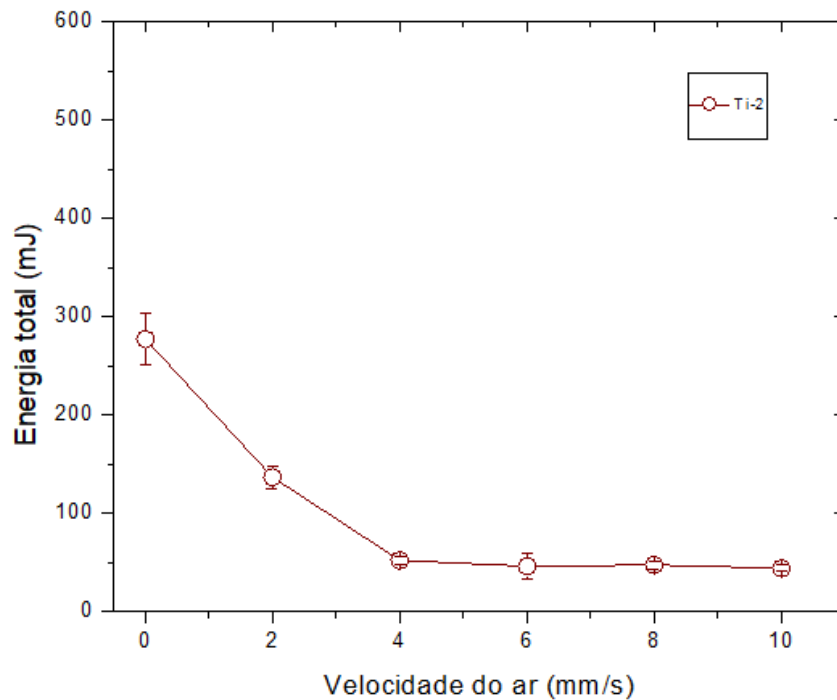


Figura 62 – Medidas da energia de escoamento sob diferentes velocidades de aeração para Ti-2.

4.1.3.2 Célula de cisalhamento

Os valores obtidos na Figura 63 e Tabela 10 para a Coesão, dado em kPa, corroboram as observações feitas através dos valores de SE com relação a maior coesividade do pó de Ni (Ti-1 apresenta a menor coesão). Os resultados de FF (Função de Fluxo) também corroboram aos resultados, normalmente quanto menor é a FF (caso do pó de Ni) maior é a resistência do pó ao fluxo gravitacional (o pó pode não fluir facilmente). Os valores típicos para pós com boa escoabilidade usualmente estão entre $4 < FF < 10$.

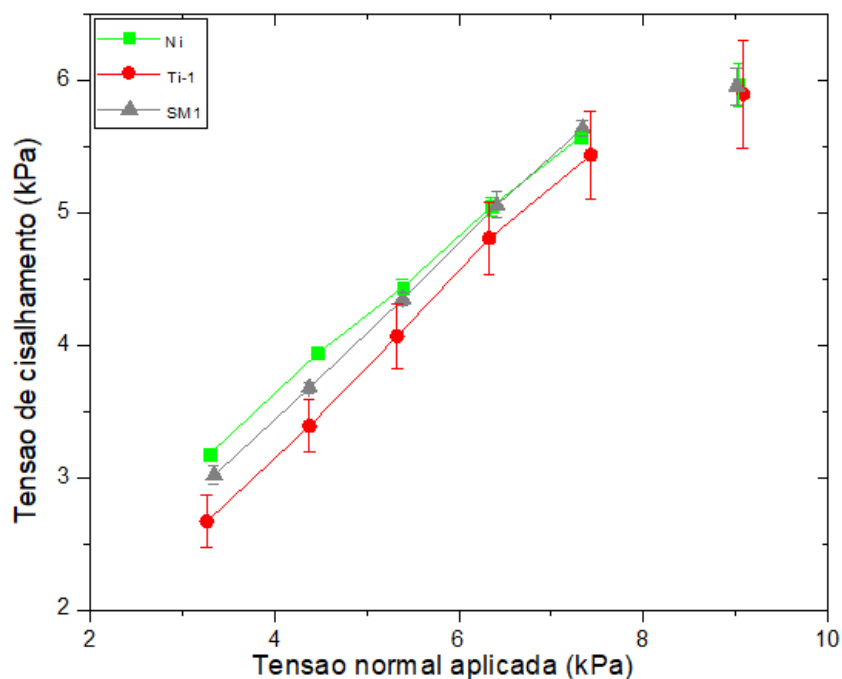


Figura 63 – Tensão cisalhante como função da tensão normal nos pós de Ni, Ti-1 e SM1.

Tabela 10 – Resultado das grandezas medidas na célula de cisalhamento dos pós de Ni, 1º lote de Ti (Ti-1) e primeira simples mistura (SM1), comparação com dados da literatura.

	Ni	Ti-1	SM1	Ti<45 μ m (78)	Ti>45 μ m (78)
Coesão (kPa)	1,24	0,429	0,795	0,95	0,43
FF	3,59	9,81	5,29	5,1	10,0
AIF (°)	30,8	34,3	33,5	28,57	34,05

Em contrapartida, o pó de Ni também apresenta o menor valor de AIF (Ângulo de Fricção Interna), o que indica que é mais fácil levar este pó de um estado estático para um comportamento dinâmico quando sob este é aplicada uma carga. Tais resultados estão possivelmente associados à granulometria do pó de Ni e corroboram as observações feitas através dos valores de NBF.

Na Figura 64 é apresentado o ensaio de cisalhamento para Ti-2.

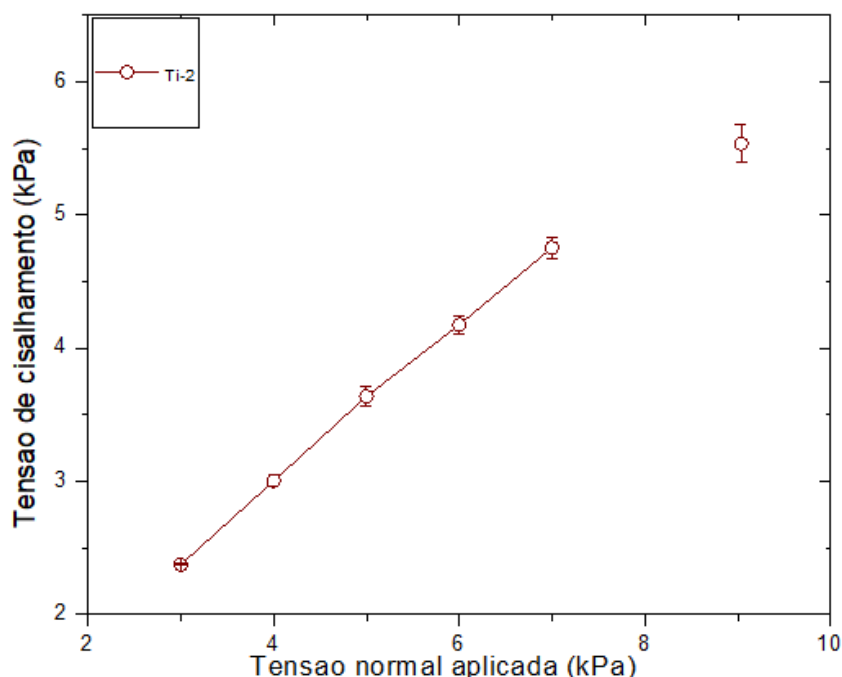


Figura 64 – Tensão cisalhante como função da tensão normal nos pós de Ti-2.

Chikosha et al. (78) analisaram com o módulo de cisalhamento do reômetro FT4 pós irregulares de Ti, de aspecto morfológico semelhante ao empregado neste trabalho, produzido por processo patenteado pela empresa sul africana CSIR. Foram ensaiados pós de fina granulometria ($D < 45\mu\text{m}$) e de faixa granulométrica grosseira ($45 < D < 180\mu\text{m}$). Seus resultados foram confrontados com os obtidos para o Ti-1 nesta pesquisa na Tabela 10, na qual observa-se a correlação entre eles quando se compara a mesma faixa granulométrica (78).

4.1.4 Difração de Raios X dos pós

As Figuras 65, 66, 67, 68 e 69 trazem os difratogramas e indexação das fases presentes, com seus respectivos planos de difração, em todos os pós empregados na realização deste trabalho.

O difratograma do pó de níquel de oxirredução como recebido (Figura 65) corresponde aos picos indexados na ficha JCPDS 88-2326. Assim como o primeiro lote de titânio HDH (Ti-1) produzido pelo IPT de São Paulo, apenas picos relativos ao Ti, segundo a ficha JCPDS 44-1294, foram encontrados (Figura 66). Não foi encontrado indícios de contaminação na simples mistura formada por esses pós (SM1), que foi realizada no moinho planetário Retsch PM100 do IME (Figura 67).

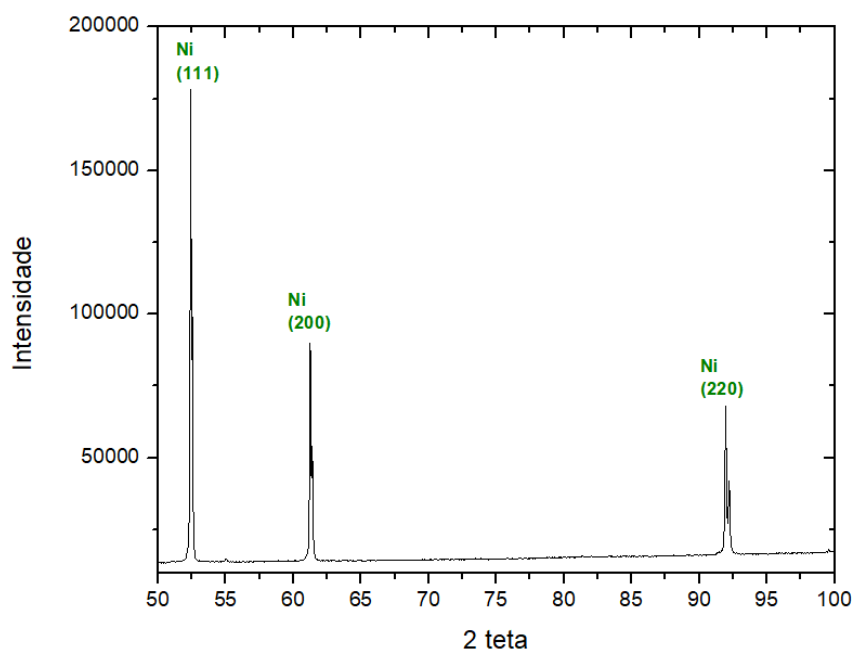


Figura 65 – Difração de Raios X do pó de Ni de oxirredução.

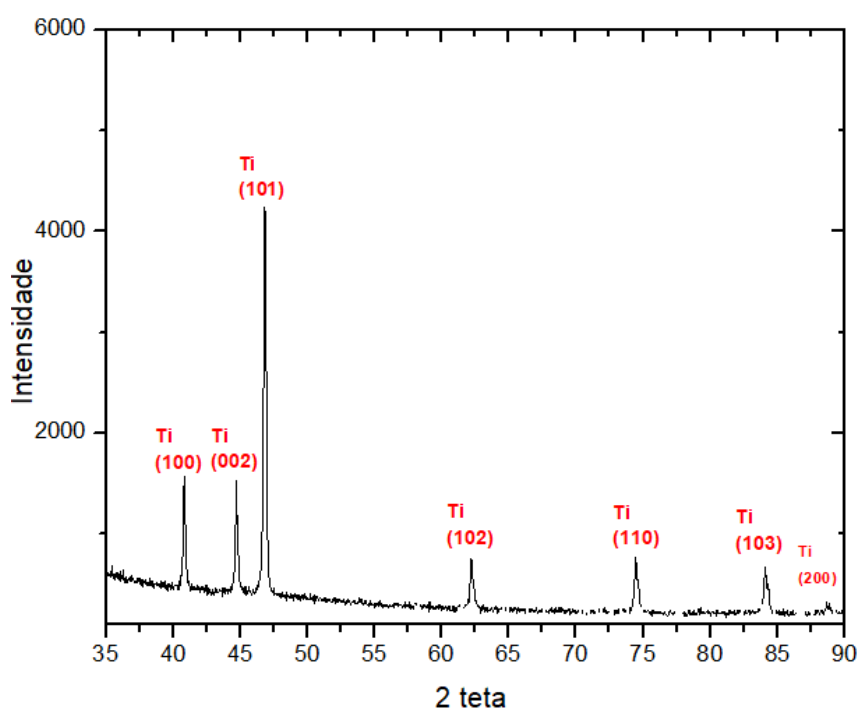


Figura 66 – Difração de Raios X do pó de Ti HDH (Ti-1).

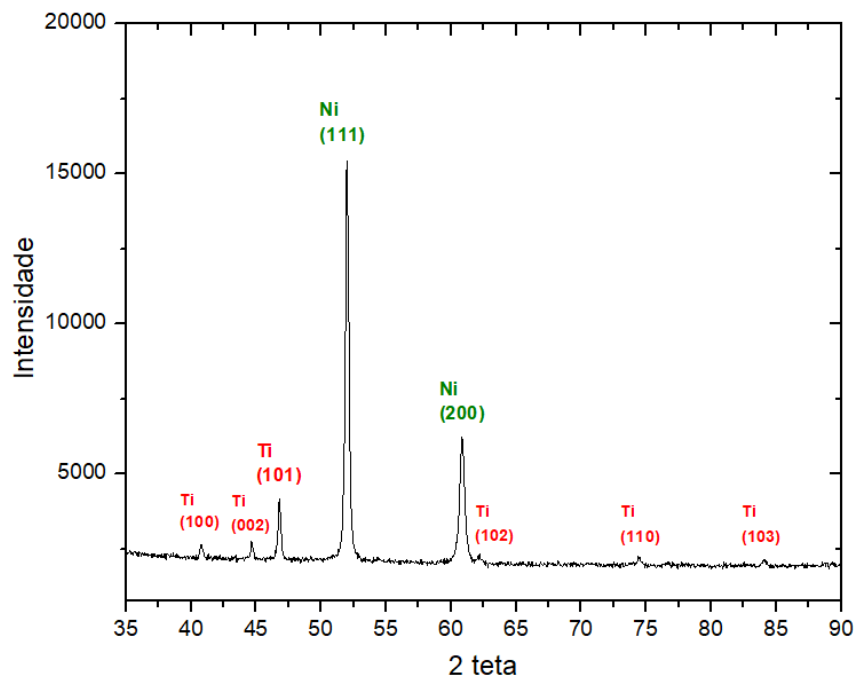


Figura 67 – Difração de Raios X dos pós de Ni de oxirredução e Ti-1 em simples mistura (SM1).

Com o prosseguimento da pesquisa, foi necessário a produção de um segundo lote de pó de titânio HDH (Ti-2), com menor tamanho de partícula e obtido a partir de uma barra Ti grau 2. Os mesmos picos identificados para Ti-1 estão presentes em Ti-2 (Figura 68). E o difratograma da Figura 69 mostra que a segunda simples mistura de pós de Ni de oxirredução e Ti-2 (SM2) as mesmas fases presentes em SM1, contendo somente pós elementares de níquel e titânio.

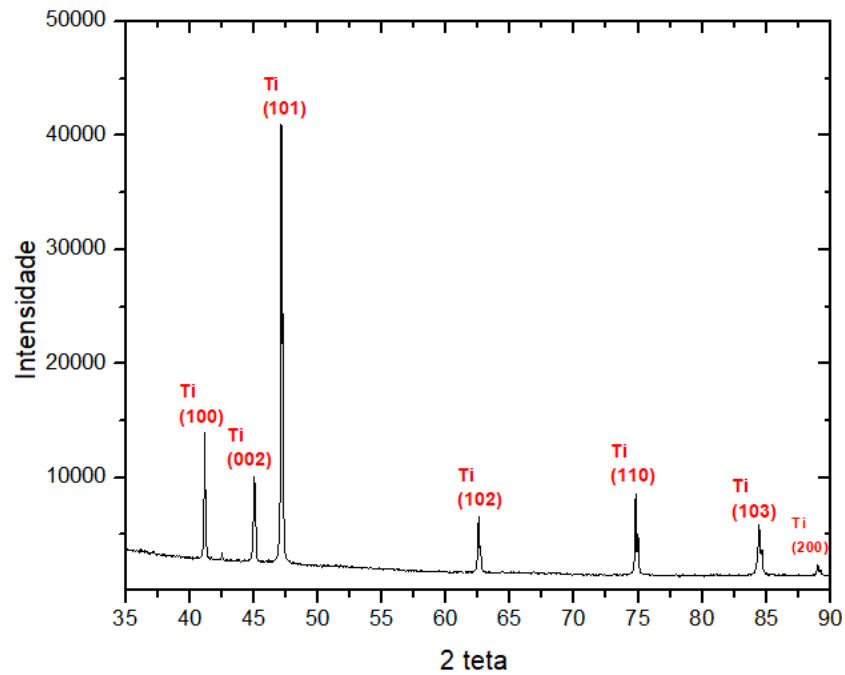


Figura 68 – Difração de Raios X do pó de Ti HDH (Ti-2).

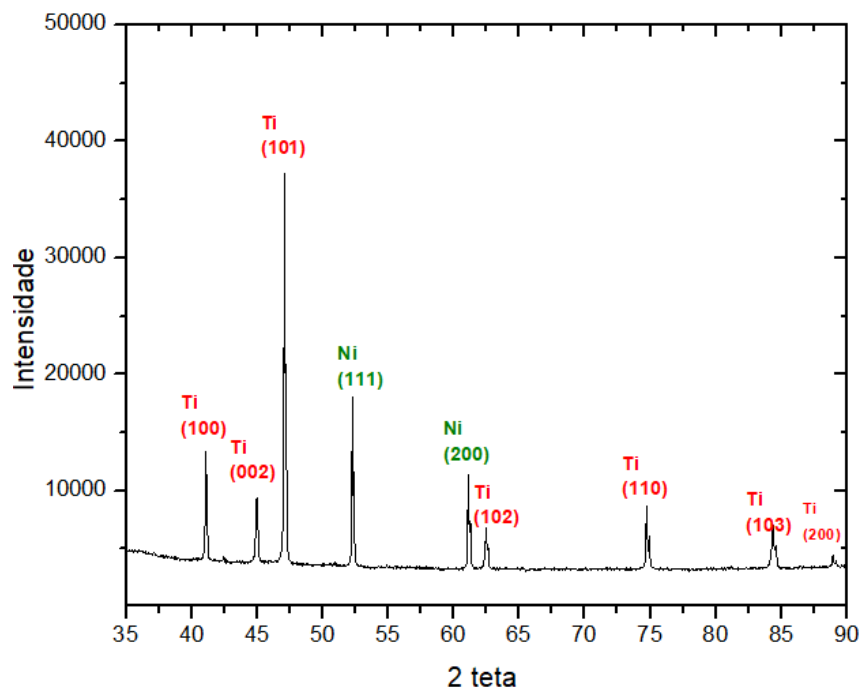


Figura 69 – Difração de Raios X dos pós de Ni de oxirredução e Ti-2 em simples mistura (SM2).

Portanto, os resultados obtidos por difração de Raios X em conjunto com a análise química semiquantitativa por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X contribuem para afirmar que mantém-se a pureza dos pós individuais recebidos para o estudo nas misturas produzidas para fabricação da liga NiTi por FSL.

4.2 Fusão Seletiva a Laser (FSL)

Tendo como base os objetivos específicos da presente tese em explorar aspectos dos produtos obtidos na FSL em escala piloto e em equipamento comercial a partir do uso da mistura de pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH, para se produzir uma liga de NiTi. Os resultados e a discussão discorrida apresentam-se em duas subseções específicas abordando aspectos macro e microestruturais, como também da crítica quanto a homogeneidade composicional e microestrutural alcançada ou não, dos produtos obtidos por estas duas vertentes abordadas.

4.2.1 FSL em escala piloto

Os estudos deste processamento foram divididos em quatro categorias:

1. Texturização do substrato;
2. Trilhas individuais;
3. Recobrimento em área a partir de trilhas lado a lado e com sobreposição;
4. Crescimento em volume com o incremento em número de camadas do produto fundido a partir do leito de pó oriundo da mistura dos pós elementares de Ni e de Ti irradiada pelo laser.

Os resultados estão apresentados na forma de macrografias, micrografias por microscopia eletrônica de varredura, microanálise química elementar por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X e interferometria óptica. Além disso, a maior profundidade de campo alcançada no MEV propicia a observação de detalhes morfológicos superficiais.

4.2.1.1 Texturização do substrato

Na Figura 70 é mostrado o aspecto geral do experimento conduzido a partir da texturização da superfície do substrato de titânio grau 2, oriunda do acabamento superficial do corte por eletroerosão a fio, com a irradiação do laser de Yb:fibra, com duas potências e cinco velocidades de varredura. Uma pequena área foi sensibilizada alterando-se valores de potência e velocidade de varredura, como mostrado. Observa-se visualmente que não houve grande variação de textura alterando-se a velocidade, e sim, em relação a potência.

Os valores medidos de rugosidade podem ser expressos de duas formas: R_a e R_{RMS} . R_a (*Roughness average*) e R_{RMS} (*Root mean square roughness*) são parâmetros amplamente utilizados na avaliação da rugosidade de superfícies em diversos campos de pesquisa e aplicação. A principal diferença entre esses parâmetros reside no fato de que R_a representa a média aritmética das diferenças de altura entre picos e vales da superfície, enquanto

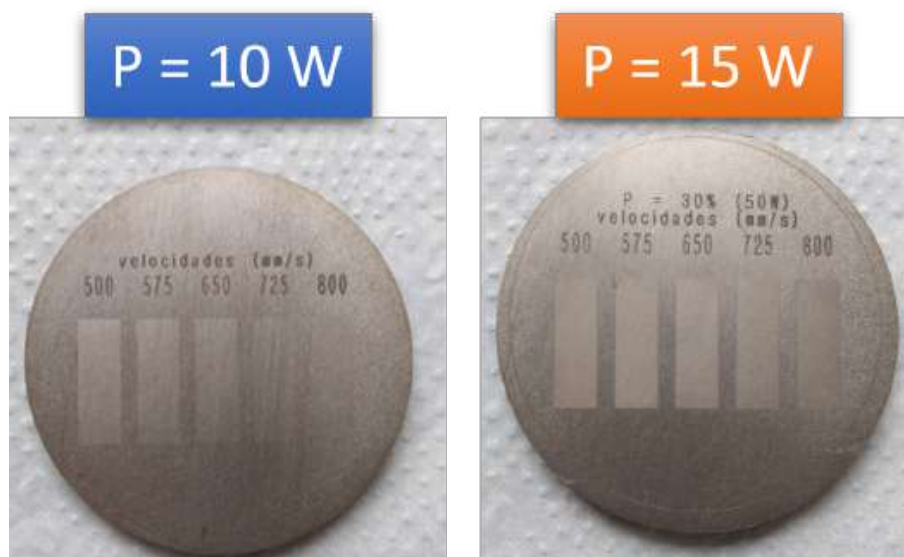


Figura 70 – Substrato de Ti grau 2 com 2" de diâmetro em diversos níveis de texturização.

R_{RMS} é calculado como a raiz quadrada da média dos quadrados dessas diferenças de altura. Enquanto R_a fornece uma medida da rugosidade média da superfície, R_{RMS} leva em conta as variações na altura dos picos e vales em uma escala mais fina. A escolha entre esses dois parâmetros depende da finalidade da avaliação da rugosidade da superfície em questão. Nesta pesquisa, ambos os parâmetros foram medidos.

O gráfico da Figura 71 mostra de forma compilada a rugosidade medida em cada uma das dez condições de texturização. Observa-se que a amostra com maior potência (15 W) e menor velocidade de varredura (500 mm/s) exibiu maior rugosidade, o que está de acordo com o esperado. Além disso, as rugosidades resultantes das varreduras com 15 W de potência foram consistentemente maiores, indicando que o aumento na potência foi um fator mais significativo no aumento da rugosidade em comparação com a diminuição na velocidade de varredura.

Para o estudo das trilhas individuais foram escolhidas duas condições denominadas por: nível I (10 W e 500 mm/s) e nível II (15 W e 500 mm/s). Os resultados obtidos na análise de interferometria óptica deste grupo são mostrados na Figura 72. A modelagem gráfica em três dimensões traz uma boa representação da diferença de aspecto morfológico entre as superfícies texturizadas. A caracterização da superfície por microscopia eletrônica de varredura com uso do detector de elétrons secundário em baixo aumento é mostrada na Figura 73. Observa-se uma diferença na largura das trilhas formadas entre os parâmetros de potência utilizados. As trilhas obtidas com 10 W de potência média exibem riscos mais finos, enquanto as trilhas obtidas com o parâmetro de 15 W apresentam vales mais espessos e mais próximos uns dos outros.

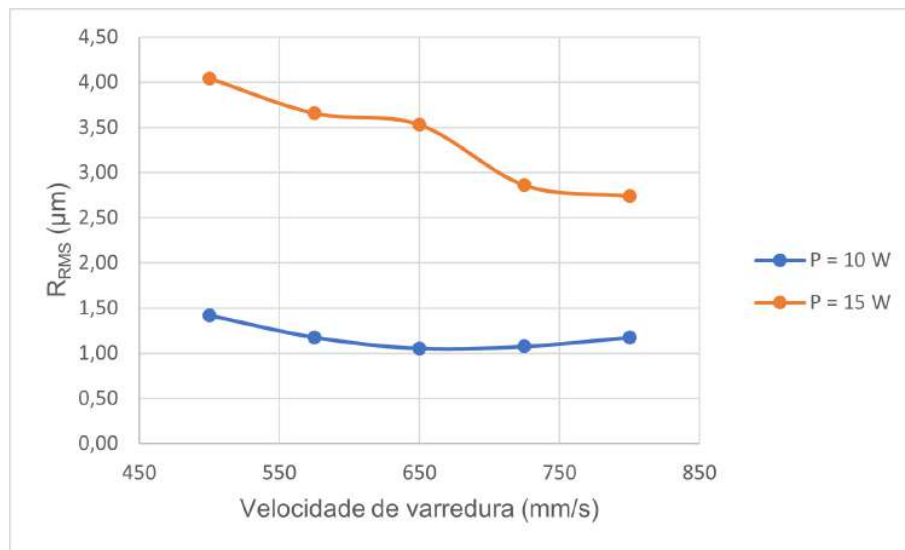


Figura 71 – Valores de rugosidade R_{RMS} em função da velocidade de varredura e potência do laser.

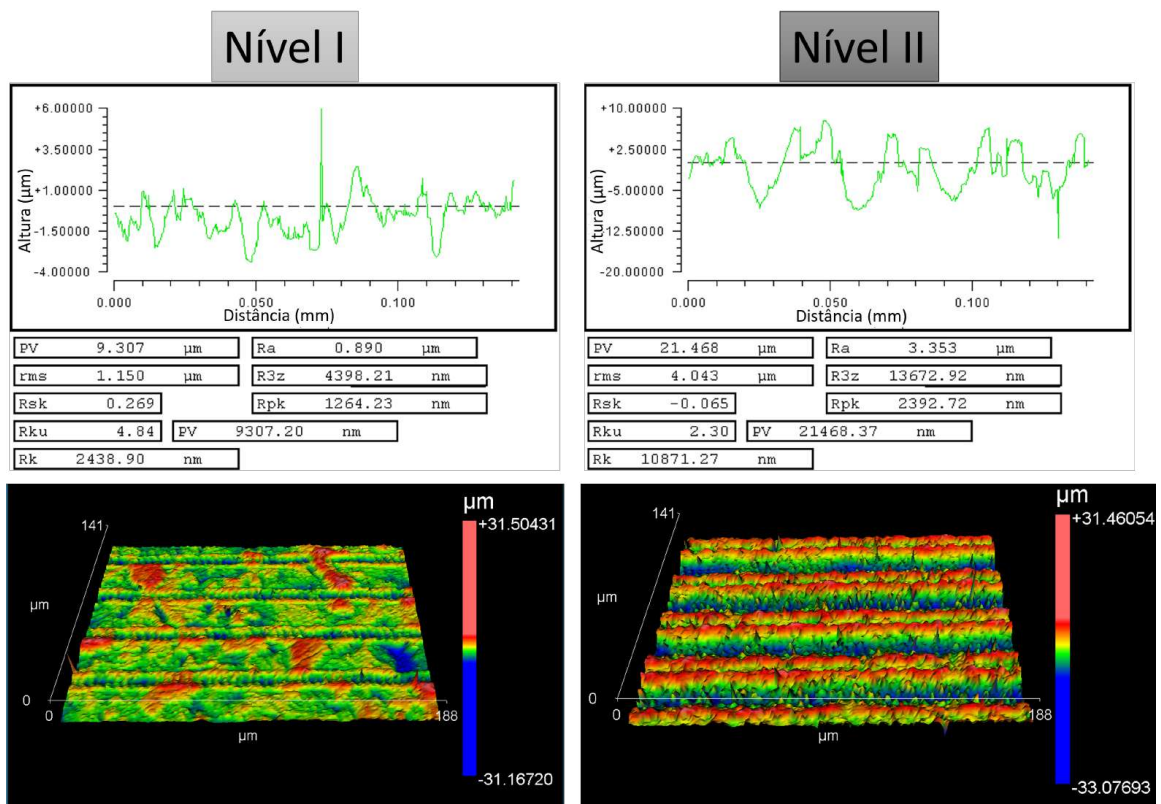


Figura 72 – Resultados fornecidos pelo rugosímetro 3D de interferometria óptica Zygo NewView 7100.

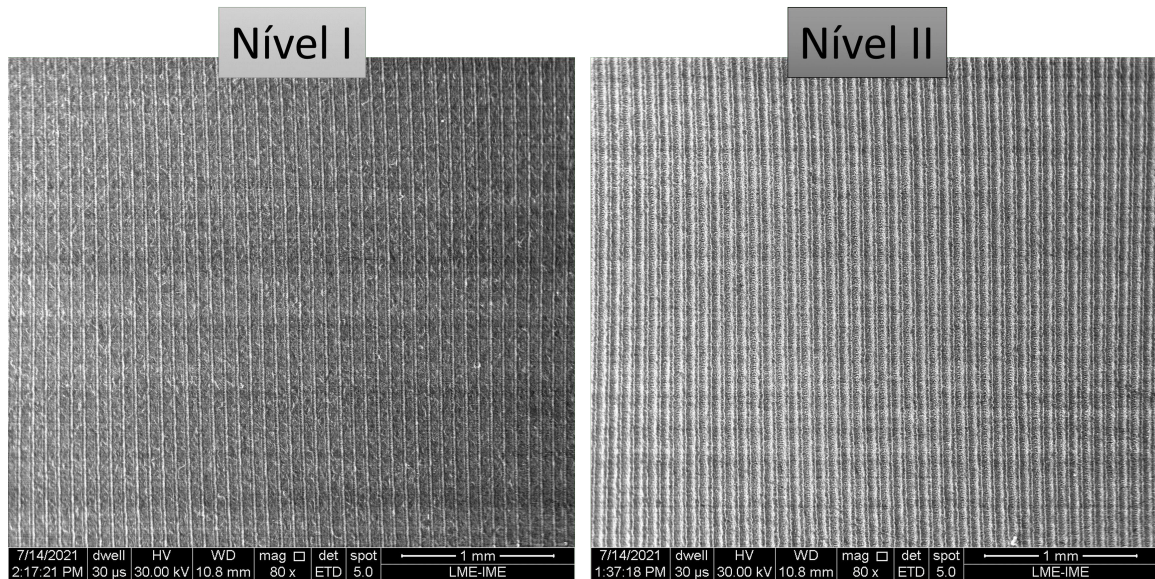


Figura 73 – Micrografia obtida por MEV em 80 X da superfície texturizada.

4.2.1.2 Trilhas individuais

Macro e micrografias foram mostradas das trilhas individuais em seu aspecto longitudinal e transversal. Na Figura 74 estão dispostas as trilhas depositadas em ordem crescente de potência, 100 a 300 W, a partir de seu ponto inicial. Evidencia-se que o crescimento lateral do depósito está diretamente proporcional ao incremento de potência.

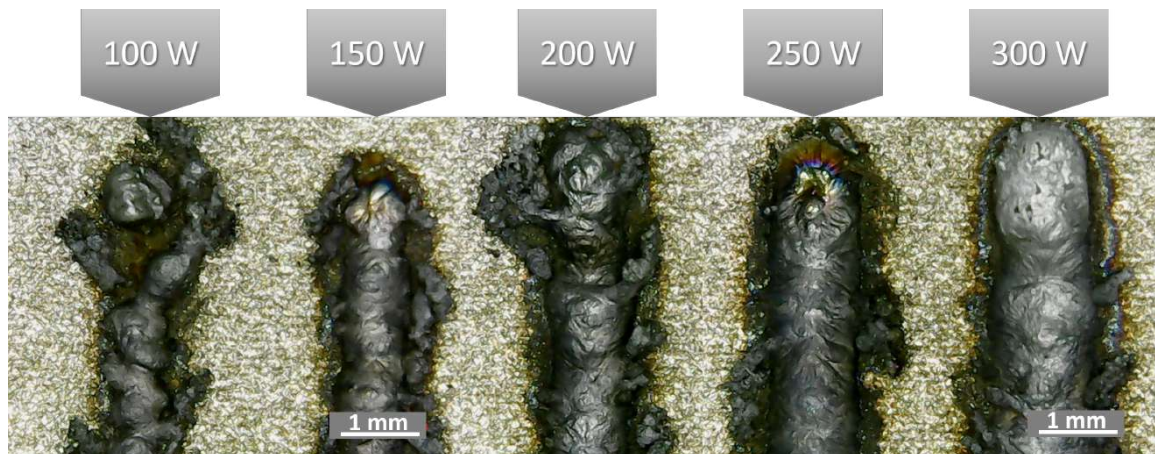


Figura 74 – Macrografia das trilhas depositadas de 100 a 300 W.

A caracterização micrográfica em baixo aumento feita no MEV proporciona observar detalhes da topografia da superfície das trilhas formadas pela irradiação do leito da mistura de pós elementares de Ni e de Ti, com uso do detector de elétrons secundários, assim como, ter informações da composição química superficial por EDS. Realizou-se uma composição de micrografias feitas em 50 X a fim de representar o cordão em sua totalidade, e na vista em detalhe, mostrou-se o resultado da observação com aumentos em 500 e 2000 X das

regiões indicadas (Figura 75 a 79). É possível identificar pela morfologia, em comparação com as micrografias apresentadas na Figura 53, a presença de partículas de níquel que não fundiram aderidas a superfície do depósito. Nas respectivas tabelas que se fazem presentes nas Figuras 75 a 79, resultantes da análise semiquantitativa de EDS (considerando somente Ti, Ni e O) de microanálise pontual na superfície do substrato, destaca-se um alto teor de oxigênio encontrado na superfície, o que já se é esperado uma vez que o processamento não se deu em atmosfera protetora.

Em função do comportamento apresentado, pode-se concluir pela opção de baixas potências para as etapas iniciais, que é de ancoragem da construção junto ao substrato, em função da baixa diluição e fácil destacabilidade. Como também, potências elevadas mostram-se adequadas para a construção em si por apresentar boa fusão e uniformidade.

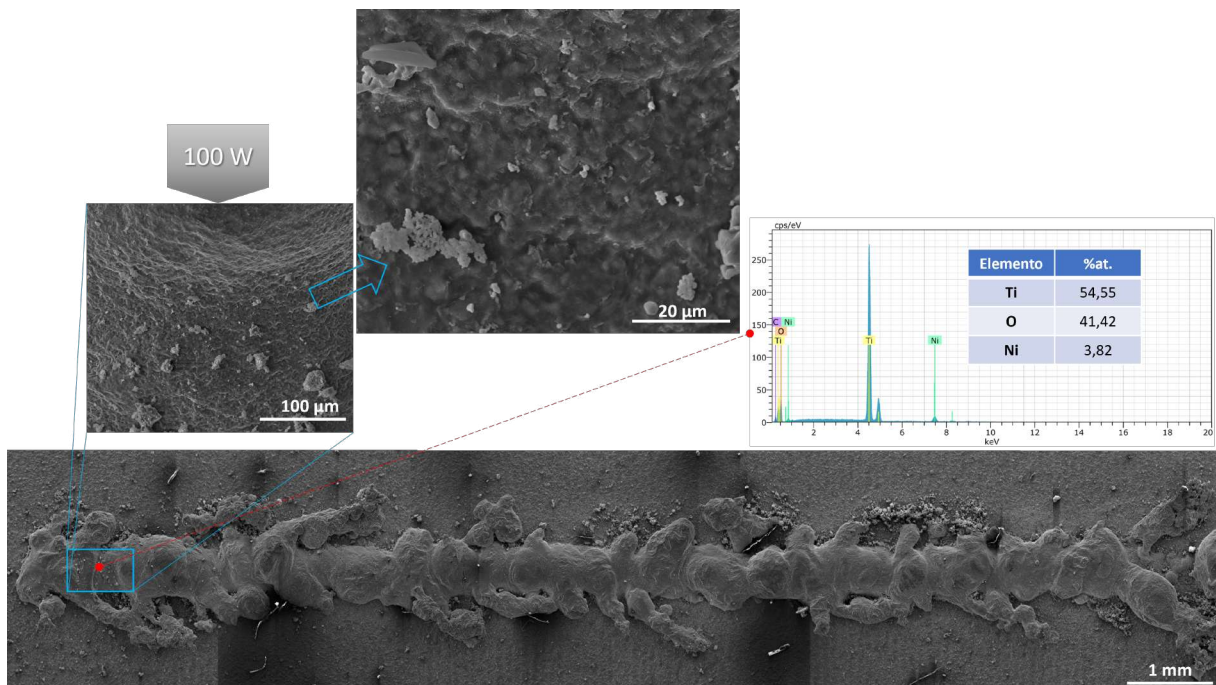


Figura 75 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 100 W.

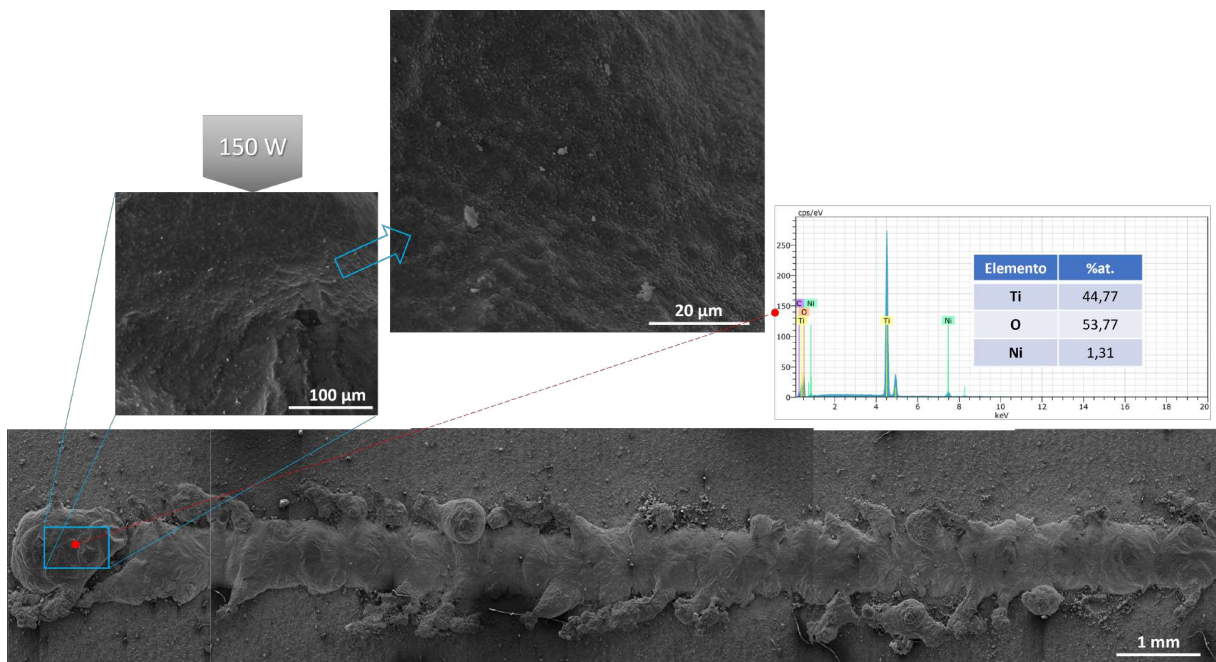


Figura 76 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 150 W.

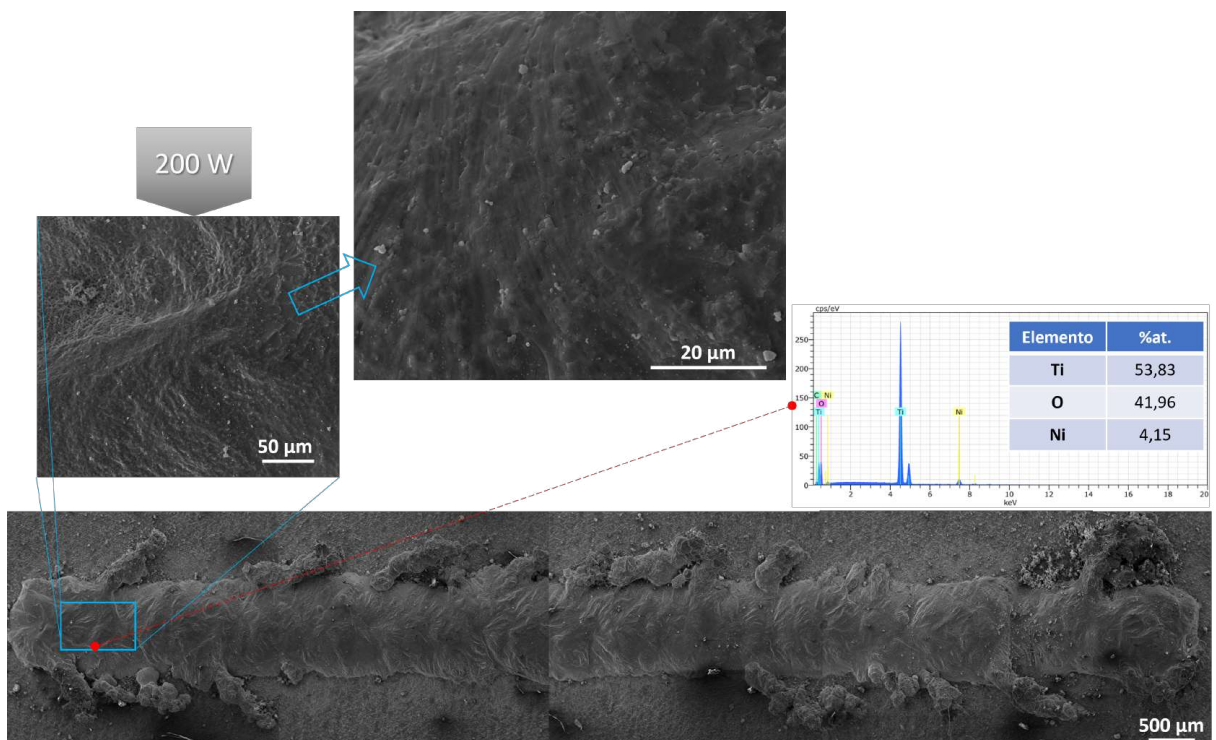


Figura 77 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 200 W.

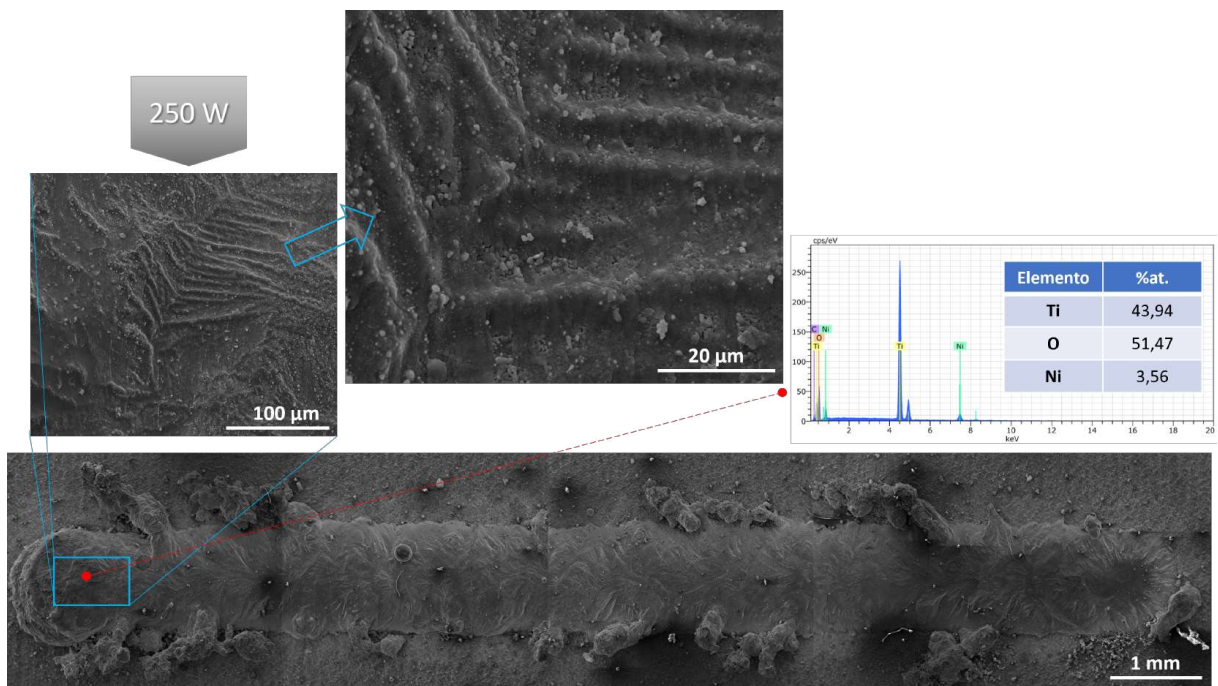


Figura 78 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 250 W.

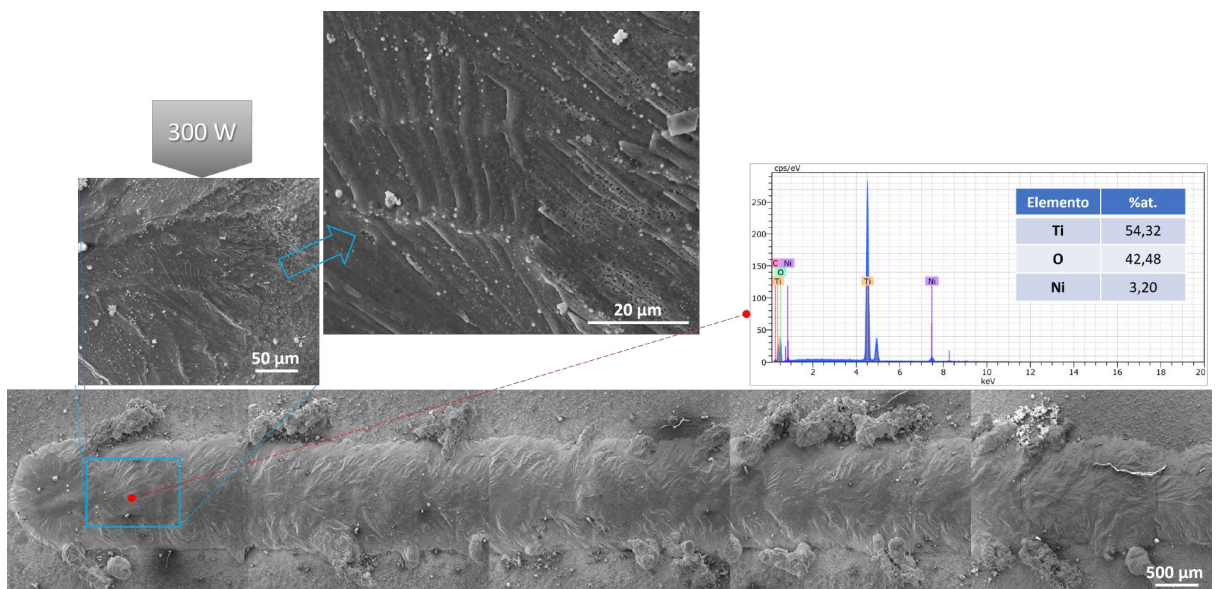


Figura 79 – Aspecto micrográfico, com baixo aumento e detalhes superficiais em maiores aumentos, obtidos com detector de ETD-SE no MEV em conjunto com análise EDS do aspecto longitudinal da trilha de 300 W.

Na Figura 80 é apresentada a caracterização microestrutural da trilha, em sua vista transversal obtida pelo detector de elétrons retroespalhados, com aumentos de 100 e 5000 X. Verifica-se a evolução microestrutural em função da potência do laser. Observa-se a que o aumento da homogeneização microestrutural é diretamente proporcional a potência do laser aplicada, bem como, o aumento do volume de material fundido. É possível ver a ocorrência poros esféricos, típicos de formação gasosa no interior da poça de fusão, em todas as condições, exceto em 100 W. E, em 300 W, tem-se trincas transversais indicadas pela seta vermelha.

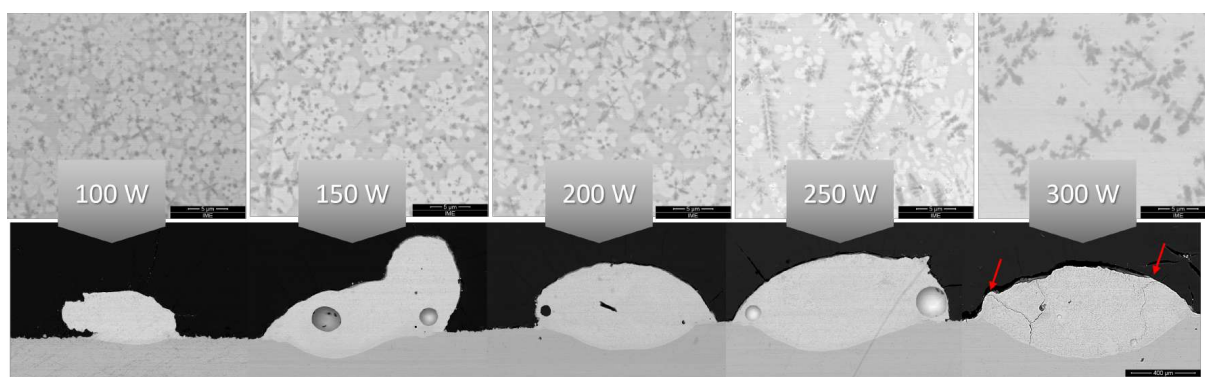


Figura 80 – Micrografia MEV-BSED do aspecto transversal das trilhas individuais de 100 a 300 W.

Um outro aspecto abordado dentro do estudo das trilhas individuais foi a variação da composição química do depósito em relação a proporção equiatômica entre o Ni e o Ti da simples mistura. Uma questão física essencial que influencia a FSL é a vaporização de metais, e tem havido muita controvérsia sobre a ocorrência e influência da vaporização de metais durante o processamento.

A vaporização de metais depende principalmente da temperatura da poça de fusão e da atmosfera circundante, e influencia substancialmente a transferência de massa e energia durante o processo. Problemas críticos de formação, como desprendimento de pó, plumas, respingos, falta de fusão e porosidade, estão intimamente relacionados com a vaporização (80). Assim, este trabalho investigou o fenômeno da vaporização metálica na fabricação liga Ni-Ti nas trilhas individuais nas potências de 100 a 300 W, com uso de baixa velocidade de varredura (10 mm/s).

A partir das Figuras 81 a 85, é possível observar a análise de mapeamento por EDS realizada nas ligas de Ni-Ti fabricadas com potência do laser de 100 a 300 W. A ferramenta de EDS em linha, aplicada ao longo da linha azul/vertical e representada pelo gráfico, mostra que a composição global do depósito se mantém constante até o ponto em contato íntimo com o substrato de Ti grau 2, mesmo na condição de maior energia. Daí, infere-se não haver diluição significativa na região que delimita a superfície original do substrato e parte inferior da zona fundida do depósito e que o aumento do percentual de

titânio dá-se majoritariamente em função da vaporização do Ni.

A área elíptica com contorno em vermelho, destacada nos mapeamentos em área nas Figuras 81 a 85, representa o ponto no qual foi conduzido as medidas de EDS pontual, a cerca de $\frac{1}{4}$ da superfície de cada depósito obtido nas distintas potências, utilizada na construção do gráfico da Figura 86. Tendo por objetivo eliminar ou diminuir a influência do substrato quanto a incorporação do Ti do substrato devido a diluição da mistura dos pós fundidos do depósito.

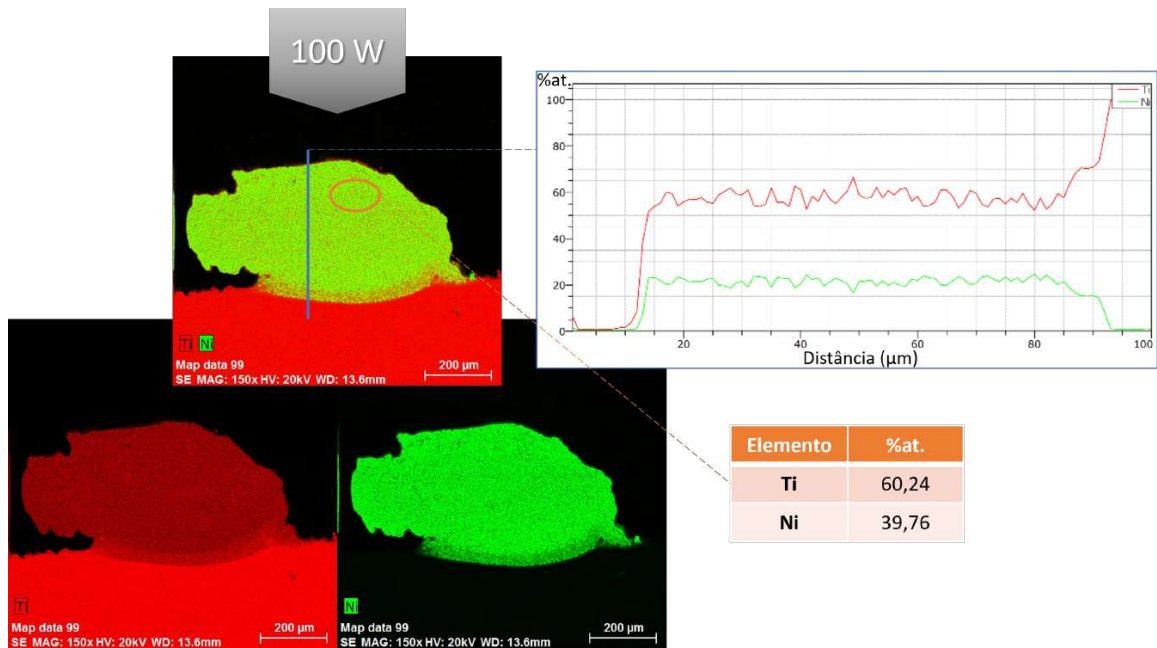


Figura 81 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 100 W por EDS em mapa, área e linha.

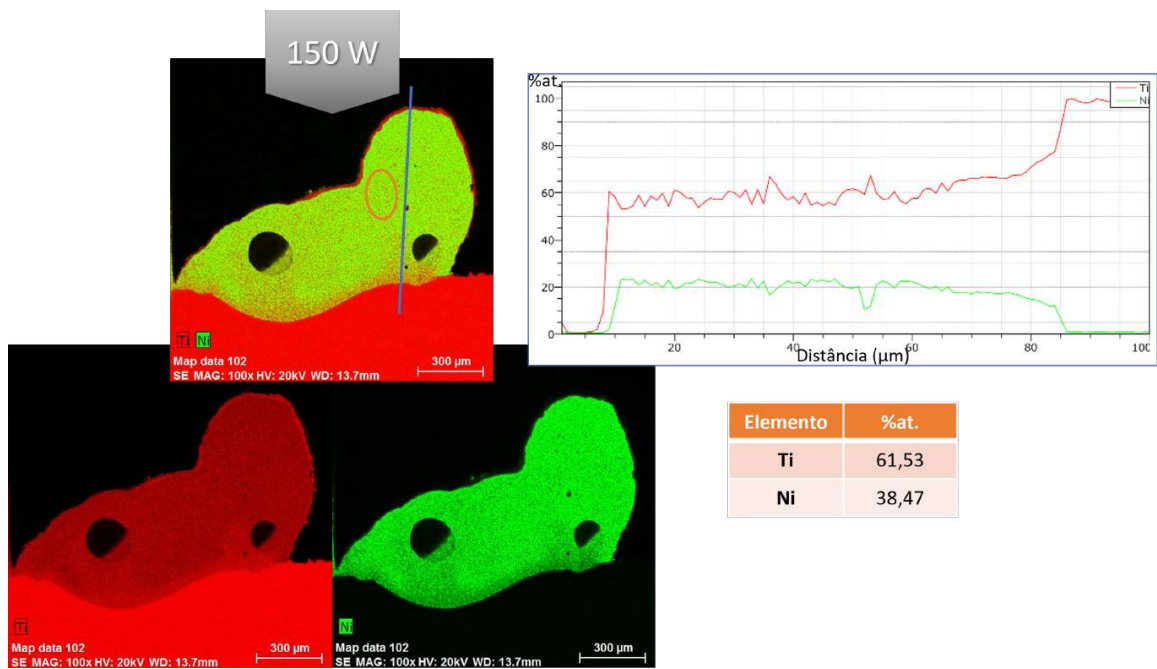


Figura 82 – Representação da microanálise química elemental da seção transversal da trilha de 150 W por EDS em mapa, área e linha.

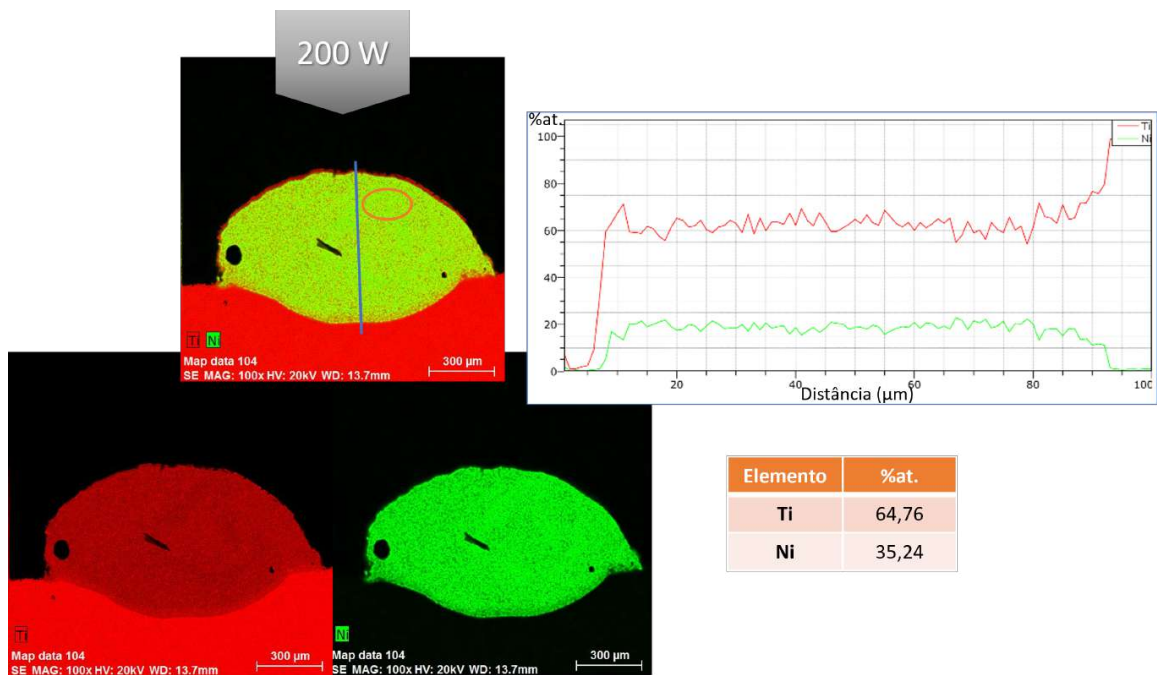


Figura 83 – Representação da microanálise química elemental da seção transversal da trilha de 200 W por EDS em mapa, área e linha.

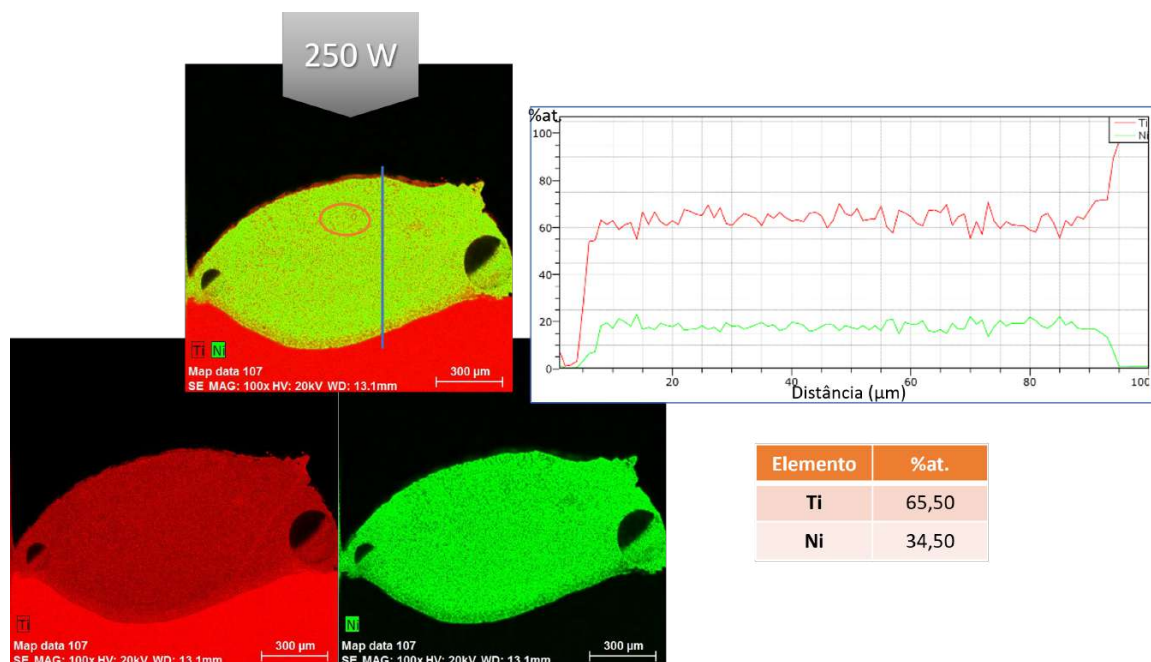


Figura 84 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 250 W por EDS em mapa, área e linha.

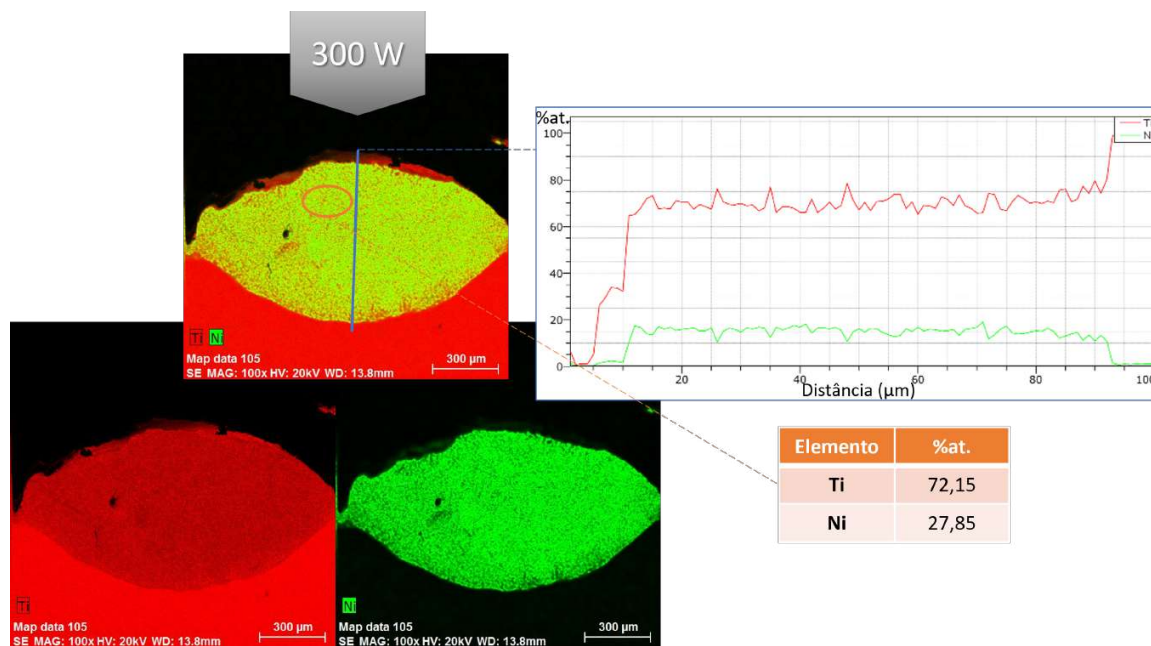


Figura 85 – Representação da microanálise química elementar da seção transversal da trilha de 300 W por EDS em mapa, área e linha.

No gráfico da Figura 86 é mostrada a evolução da redução do teor de Ni com o incremento da potência e, conseqüentemente, aumento do teor global de Ti. Zhao et al. (81) também relataram o decaimento do níquel em função do aumento da densidade de energia na fabricação da liga NiTi pelo processo de FSL em outros equipamentos, mesmo com uso de velocidade de varredura superiores a adotada no presente estudo em escala piloto. Esse desequilíbrio da composição induz a formação da fase NiTi₂ no lugar do intermetálico NiTi, que se dá em uma estreita faixa de composição equiatômica.

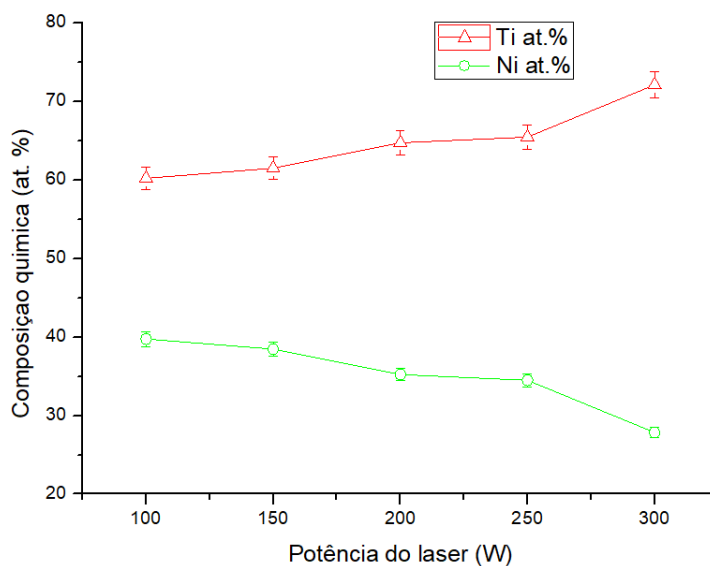


Figura 86 – Alterações na composição química da liga Ni-Ti em função da potência do laser, com base nos resultados da microanálise química elementar da seção transversal das distintas trilhas obtidas.

A temperatura de vaporização do níquel (2913 °C) é inferior à do titânio (3287 °C). A fusão da mistura produz uma reação exotérmica que perturba a poça de fusão, colaborando para a vaporização do Ni, sendo este mais volátil. Por isso, constitui-se um desafio obter a liga Ni-Ti com a composição desejada por fusão seletiva a laser (18, 81). Assim, observa-se a ocorrência de vaporização do níquel na fabricação da liga Ni-Ti por FSL no equipamento utilizado no estudo, mesmo em baixas potências do laser. A adoção de baixa velocidade de varredura proporciona maior tempo de residência da poça de fusão na temperatura máxima do ciclo de repartição térmica, acarretando em maior influência sobre a vaporização.

As principais variáveis na fabricação por FSL incluem: potência do laser, velocidade de varredura, espaço entre varreduras e espessura da camada de pó depositada, além das características e propriedades do pó irradiado. A densidade de energia volumétrica é o parâmetro mais crítico, e que se relaciona com os demais, que afeta as propriedades gerais das ligas de NiTi considerando as influências combinadas do laser e sua interação com o leito de pó (82, 83).

O efeito dos parâmetros de processamento difere-se entre pós pré-ligados de NiTi e da mistura de pós elementares de Ni e de Ti com formação in-situ da liga. Densidades de energia elevadas podem acelerar o movimento térmico atômico entre o Ni e o Ti, o que promove a reação completa em meio aos grânulos dos pós dos distintos elementos. Se a energia é alta o suficiente ocorre a fusão local e subsequente solidificação resultando na cristalização, o que leva a comportamentos de transição de fase com ligações mais fortes, como é caso do intermetálico NiTi nas ligas do sistema Ni-Ti. Logo, o aumento da densidade de energia pode promover a transição de fase entre B2 e B19', em função da obtenção de uma matriz de NiTi no produto da FSL (81).

Na Figura 87 é mostrado o aspecto da seção transversal das trilhas de Ni-Ti produzidas em diferentes potências e texturização do substrato. Aparentemente, a alteração na rugosidade do substrato não trouxe grandes alterações dimensionais ao material produzido. Por outro lado, o incremento da potência do laser implicou em diminuição da altura e aumento da largura.

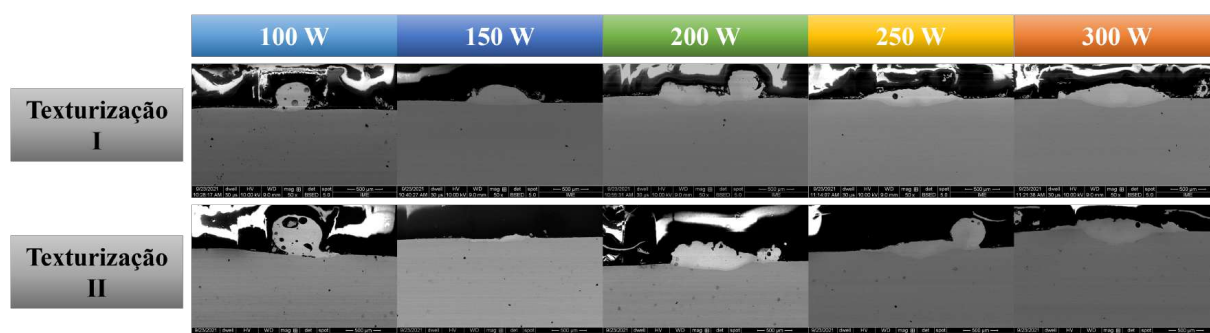


Figura 87 – Aspecto transversal do material depositado em superfície texturizada obtido por MEV-BSED.

Com a potência de 100 W o formato em gota prevaleceu para o depósito solidificado. A análise de EDS feita ponto a ponto a partir da superfície, Figura 88, mostra uma baixa diluição com o titânio do substrato ao longo do depósito. O contrário foi visto em 300 W, em que o percentual de Ti se elevou rapidamente a partir da superfície do depósito indicando maior interação com o substrato (Figura 89). Em ambos os casos, observa-se nos pontos mais distantes do substrato (Figura 88 - pontos de 1 a 4, e Figura 89 – pontos 1 e 2) a composição próxima da equiatômica da liga de NiTi, principalmente para o mais alto valor de potência do laser (Figura 89).

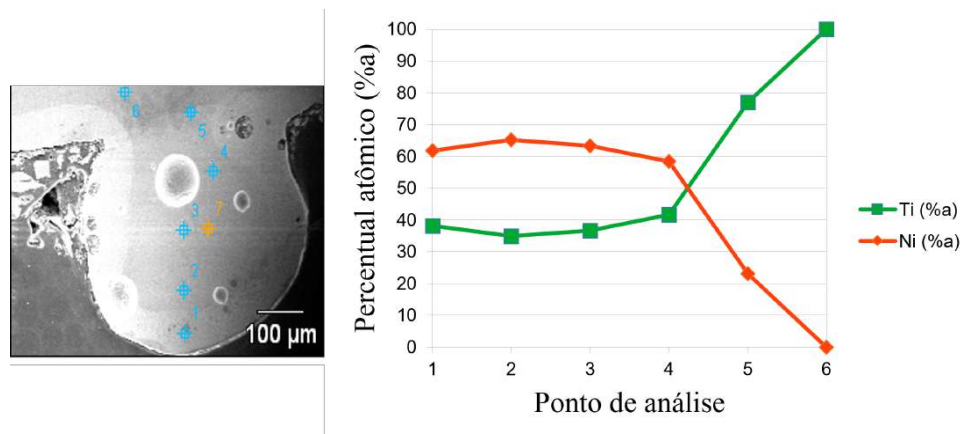


Figura 88 – Análise de EDS na seção transversal da amostra de texturização I com 100W: Ponto 1 - topo do depósito e Ponto 6 - substrato.

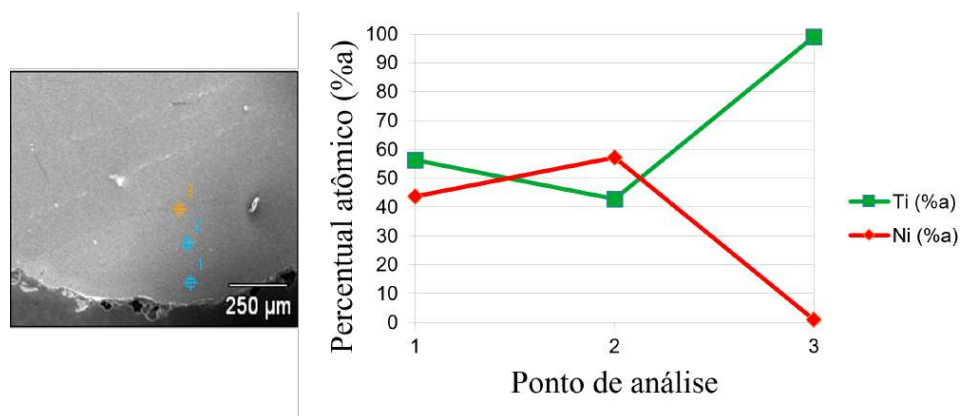


Figura 89 – Análise de EDS na seção transversal da amostra de texturização I com 300W: Ponto 1 - topo do depósito e Ponto 3 - substrato.

Na Tabela 11 estão destacados os valores de densidade de energia linear (D_{linear}), calculada pela Equação 3.1, como sendo diretamente proporcional a variação da potência (P), uma vez que a velocidade de varredura do laser (v) é constante.

Tabela 11 – Densidade de energia linear (J/mm).

P (W)	v (mm/s)	D_{linear} (J/mm)
100	10	10
150	10	15
200	10	20
250	10	25
300	10	30

No gráfico da Figura 90 é mostrada a variação da densidade de energia planar em função da potência do laser obtida pela Equação 3.2. A espessura da camada de pó estimada foi em $400 \mu\text{m}$, admitido-se uma variação de $\pm 50 \mu\text{m}$ desta espessura. As

curvas vermelhas e amarelas mostram a extensão do efeito desta variação da espessura da camada de pó na densidade de energia. A curva de maior densidade de energia relaciona-se a uma menor camada de pó admissível, e vice e versa. Também é possível inferir pelo gráfico que o aumento da potência conduz ao incremento da dispersão na densidade de energia.

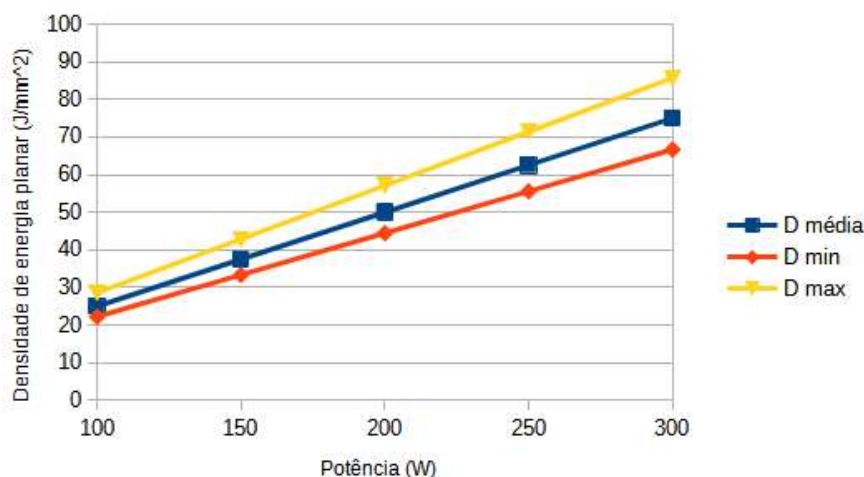


Figura 90 – Densidade de energia planar (J/mm^2).

Para o cálculo de densidade de energia volumétrica foi necessário a determinação das dimensões da trilha depositada na sua seção transversal. As medições foram realizadas no uso do MEV com auxílio detector de elétrons retroespalhados para facilitar a distinção pelo contraste de composição química. Nas Figuras 91 e 92 são apresentadas as densidades de energia volumétrica para os níveis de texturização I e II, respectivamente, assim como a simulação de sobreposição de camadas em 10, 20 e 25%. A amostra de maior texturização (nível II) apresentou maior largura da trilha depositada, o que já era esperado em função do efeito de molhabilidade. O efeito deste fenômeno é visto nos gráficos, em que a maior largura da trilha considerada para II implica em menores níveis de densidade de energia volumétrica.

A densidade de energia volumétrica encontrada nesse trabalho vai ao encontro do relatado por diversos autores. Entretanto, a velocidade de varredura do laser (10 mm/s) foi muito abaixo dos valores relatados na literatura, que é da ordem de 10^2 a 10^3 mm/s. Tal discrepância tende a aumentar o tempo de manufatura. Por outro lado, a espessura da camada de pó (400 μm) está na faixa de 10 vezes maior dos valores encontrados na literatura (84, 18, 46).

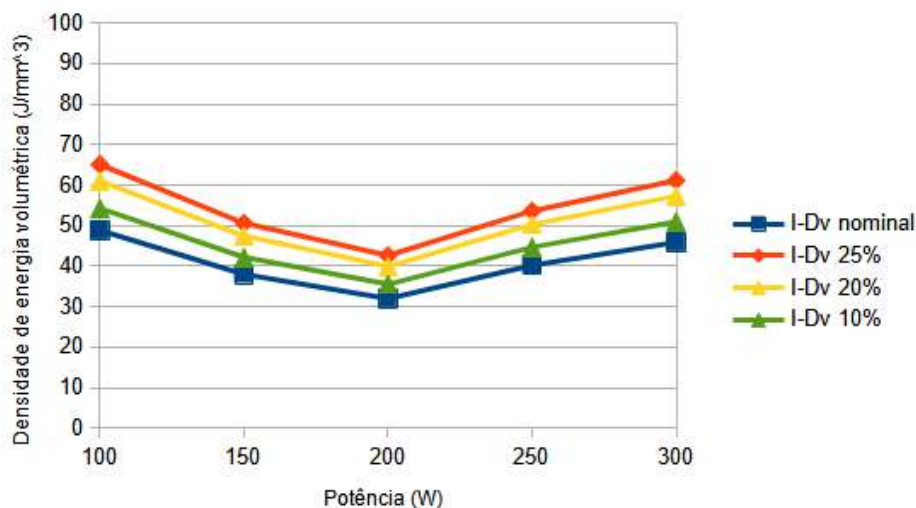


Figura 91 – Densidade de energia volumétrica com texturização I (J/mm^3).

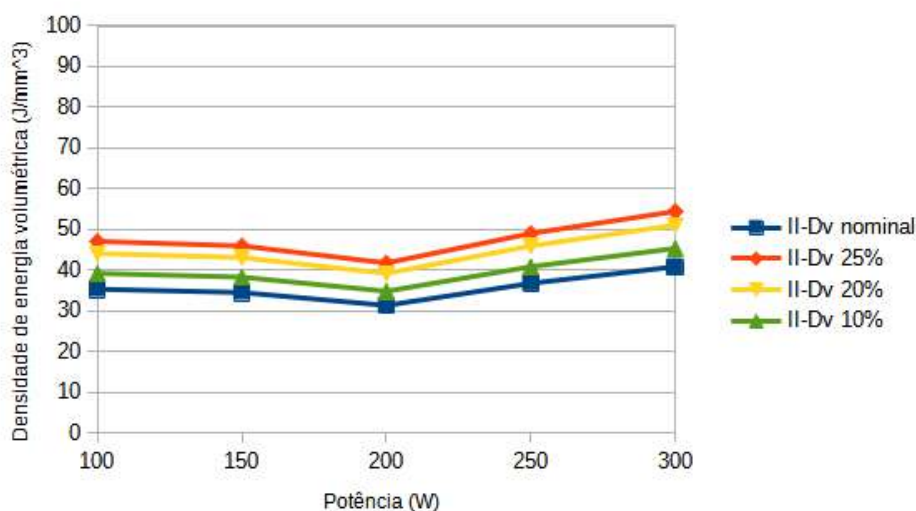


Figura 92 – Densidade de energia volumétrica com texturização II (J/mm^3).

As micrografias obtidas pelo detector de elétrons retroespalhados no MEV foram claras em mostrar que a diferença de rugosidade no substrato não altera significativamente a morfologia do material depositado, mas contribui para molhabilidade. Porém, a textura superficial influenciou nos valores de densidade de energia volumétrica. A espessura da camada de pó mais elevada que a média levou a se trabalhar com velocidades de varreduras menores de forma a compensar a densidade de energia volumétrica com valores próximos aos observados na literatura com maiores valores de velocidade de varredura (84, 18, 46).

4.2.1.3 Recobrimento em área

A partir deste experimento, foi possível avaliar o espalhamento e continuidade da poça de fusão, bem como, o efeito de borda da poça na condição de 300 W de potência do

laser. Não foi avaliada a texturização do substrato.

Na Figura 93 é mostrada, sob o aumento de 50 X, o comprimento longitudinal total coberto pela área irradiada. É possível ver uma boa integridade do depósito formado, ainda que com algumas trincas transversais nas regiões destacadas pelas setas vermelhas. Nas ampliações em detalhe (com 300 e 2500 X) observa-se uma estrutura homogênea dendrítica de fusão, com ausência de partículas dos elementares de Ni e Ti.

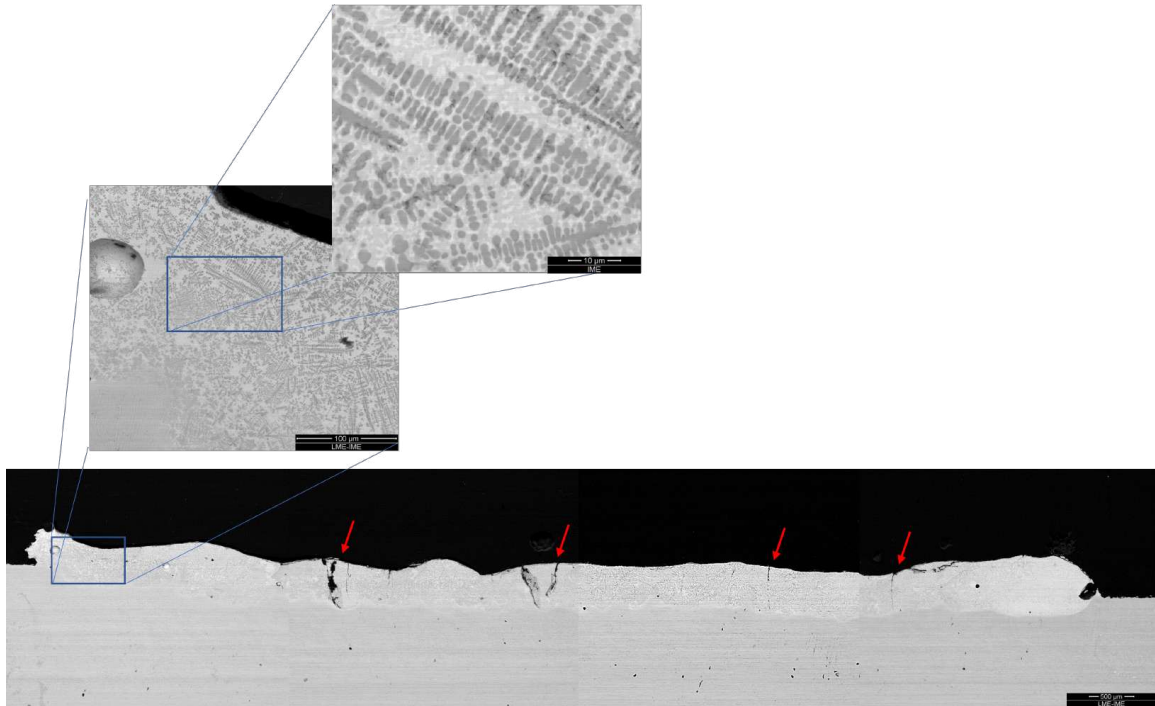


Figura 93 – Aspecto transversal de MEV-BSED da FSL em área com 1 camada e 300 W de potência do laser.

Na Figura 94 é mostrado o mapeamento feito por EDS na parte final do depósito, em conjunto com a análise de EDS em linha aplicado na porção superficial e outra que vai em direção ao substrato. O mapeamento mostra uma distribuição aparentemente homogênea entre Ni e Ti. Contudo, a análise linear superficial revela que, apesar de constante, a composição química da região é rica em titânio.

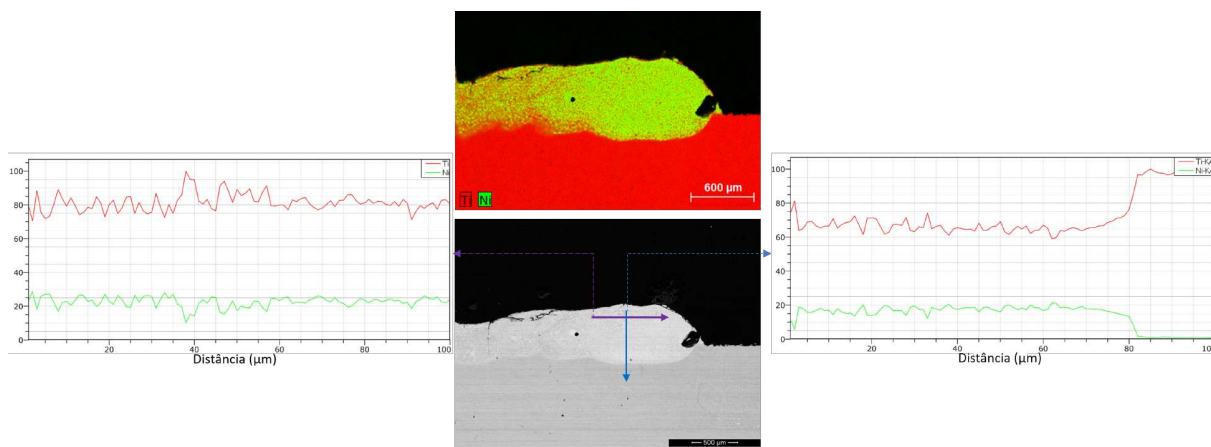


Figura 94 – Análise de EDS em mapa e em linha da FSL em área com 1 camada e 300 W de potência do laser.

4.2.1.4 Crescimento em volume

A partir das micrografias com aumento de 30 X obtidas por MEV com detector de elétrons secundários nas Figuras 95 e 96, verifica-se as diferenças morfológicas inferidas pelos dois tratamentos de texturização superficial nas trilhas depositadas. Observa-se maior uniformidade da trilha, em todas as camadas, com a texturização nível II (Figura 96).

Nas Figuras 97 e 98 estão retratados o efeito da sobreposição de camadas em forma de trilha, na potência de 300 W, a partir da análise em MEV por elétrons retroespalhados com ampliação de 50 X, juntamente com as dimensões obtidas para a construção do gráfico da Figura 99. Verifica-se a ocorrência de defeitos como descontinuidades, poros e trincas, mas o incremento da massa depositada é evidente.

O gráfico da Figura 99 mostra de forma compilada e quantitativa o resultado do empilhamento de 1 a 5 camadas relativo a altura e largura do depósito formado. As curvas em azul relacionam-se a texturização nível I e as vermelhas correspondem ao nível II. As variações de largura (L) e altura (H) não sofreram alteração significativa em razão do nível de texturização (I e II). O incremento dimensional se deu de forma predominantemente linear em função aumento do número de camadas, com exceção da quarta e quinta camada de L-II.

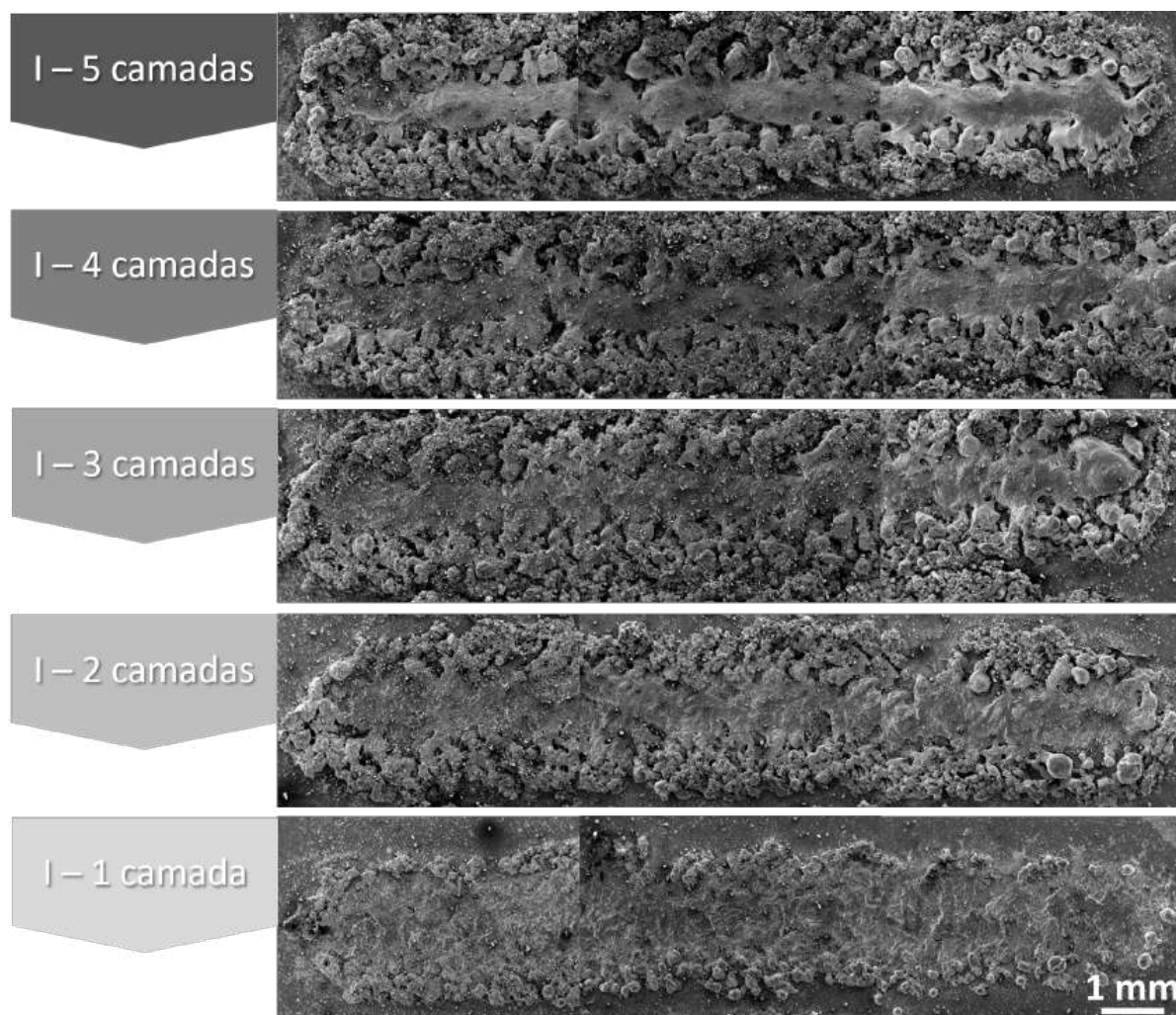


Figura 95 – Aspecto longitudinal por MEV ETD-SE das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível I.

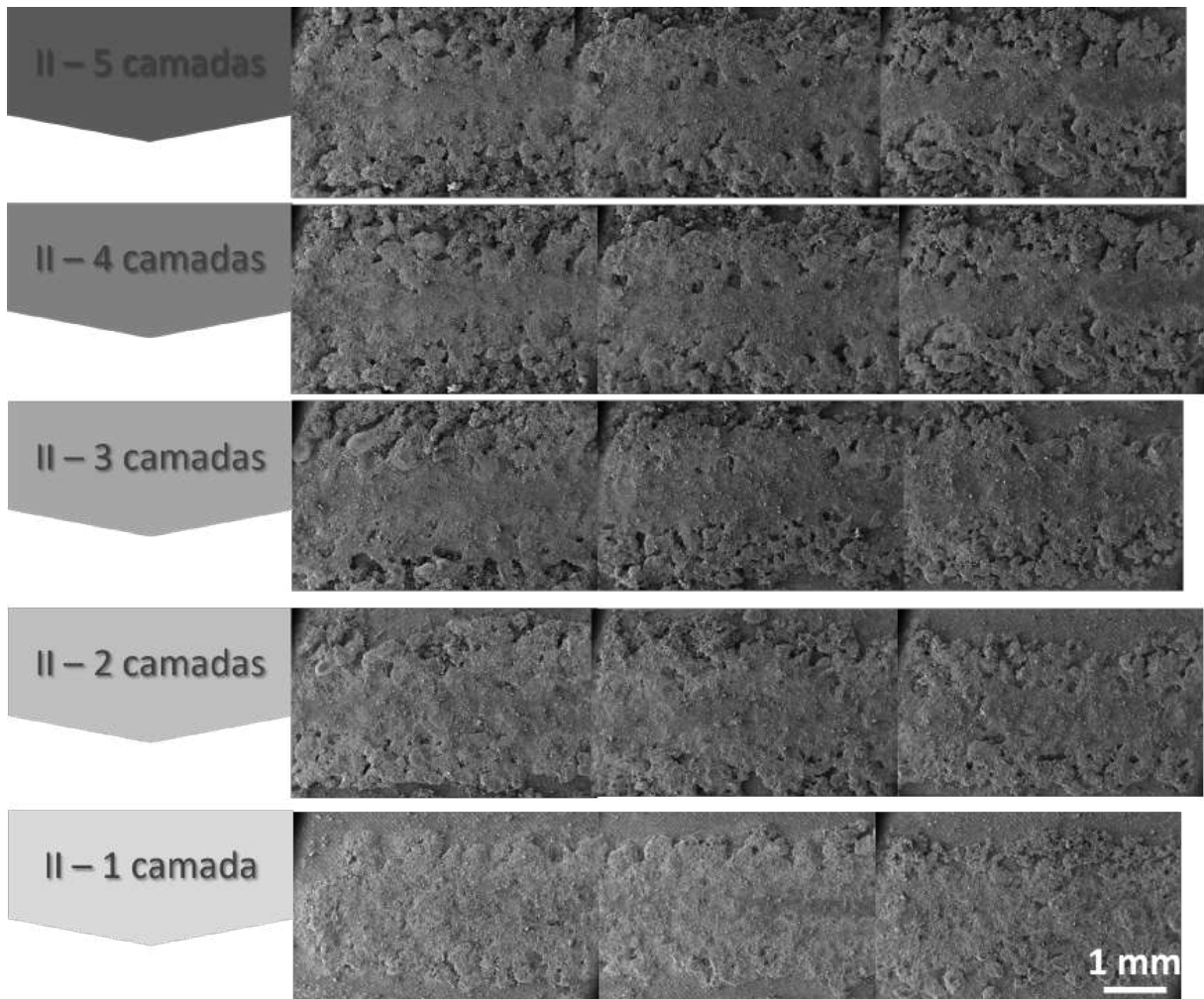


Figura 96 – Aspecto longitudinal por MEV ETD-SE das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível II.

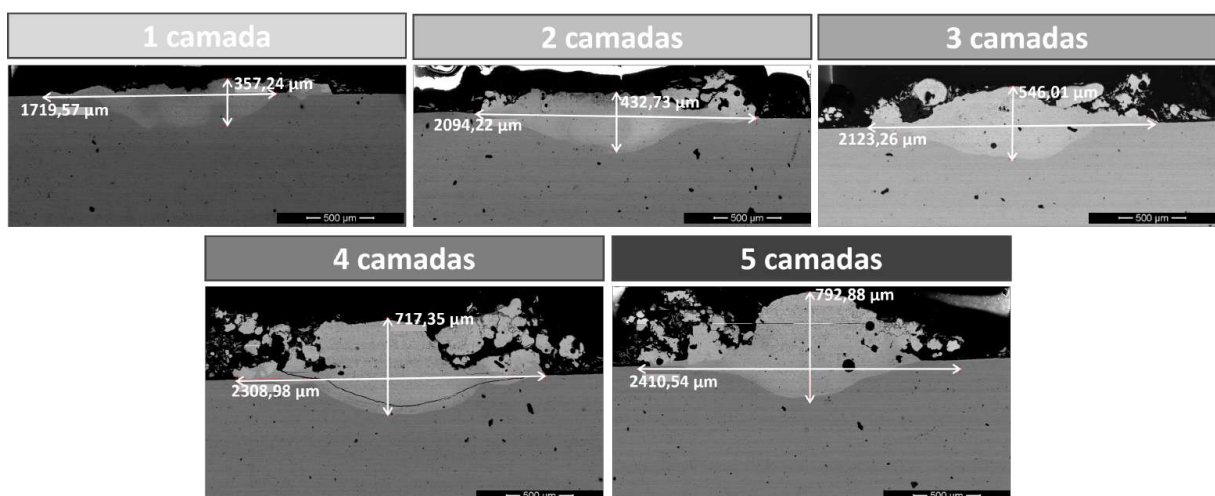


Figura 97 – Aspecto transversal de MEV-BSED das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível I.

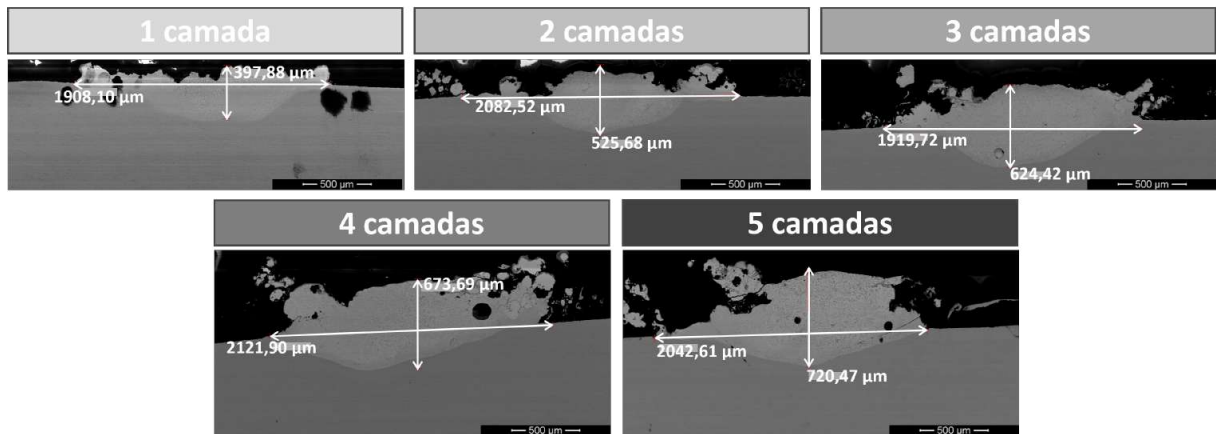


Figura 98 – Aspecto transversal de MEV-BSED das trilhas depositadas com 1 a 5 camadas com 300 W e texturização nível II.

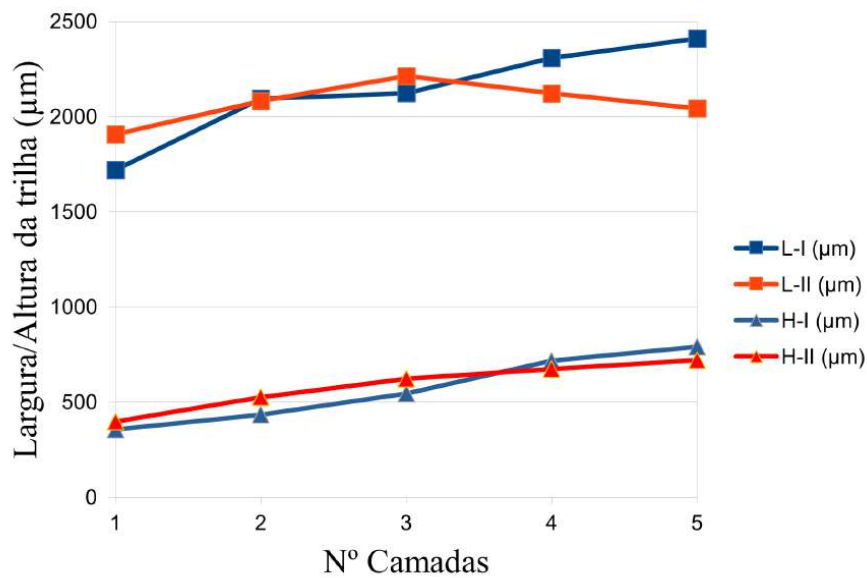


Figura 99 – Dimensões da trilha em função do número de camadas depositadas.

O crescimento linear na altura das camadas sobrepostas e a composição química próxima a equiatômica são indícios que os parâmetros empregados estão adequados a construção de uma peça tridimensional e de uma liga de NiTi a partir da mistura equiatômica de pós elementares de Ni e de Ti.

4.2.2 FSL em equipamento comercial

Nesta seção foram apresentados os resultados obtidos no processamento por fusão seletiva a laser utilizando-se o equipamento de FSL comercial fabricado pela OmniTek, de modelo denominado Omnisint-160. Os resultados estão divididos entre os dois lotes de produção, que se diferenciam pela densidade de energia fornecida e número de varreduras do laser em cada camada:

- Lote 1 - Apenas 1 varredura do laser sobre a camada de leito pó depositada com densidades de energia em 44, 46, 52 e 55 J/mm^3 ;
- Lote 2 - Aplicação de 2 varreduras do laser sobre a camada de leito de pó depositada, onde indica-se a primeira de menor densidade de energia seguida de uma varredura de maior energia: 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm^3 .

Nas Figuras 100 e 101 constam os registros fotográficos das amostras dos Lotes 1 e 2, respectivamente, após a operação de limpeza e retirada do pó não sensibilizado pelo laser, com as peças produzidas ainda fixadas a superfície da plataforma de construção. Todas as amostras soltaram-se facilmente com a mão ou com auxílio de uma espátula da plataforma de construção de titânio, o que aponta para uma fraca união metalúrgica do corpo de prova construído com o substrato.

O corpo de prova de menor altura na Figura 100 é correspondente a 44 J/mm^3 . A manufatura deste CP foi interrompida no meio do processo devido a distorções da peça sob o leito de pó.



Figura 100 – Fotografia das amostras do Lote 1 na plataforma de construção.

Na Figura 101 é possível verificar a ausência de um CP, que corresponde ao corpo de prova em que foi aplicada a velocidade 800 mm/s. Este delaminou da plataforma de construção ainda na 15ª camada e foi removido pelo raspador.



Figura 101 – Fotografia das amostras do Lote 2 na plataforma de construção.

4.2.2.1 Macrografias

No CP de 44 J/mm³ (Figura 102), a partir da vista lateral, verifica-se a presença de uma trinca circunferencial evidenciando início de uma delaminação. As observações macrográficas da Figura 102 foram complementadas por micrografias obtidas via MEV em baixo aumento com detector de elétrons secundários e microanálise química elementar por EDS das superfícies. Na análise EDS em área destas superfícies, em todos os corpos de prova, foram encontrados apenas Ni e Ti, sem a presença de outros elementos que possam indicar contaminação. Este mesmo aspecto morfológico observado por ETD-SE também foi visto nas demais amostras do Lote 1, bem como, resultados semelhantes na microanálise química elementar das superfícies.

Na Figura 103 são sumarizados todos os corpos de prova do Lote 1 observados macroscopicamente. A vista mais a esquerda corresponde ao topo, seguida da vista lateral e da base, respectivamente, como indicado na Figura 102. O aspecto geral é compatível com a rugosidade dos produtos fabricados por FSL, sem diferenças aparentes significativas. Nos CPs de 46, 52 e 55 J/mm³ não foram vistas trincas radiais ou circunferenciais, distorções ou qualquer outra má formação.

De igual forma a vista macroscópica do Lote 2 é mostrada na Figura 104. Observou-se neste grupo que a rugosidade, principalmente no topo, foi menor que no Lote 1. Contudo, a região escurecida na vista da base de 33/50 e 37/50, assim como o chanfro na vista lateral destas, é um indicativo de desprendimento do substrato. Há também trincas circunferências que se posicionam próximo a zona escurecida termicamente.

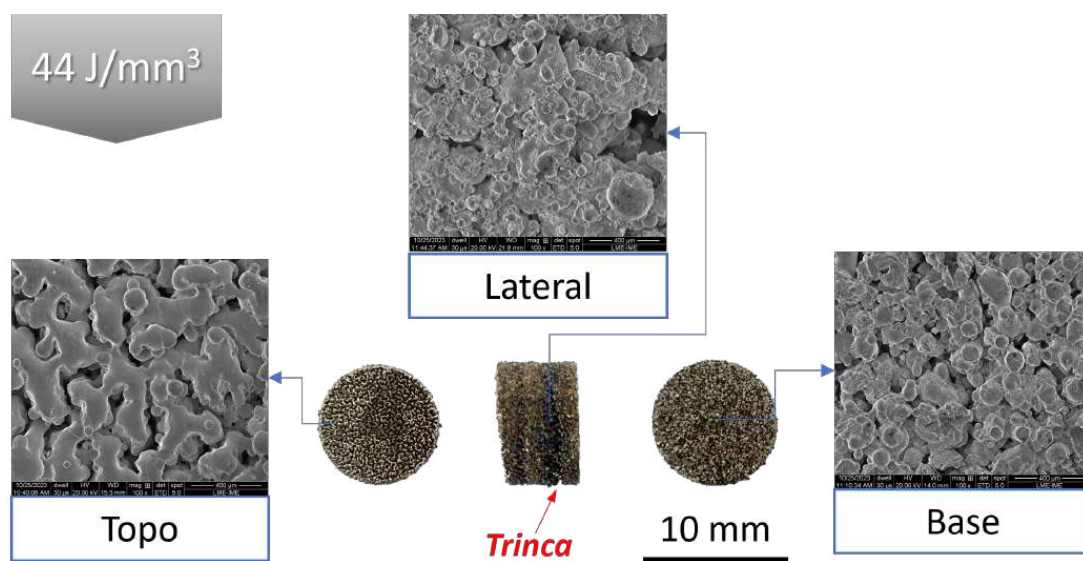


Figura 102 – Macrografia óptica associada a micrografia obtida via MEV-SE de corpo de prova de 44 J/mm^3 do Lote 1.

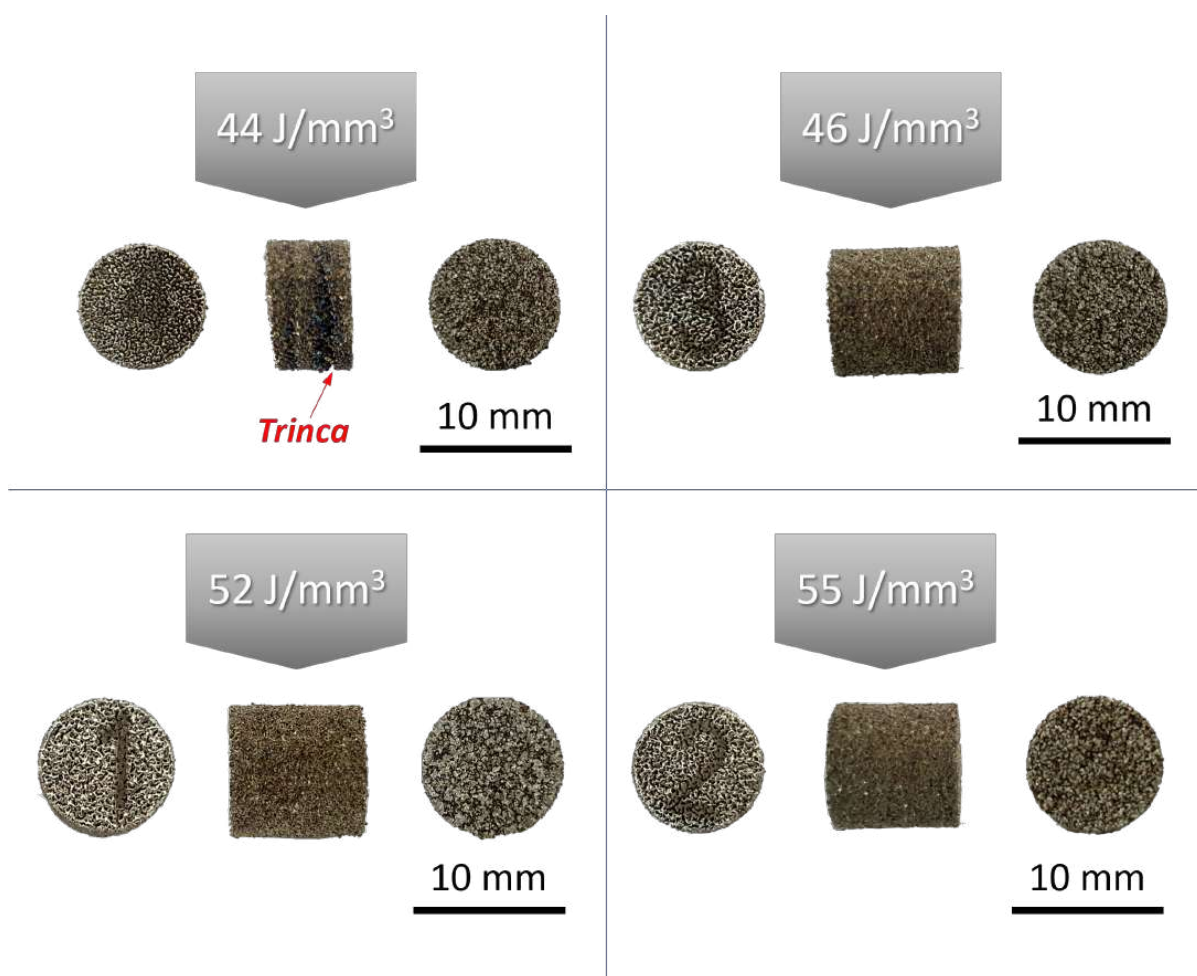


Figura 103 – Macrografia de corpos de provas do Lote 1: 44 , 46 , 52 e 55 J/mm^3 .

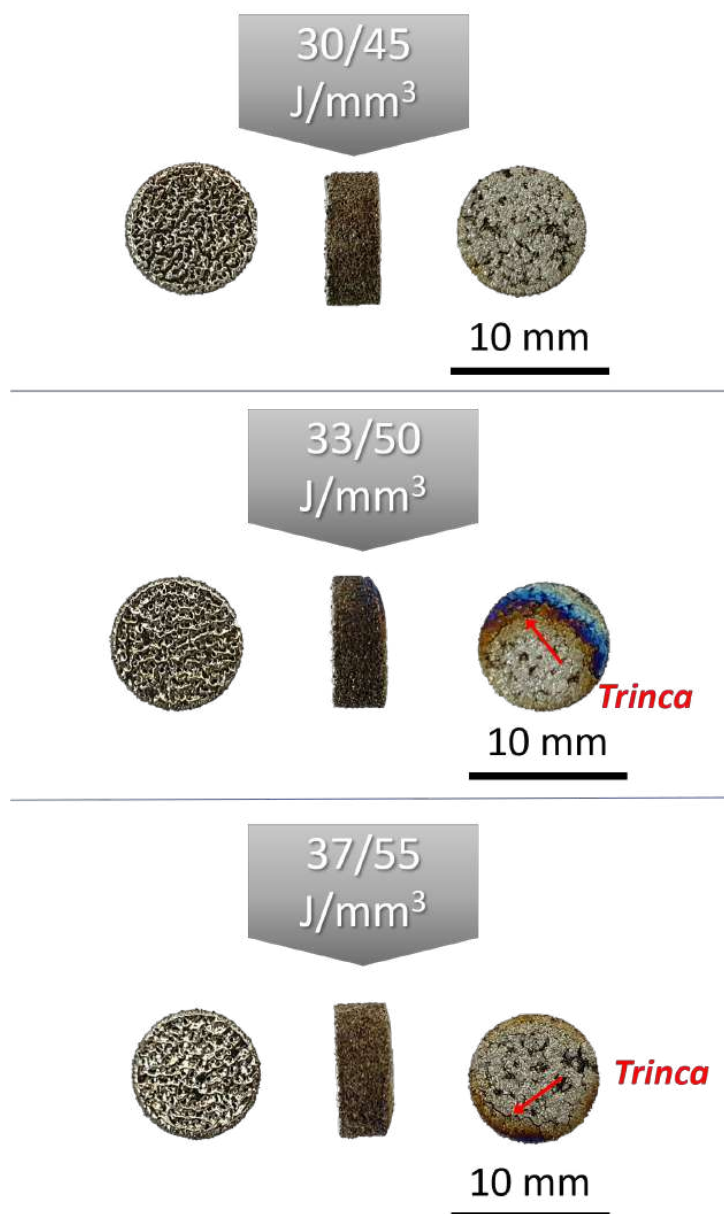


Figura 104 – Macrografia de corpos de prova do Lote 2: 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm^3 .

4.2.2.2 Porosidade aparente

Nas Figuras 105 e 106 são apresentados os valores de porosidade aparente obtidos por processamento digital de imagem com o software livre ImageJ, a partir de micrografias obtidas via MEV-BSED com 15 X de aumento.

As amostras do Lote 1 exibiram valores de porosidade muito superior ao Lote 2. O aumento da densidade de energia não implicou na diminuição da porosidade aparente nas três condições de maior aporte energético. Tal constatação confirma o que foi visto na prática da FSL, em que o incremento direto da potência do laser leva ao aumento de respingos e perturbação da poça de fusão.

O Lote 2 alcançou um nível de porosidade significativamente menor que o Lote 1. Neste, o aumento da densidade de energia se deu pela diminuição da velocidade de varredura, e não com o aumento de potência. Além disso, a incidência do aporte térmico foi gradativa pela refusão a laser. Assim, a rota empregada na FSL do Lote 2 mostra-se um caminho eficaz para alcançar uma maior densificação na produção da liga NiTi a partir de pós elementares utilizando-se do equipamento OmniSint-160. Wang et al. (18), em seu trabalho de FSL com pós elementares de Ni e Ti, obtiveram níveis de porosidade semelhante ao empregar 40 J/mm^3 . Os autores apontaram que somente na faixa de 130 J/mm^3 foi obtido a produto com densificação próxima a 100%.

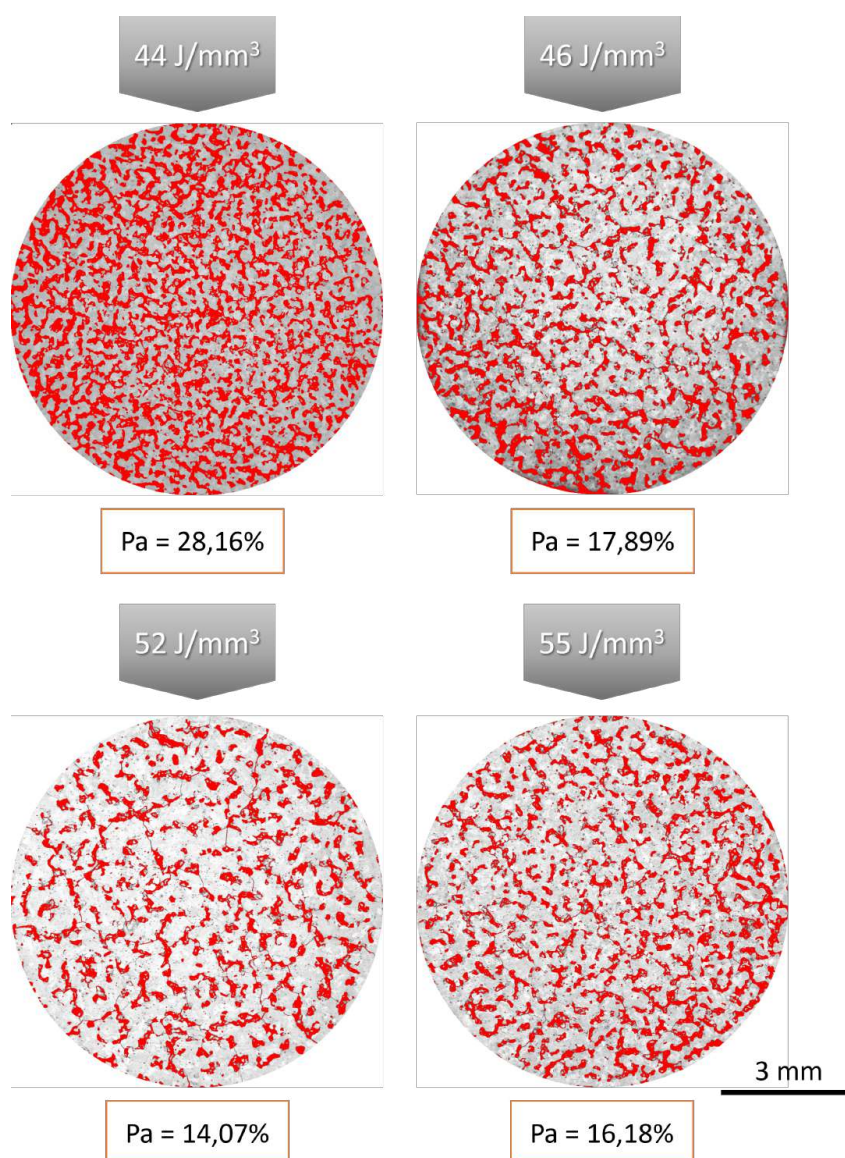


Figura 105 – Estimativa da porosidade aparente (Pa) do Lote 1: 44, 46, 52 e 55 J/mm^3 .

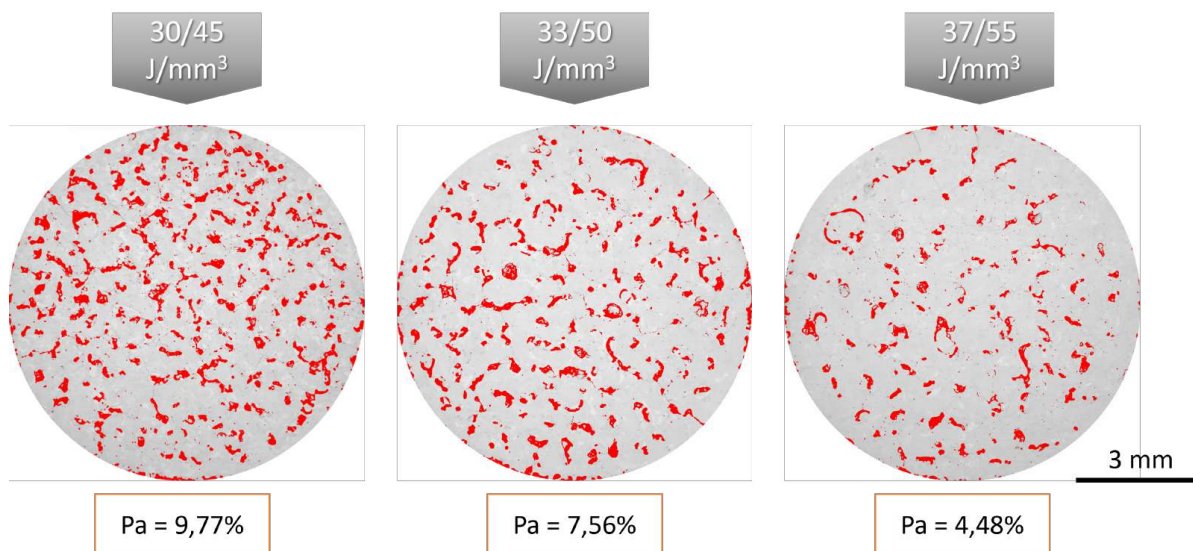


Figura 106 – Estimativa da porosidade aparente (Pa) do Lote 2: 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm³.

4.2.2.3 Aspecto microestrutural

No estudo da microestrutura, foram mostradas apenas micrografias obtidas via MEV com detector de elétrons retroespalhados pela possibilidade de trazer consigo o contraste de composição química. Nestas, tons mais escuros mostram regiões ricas em titânio e as mais claras são mais ricas em níquel. Destarte, tonalidades intermediárias associa-se a possível formação de camada de liga com os distintos intermetálicos previstos no sistema Ni-Ti.

Na Figura 107 são apresentados os aspectos microestruturais das amostras do Lote 1 com 44, 46, 52 e 55 J/mm³ com 50 X, e no detalhe, 500 X de aumento. Observa-se um nível elevado de porosidade em todas, não sendo possível inferir que o aumento de densidade de energia acarretou em um possível aumento de densificação. As micrografias, com destaque ao contraste composicional (visto no detalhe), mantiveram-se aparentemente semelhante entre 44 e 55 J/mm³, ainda heterogêneo e com regiões ricas em Ti de tonalidade cinza escura. Pela análise de EDS em linha apresentada na Figura 108, feita na condição de maior densidade de energia do Lote 1, mostra que ainda há presença de partícula de titânio elementar, ou seja, onde não se deu a interdifusão total entre o Ti e o Ni vizinho pela ação do laser nas condições adotadas.

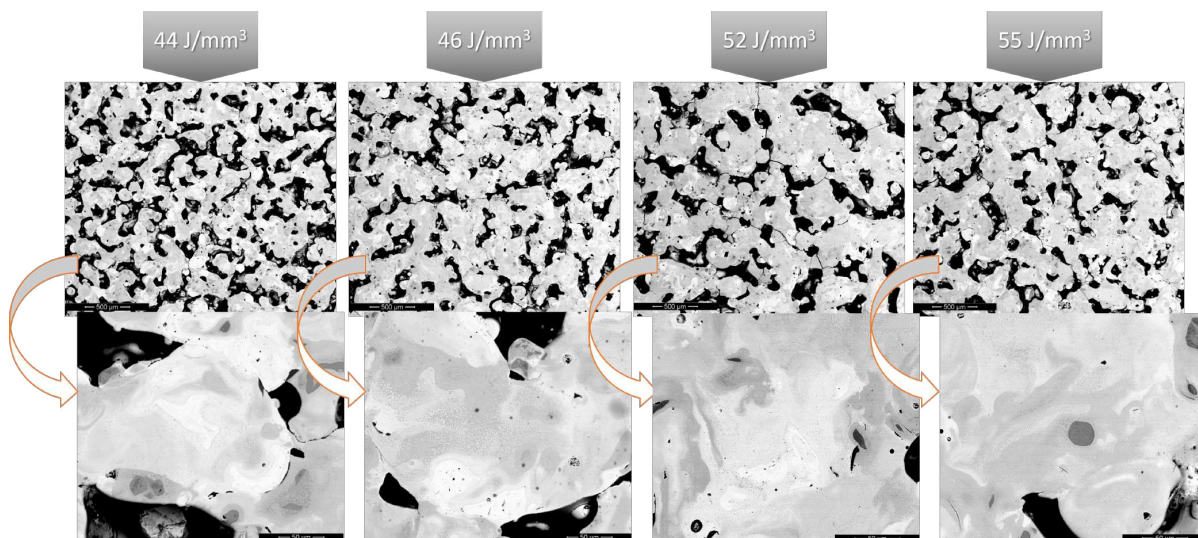


Figura 107 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED do Lote 1 em 50 e 500 X (detalhe).

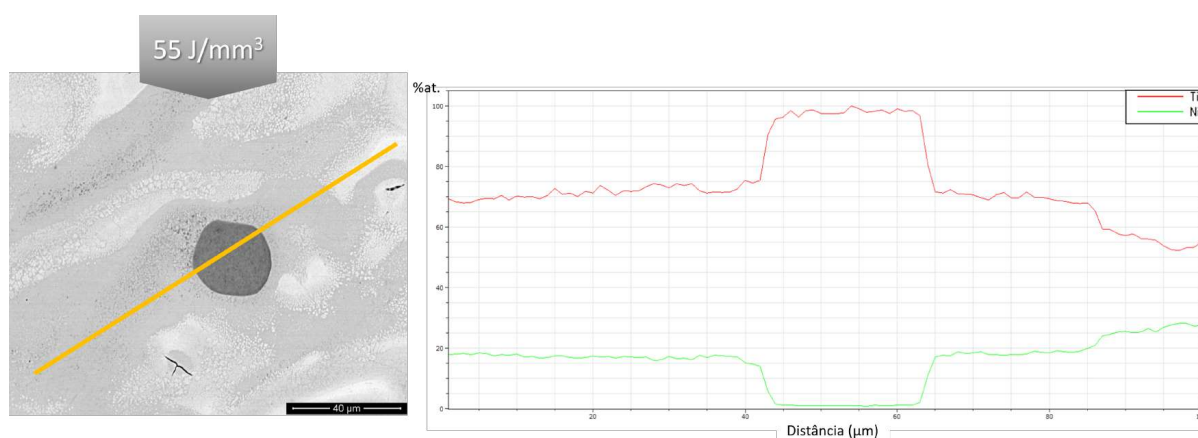


Figura 108 – Microanálise química elementar por EDS em linha do corpo de prova de 55 J/mm^3

O Lote 2, com o procedimento de refusão a laser, apresentou menor porosidade e maior transformação dos pós elementares de níquel e titânio se comparado ao Lote 1, como visto nas Figuras 109, 110 e 111. Pode-se concluir que a dupla passagem de laser com densidades de energias mais baixas foram mais eficazes em produzir fusão, densificação e homogeneização que adotar uma varredura única do laser com maior densidade de energia.

A condição de melhor resultado encontrado no Lote 2, e em todo este trabalho, foi com $37/55 \text{ J}/\text{mm}^3$. Pela Figura 111 é possível verificar a inexistência de ilhas de titânio puro. A análise por EDS em linha apresentada na Figura 112 revela uma extensa região com presença de Ni e de Ti próxima a relação de 1:1 de distribuição atômica. Este trabalho alcançou resultados semelhantes a Wang et al. (18), ao considerar a amostra de $40 \text{ J}/\text{mm}^3$ produzida por estes autores. Entretanto, os autores seguiram a incrementar a densidade de energia para 80 e $130 \text{ J}/\text{mm}^3$ e relataram melhora na homogeneização da microestrutura

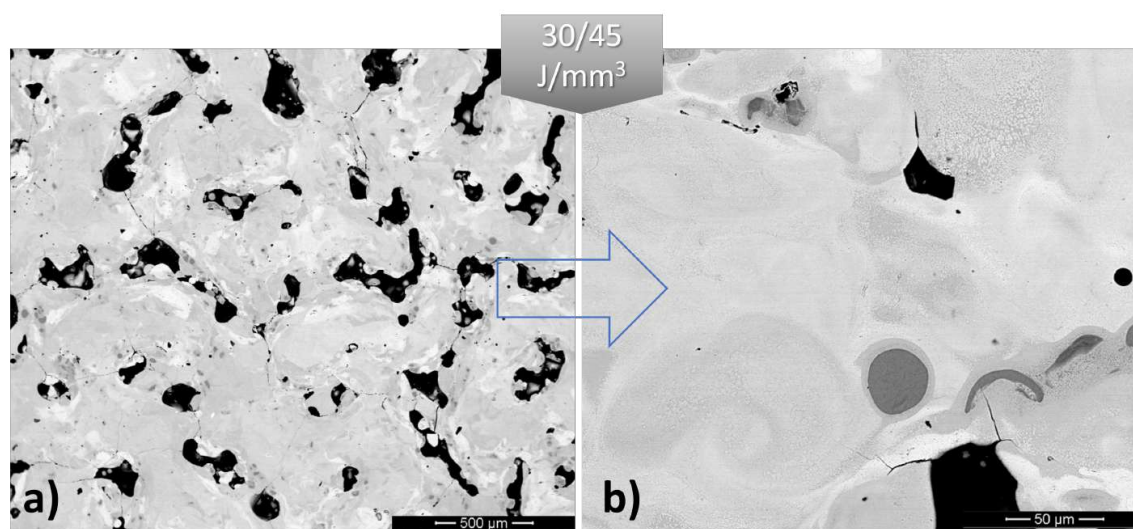


Figura 109 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 30/45 J/mm³: a) 50 X e b) 500 X.

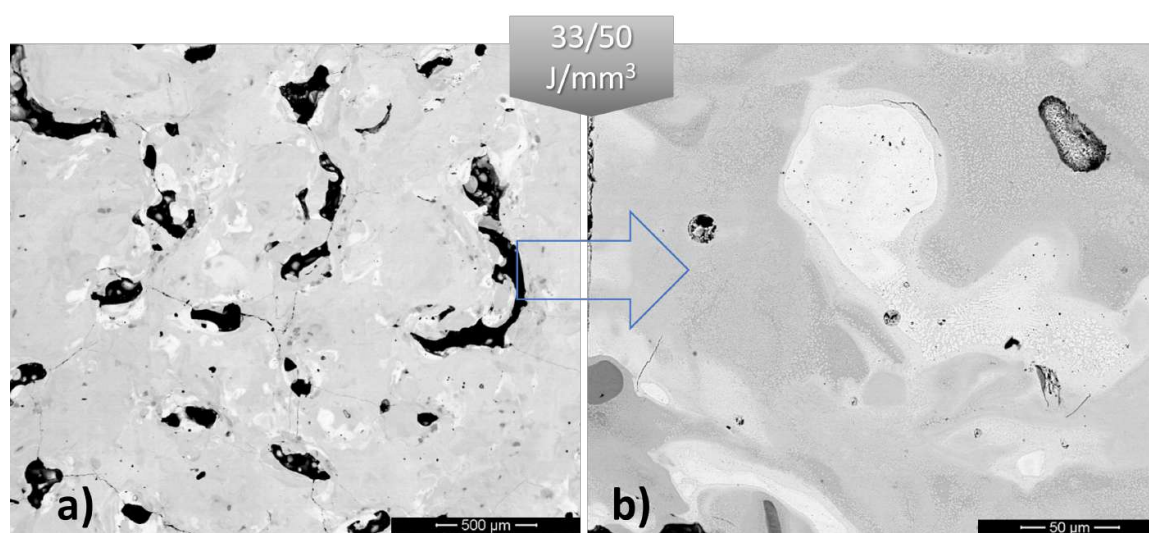


Figura 110 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 33/50 J/mm³: a) 50 X e b) 500 X.

com surgimento de poros esféricos dado pelo aprisionamento de gases.

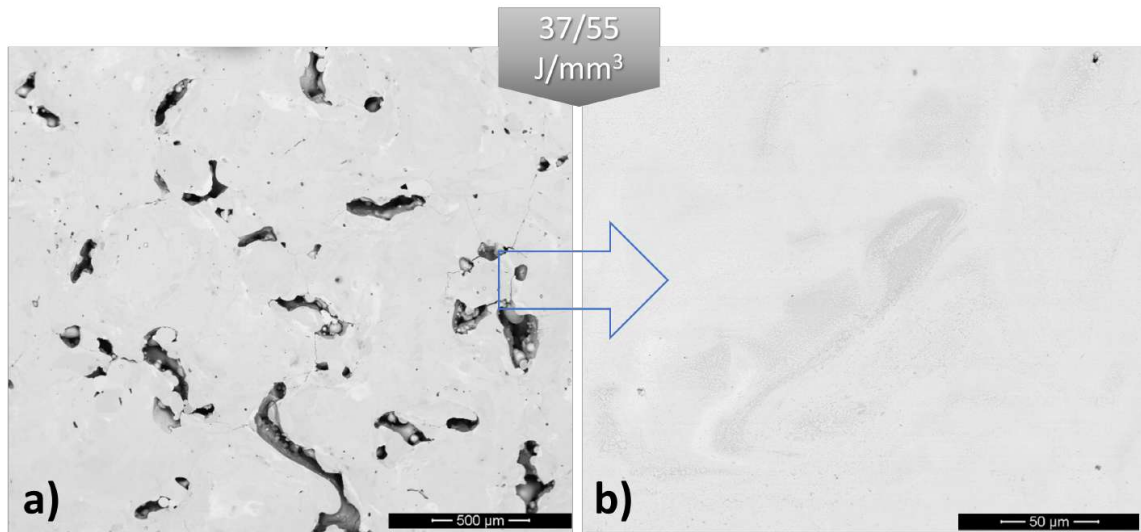


Figura 111 – Caracterização microestrutural por MEV-BSED de CP do Lote 2 com 37/55 J/mm³: a) 50 X e b) 500 X.

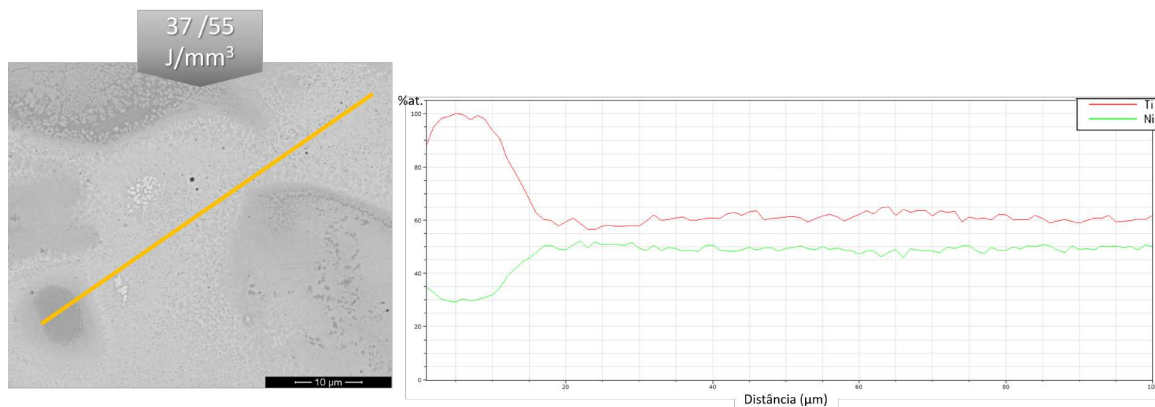


Figura 112 – Microanálise química elementar por EDS em linha, conforme destaque na micrografia do corpo de prova de 37/55 J/mm³

Chmielewska e colaboradores (85) formaram a liga NiTi a partir de pós elementares esféricos por FSL utilizando até duas refusão a laser em cada camada. Na ocasião foi observado que a melhoria da homogeneização com o aumento do número de passes de refusão. Entretanto, não foi possível eliminar por completo a heterogeneidade composicional.

4.2.2.4 Fases presentes e análise das transições entre fases

Nas Figuras 113 e 114 estão dispostas as curvas obtidas na análise de DSC feita no corpo de prova de 37/55 J/mm³ de amostras extraídas das regiões de borda e central, respectivamente. Verificou-se um comportamento um tanto distinto para as curvas de aquecimento e resfriamento entre as regiões de borda e central.

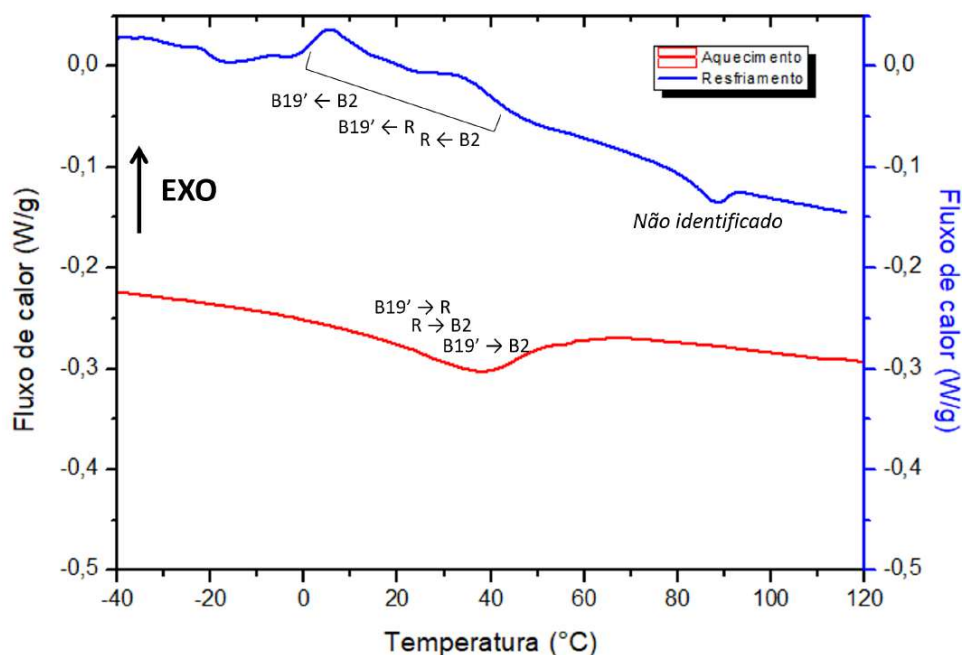


Figura 113 – Curva de DSC da amostra 37/55 J/mm³ na região de borda.

Considerando neste primeiro momento a amostra extraída da borda do corpo de prova cilíndrico 37/55 J/mm³ (Figura 113), observa-se no resfriamento um primeiro pico endotérmico de menor área com temperatura de pico próxima a 88 °C. Em uma faixa de temperatura mais baixa, a partir de 50 °C, há múltiplos picos exotérmicos sobrepostos que se estendem até a mínima temperatura avaliada (-40 °C). Por outro lado, no aquecimento observa-se um pico definido, porém alargado e não simétrico, com temperatura de pico próxima a 38 °C.

Primeiramente, quanto ao primeiro pico observado e não identificado no resfriamento de natureza endotérmica, algumas averiguações foram feitas fundamentando-se na literatura para buscar constatar sua origem com base nas diferentes fases que se fazem presentes nos sistema Ni-Ti e podem apresentar transformação de fase ou alotrópica.

A primeira hipótese levantada foi para transformação de fase que ocorre no precipitado Ni₃Ti₂ formado em alta temperatura com estrutural tetragonal e, que em baixas temperaturas (próximo a 100 °C), sofre uma transição de fase para uma estrutura ortorrômbica, porém trata-se de uma transformação adifusional (75, 86, 87). Por ser uma transição de natureza martensítica, o pico na análise de DSC deveria se mostrar exotérmico. Logo,

exclui-se a possibilidade de ser a transição entre as fases de alta para baixa temperatura do precipitado Ni_3Ti_2 .

A segunda possibilidade considerada foi a transição de $\text{Ti-}\beta$ em $\text{Ti-}\alpha$ no resfriamento de natureza difusional, porém, esta normalmente se dá em temperatura mais elevadas. Pelo diagrama de equilíbrio do sistema Ni-Ti, visto na Figura 1, o Ni atuando como soluto substitucional no solvente Ti decresce a temperatura de transformação alotrópica do $\text{Ti-}\beta$ em $\text{Ti-}\alpha$ (a $882\text{ }^\circ\text{C}$) até a temperatura mínima de $765\text{ }^\circ\text{C}$, onde se tem uma transformação eutetoide em que o $\text{Ti-}\beta$ (com $4,5\%\text{at.Ni}$) se transformando em $\text{Ti-}\alpha$ ($0,2\%\text{at.Ni}$) e NiTi_2 ($33\%\text{at.Ni}$). Assim, excluiu-se a possibilidade de ser a transição de $\text{Ti-}\beta$ em $\text{Ti-}\alpha$ em conjunto ou não com precipitação de NiTi_2 (3).

Com base no exposto e nas técnicas de análise utilizadas na presente tese, faz-se necessário o desenvolvimento de um estudo específico com possível outras análises experimentais, de preferência *in-situ* em temperatura, a fim de se caracterizar de forma inequívoca o pico endotérmico observado na temperatura de pico próxima a $88\text{ }^\circ\text{C}$ no resfriamento.

Quanto aos picos exotérmicos sobrepostos no resfriamento e ao pico endotérmico alargado e não simétrico no aquecimento, a literatura reporta que a sobreposição de picos é evidência de um material com uma matriz metálica de B2 com heterogeneidade composicional. Estas alterações de composição química são devido a precipitação de intermetálicos do sistema Ni-Ti metaestáveis, ricos em Ni, coerente a semicoerente (Ni_3Ti_4 e Ni_3Ti_2) que empobrecem em níquel as regiões da matriz junto a sua interface e introduzem tensões residuais (23, 88). Com isto, a presença de tensões induz a transformação em duas etapas de $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ e $\text{R} \rightarrow \text{B19}'$ em intervalo de temperaturas distintas. Porém, a variação composicional de Ni na matriz faz com que, em função do teor de níquel local, as transformações se deem a nível micro em temperaturas diferentes em regiões distintas e vizinhas. Isto se traduz, na análise de DSC, em múltiplos picos exotérmicos sobrepostos em uma faixa extensa de temperatura.

Por outro lado no aquecimento, o resultado de uma microestrutura da matriz de B2 com esta heterogeneidade microestrutural gerada por esta precipitação, pode evidenciar-se na assimetria do pico endotérmico no aquecimento que retrata a sobreposição das transformações $\text{B19}' \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{B2}$ e $\text{B19}' \rightarrow \text{B2}$. Braz Fernandes, Mahesh e Paula (89) relatam este comportamento ao apresentarem o resultado de um estudo detalhado do uso de diferentes métodos de análises térmicas e difração de Raios X *in-situ* em ligas de NiTi submetidas as distintas condições de processamento. Incluiu-se também casos em que estas ligas revelam no DSC esta assimetria no seu pico endotérmico de transformação reversa no aquecimento e pelas técnicas de resistividade elétrica, dilatometria e difração de Raios X *in-situ* confirmando que de fato ocorre transformações sobrepostas em faixa temperatura onde se tem $\text{B19}' \rightarrow \text{R}$, $\text{R} \rightarrow \text{B2}$ e $\text{B19}' \rightarrow \text{B2}$.

O corpo de prova correspondente a região central da amostra 37/55 J/mm³ (Figura 114) apresentou picos endotérmicos e exotérmicos semelhantes aos obtidos para a parte da borda (Figura 113). Nota-se, contudo, que os picos no aquecimento e no resfriamento relativos às transformações do intermetálico NiTi equiatômico exibem-se de forma menos pronunciadas. O que é indício de se ter distintas microestruturas entre a parte central e borda, ou seja, uma fração menor das fases B19', R e B2 no centro em comparação com a borda. Nesta amostra, o pico não identificado se deu na faixa de 110 °C. Isto pode se explicado pelo fato de, além da primeira varredura com densidade de energia 37 J/mm³ e a segunda de 55 J/mm³, a região da borda da seção transversal de cada camada que compõe o cilindro foi submetida a terceira varredura do laser para definir o acabamento da superfície lateral do cilindro. Por conseguinte, cada ponto da região da borda foi fundida e refundida duas vezes, o que deve ter favorecido a formação de um maior volume do intermetálico NiTi, associado as fases B2, R e B19'.

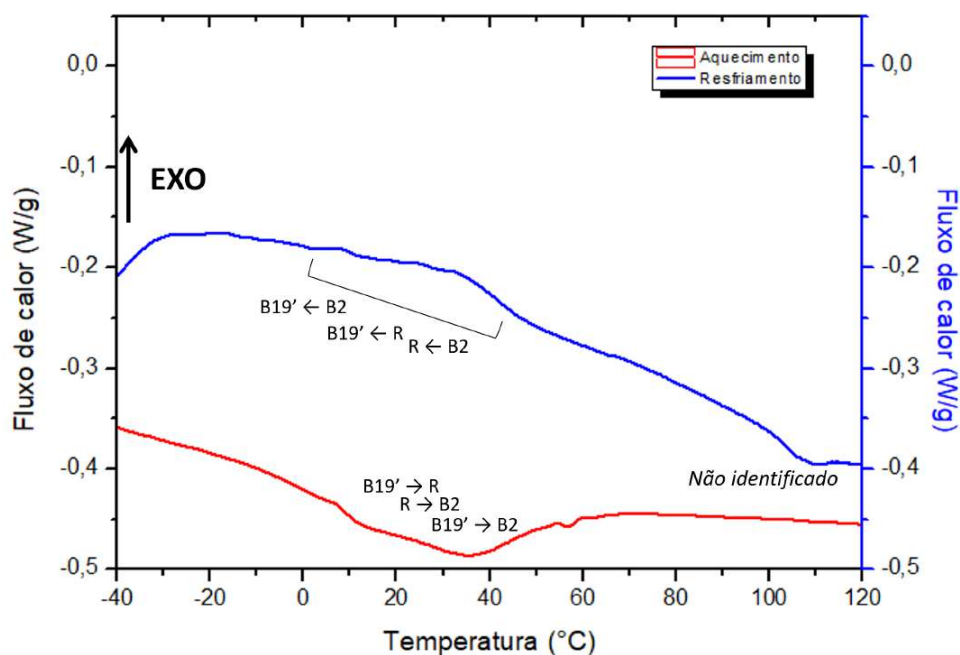


Figura 114 – Curva de DSC da amostra 37/55 J/mm³ na região central.

Ao se conduzir análises de EBSD/MEV em amostra extraída do corpo de prova de FSL 37/55 J/mm³ nas regiões central e borda da seção transversal deste, observou-se distintos aspectos microestruturais quanto a distribuição de fases presentes.

Nas Figuras 115 e 116 são apresentados os mapas de fases e padrão de qualidade obtidos com os resultados das análises de EBSD/MEV da amostra 37/55 J/mm³, da região de borda do corpo de prova, sob os aumentos de 1000 e 2000 X. Verifica-se a presença notável da fase R, correspondente ao intermetálico NiTi, e o intermetálico rico em titânio NiTi₂, bem como, a ocorrência dos precipitados Ni₃Ti, Ni₃Ti₂-L (ortorrômbico) e Ni₄Ti₃, e fases referentes ao Ni e Ti elementares, este último nas suas formas alotrópicas α e β .

Pode-se inferir que a formação da fase R, presente a temperatura ambiente, deve-se às alterações composicionais na matriz de NiTi devida a multiplicidade de precipitados presentes. Estes precipitados, em ordem de maior fração percentual, são: NiTi₂, Ni₃Ti₂, Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti. A quantificação foi medida na microrregião de análise em aumento de 1000x. Somado a isto, as tensões residuais introduzidas em altas taxas de resfriamento, típicas da FSL, e pela precipitação de intermetálico coerente a semicoerente (Ni₃Ti₄ e Ni₃Ti₂) (23, 88). As fases detectadas na análise de EBSD/MEV corroboram com inferência feita quanto a sobreposição de transformações revelada na análise de DSC, Figura 113.

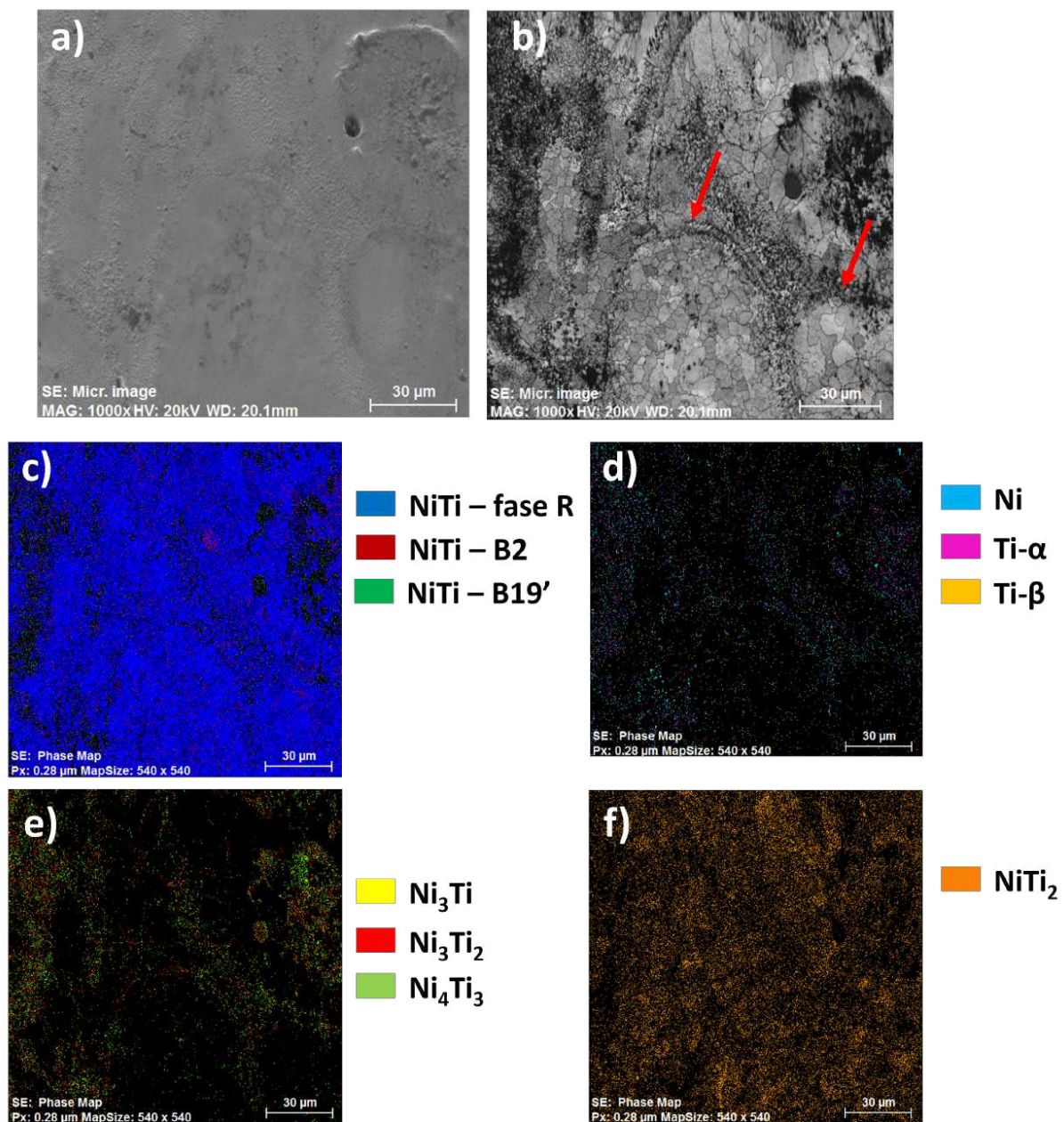


Figura 115 – EBSD da região da borda com 1000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm³: a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade (setas indicam a varredura do laser); c), d), e) e f) mapa de fases.

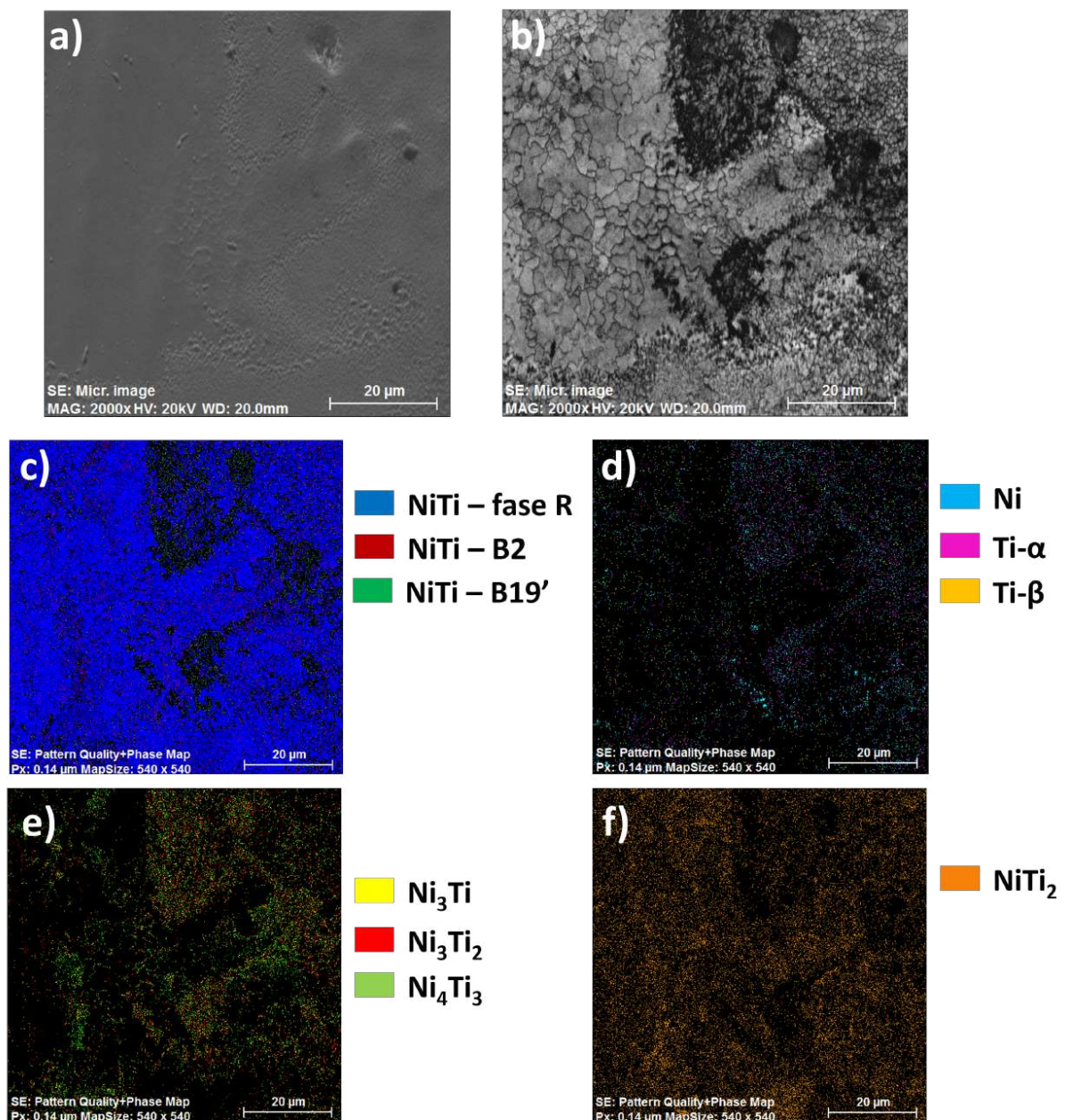


Figura 116 – EBSD da região da borda com 2000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm³: a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.

Nos resultados de EBSD/MEV da região central (Figuras 117 e 118), percebeu-se o inverso no mapa de fases para a distribuição destas quando comparada análise da região da borda. Observa-se que há uma prevalência das fases precipitadas Ni_3Ti , Ni_3Ti_2 -L e Ni_4Ti_3 em detrimento das fases associada ao intermetálico NiTi equiatômico. A maior ocorrência de precipitados no meio do CP, sendo em maior quantidade que fases esperadas de se observar em maior fração na matriz de uma liga NiTi, ou seja, B19', R e B2, justifica o comportamento diferenciado da curva de DSC desta região central analisada.

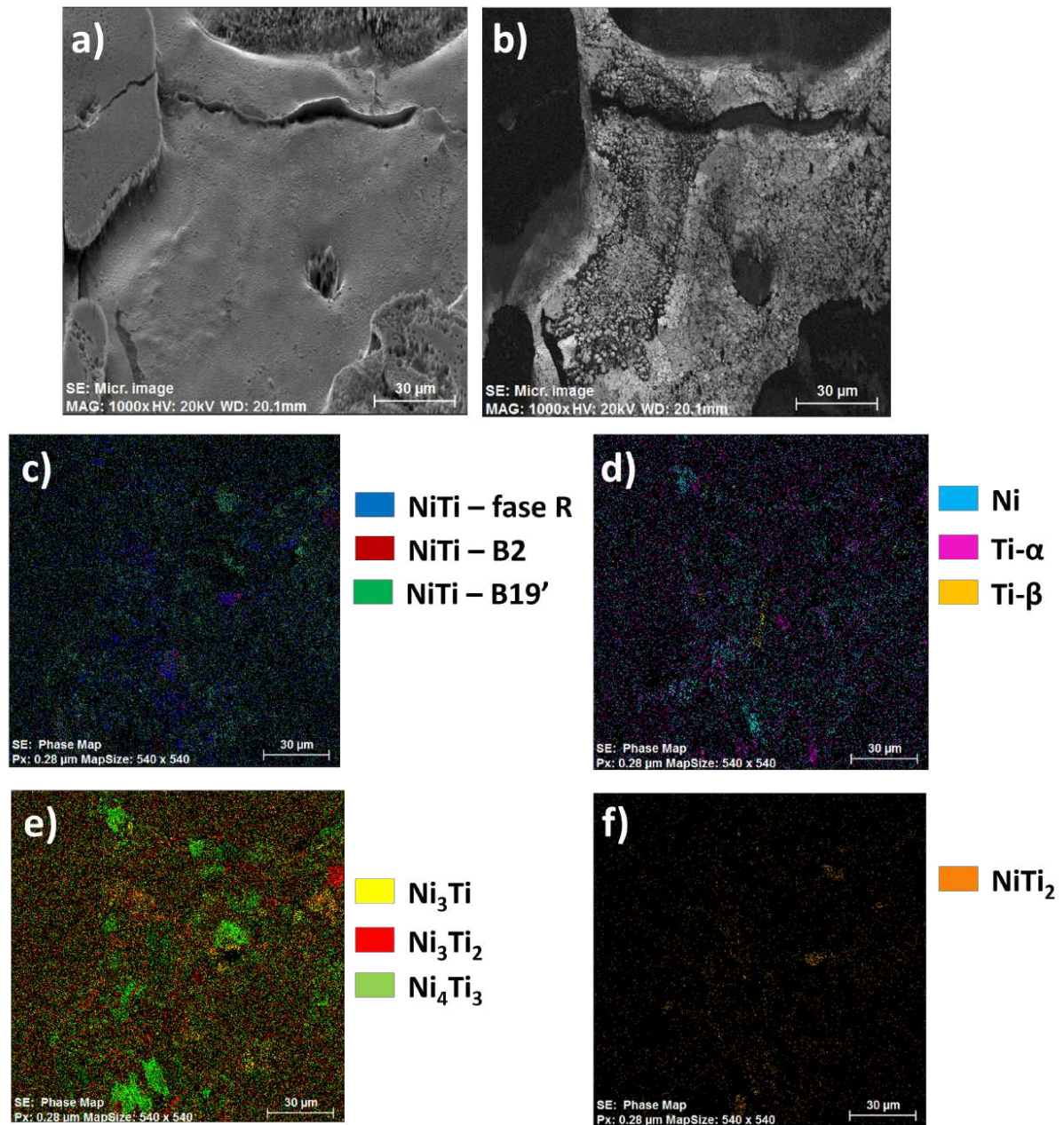


Figura 117 – EBSD da região central com 1000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm³: a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.

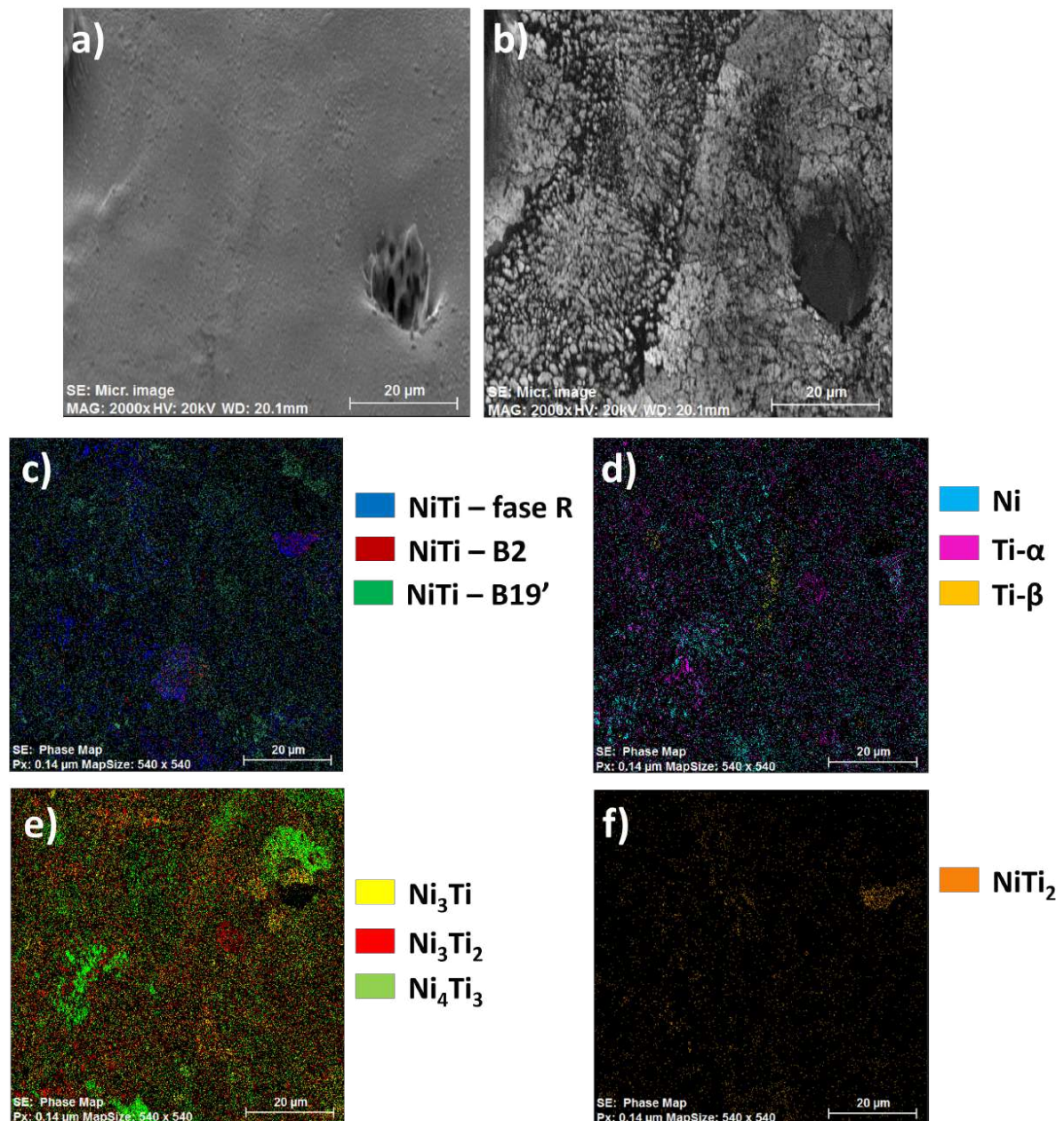


Figura 118 – EBSD da região central com 2000 X de aumento da amostra 37/55 J/mm³: a) microestrutura ETD-SE; b) mapa de índice de qualidade; c), d), e) e f) mapa de fases.

Na Tabela 12 está relacionada a quantidade percentual de fases estimadas pela quantificação resultante do mapa de fases obtido a partir da medida de EBSD/MEV em 1000 X para as regiões de borda e central. Para o cálculo foram extraídos os percentuais relativos ao pixels não indexados (*zero solution*), sendo 8,9% na borda e 47,1% no centro. Ressalva-se que a quantificação mostrada reflete uma área pequena de todo o conjunto que é a amostra e não deve ser considerado como valores absolutos para volume macroscópico do cilindro produzida por FSL.

Em suma, ainda se observa a presença de Ni e Ti elementares dentre as fases

Tabela 12 – Distribuição percentual normalizada das fases obtidas por EBSD em 1000 X

Fase	Região da borda (%)	Região central (%)
NiTi-R	71,50	8,10
NiTi-B2	2,71	1,72
NiTi-B19'	1,95	22,00
Ni ₃ Ti	1,58	10,10
Ni ₃ Ti ₂	2,17	20,10
Ni ₄ Ti ₃	1,80	17,20
NiTi ₂	14,60	2,48
Ni	1,83	8,49
Ti- α	1,16	8,97
Ti- β	0,78	0,74

identificadas nas análises de EBSD/MEV realizadas nas regiões central e de borda da seção transversal do cilindro da FSL 37/55 (Figuras 115 e 116). Verifica-se a redução da fração destes com aumento do número de varredura do laser nestas regiões (dupla na região central, e tripla na região da borda), conforme mostrado na Tabela 12. Além disso, a dimensão das regiões que se detectam estas fases é muito reduzida. Desse modo, destaca-se o quanto foram melhores os resultados alcançados, com base nos parâmetros de processo e uso do pó mais fino de Ti HDH na mistura com o Ni de oxirredução, frente aos estudos prévios realizados no IME (17, 83).

Outro ponto observado que gera necessidade de elucidar é a detecção, a princípio inesperada, do Ti- β . A fase β do titânio no sistema Ni-Ti é prevista de se ocorrer até 765 °C, quando se dá a transformação eutetoide para ligas ricas em Ti, no qual o Ti- β se transforma em Ti- α e NiTi₂. Contudo, quando se observa a literatura voltada ao estudo de metalurgia do pó de ligas de NiTi a partir da mistura de pós elementares de Ni e Ti (90), verifica-se que no processo de sinterização em temperaturas próximas de 900 °C, quando o Ti encontra-se na forma alotrópica β (CCC), a interdifusão com o Ni resulta na formação de NiTi₂.

Em temperaturas próximas de 942 °C existe uma reação eutética no sistema Ni-Ti em que o Líquido se transforma em Ti- β e NiTi₂. Ao se investigar a literatura de produção de peças de ligas de NiTi por fusão seletiva a laser, mesmo com uso de pó da liga de NiTi (91), observa-se também a evidência de fase Ti- β a temperatura ambiente no produto da FSL. Isto pode ser explicado pelas elevadas taxas de resfriamento que se fazem presentes durante o processo de FSL, que provavelmente afetam a transformação eutetoide a partir do Ti- β , resultando em uma fase β retida pela transformação eutetoide incompleta deste Ti- β em Ti- α e NiTi₂.

Na observação do mapa de qualidade (Figura 115b), além dos contornos de grãos, nota-se as marcas da incidência do feixe laser em sua varredura em zig-zag indicadas pelas

setas vermelhas. Guo et al. (92) caracterizaram a seção transversal da liga NiTi por EBSD, ressaltando as junções na varredura do laser. Sendo essas regiões propícias a formação de menor tamanho de grão e de forma irregular, em função do comportamento complexo de fluxo de calor nessa região durante a atuação do laser.

Na Figura 119 são mostrados os difratogramas e os principais picos indexados para as condições analisadas por DRX, sendo 44 J/mm^3 a condição que mais se aproximou de Oliveira (17), e $30/45$, $33/50$ e $37/55 \text{ J/mm}^3$ os parâmetros de melhores resultados desta tese. Verifica-se que as principais fases indexadas em $37/55 \text{ J/mm}^3$ (Figura 120) são encontradas também em todas as amostras analisadas (Figura 119). De forma semelhante a este trabalho, Chmielewska e colaboradores (85) ao empregar o procedimento de refusão a laser, encontraram as seguintes fases: NiTi (B2), NiTi (B19'), NiTi₂, Ni₄Ti₃ e Ni₃Ti.

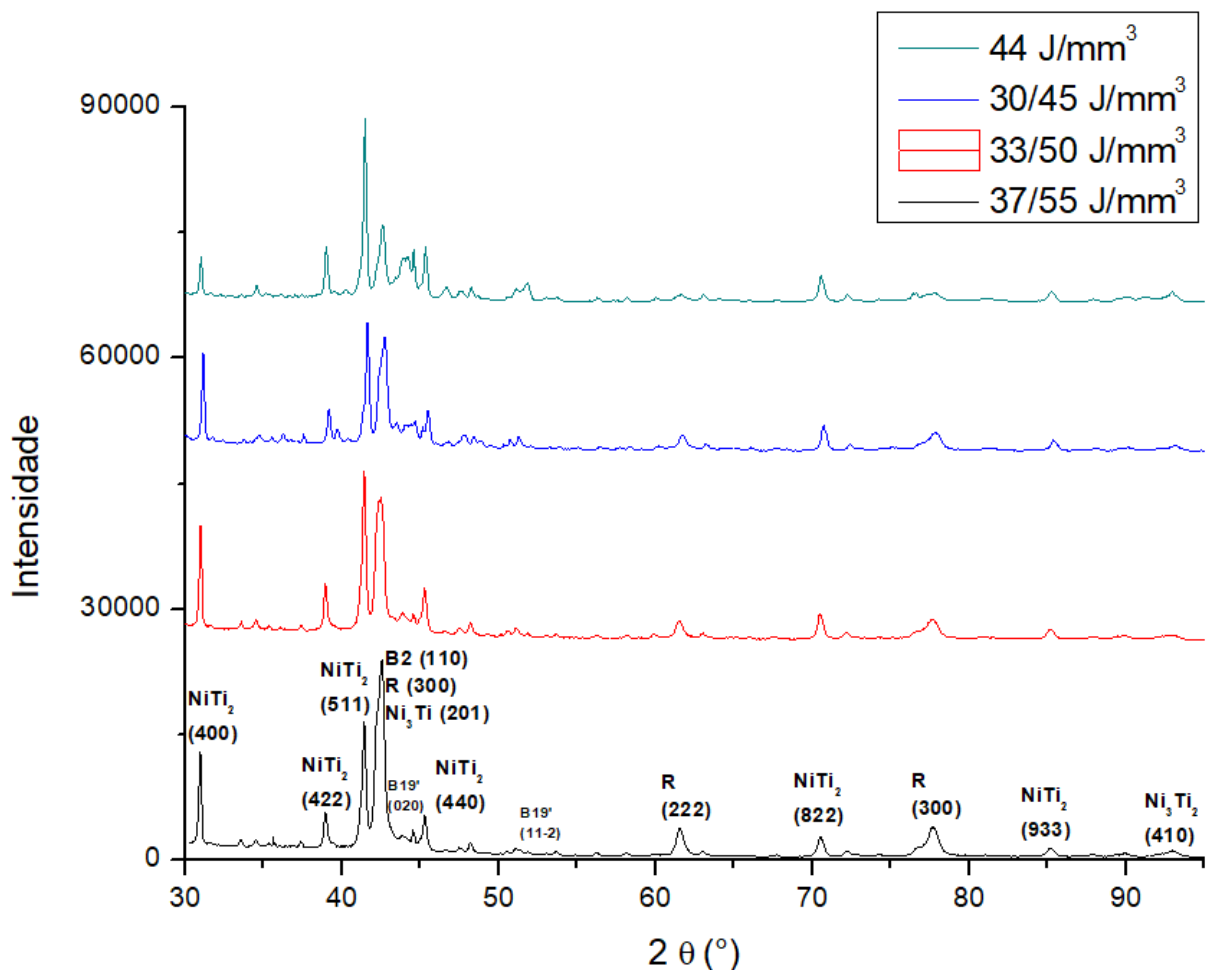


Figura 119 – Difratograma e indexação dos principais picos dos corpos de prova de 44 , $30/45$, $33/50$ e $37/55 \text{ J/mm}^3$.

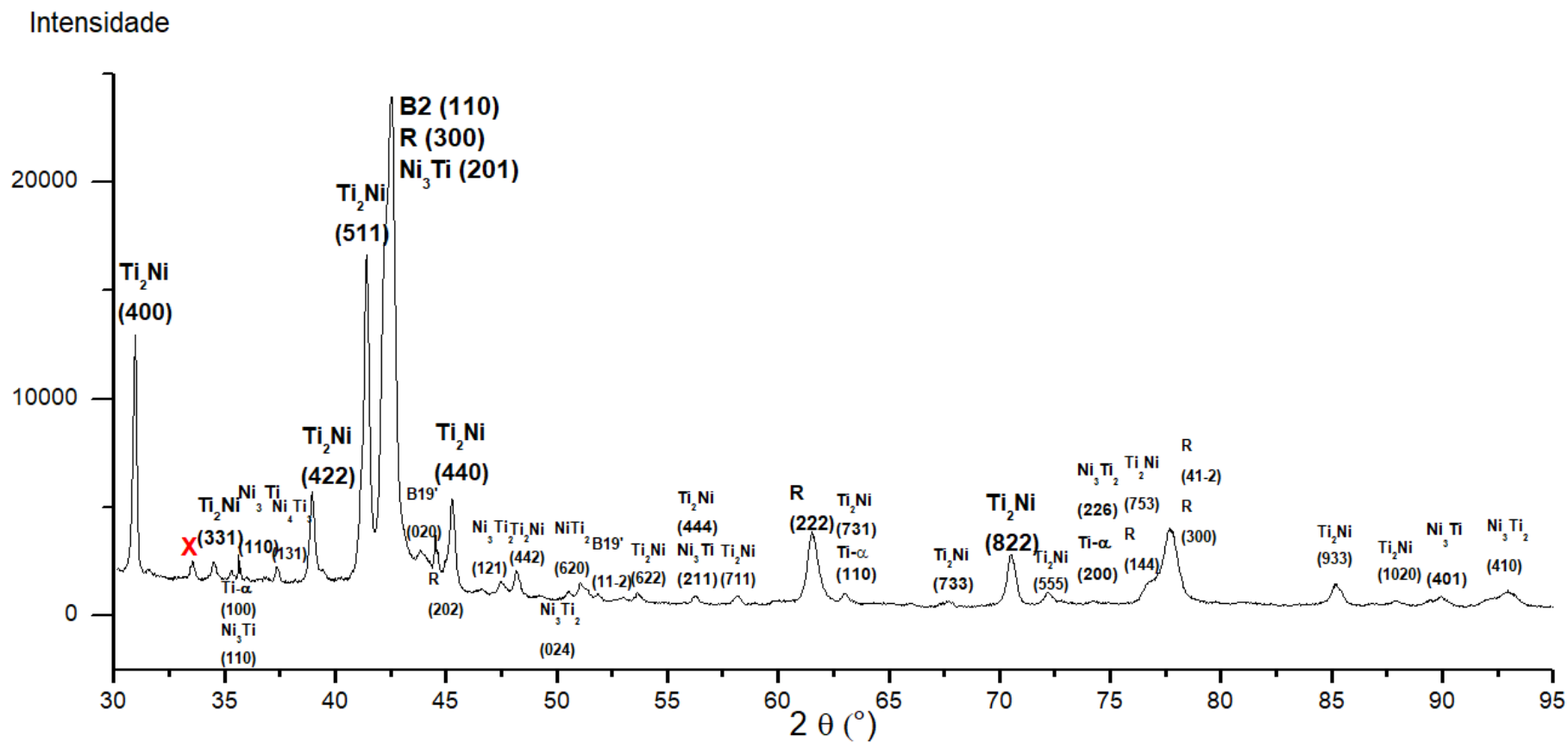


Figura 120 – Difratoograma e indexação dos picos do corpos de prova 37/55 J/mm³.

A indexação foi auxiliada pelos resultados da análise de EBSD/MEV (Figuras 115 e 116 e Tabela 12), visto que as ligas de NiTi tem muitas das suas fases de possível formação, estável e metaestável, com ocorrência de picos de difração em posições angulares próximas a planos de outras fases. Chama-se atenção ao pico não identificado, sinalizado pela "X" em vermelho, na posição angular de $33,566^\circ$ (Figura 120).

Outro ponto que se observa ao comparar as 4 amostras da FSL analisadas por DRX, são picos associados a fases do intermetálico NiTi equiatômico (B2, R e B19') tenderem a ser menos intensos para as fases B2 e R com o decréscimo da densidade de energia da segunda varredura, como também para o intermetálico NiTi₂. Aparentemente observa-se um incremento da intensidade para os picos de B19'.

Não foram encontrados picos referentes a formação de fases oxidadas ou carbeto (TiO₂, Ti₄Ni₂O e TiC), o que já era esperado em função da elevado controle atmosférico adotado na FSL em equipamento comercial. Identificou-se fases referentes a liga NiTi equiatômica e dos precipitados, estando em linha com os resultados discutidos por DSC e EBSD. Vale lembrar que a difração de Raios X ilumina um área maior da amostra, com prevalência da área central.

4.2.2.5 Ultramicr dureza

Na Figura 121 são apresentadas as curvas de carregamento e descarregamento do ensaio de ultramicr dureza com aplicação de carga máxima de 98,066 mN (100 gf) para as 4 amostras selecionadas da FSL em equipamento comercial (44, 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm³). De um modo geral, os aspectos das curvas mostrou-se semelhante nas 5 medidas realizadas, contidas em pontos da região central da amostra, uma vez que há dispersão significativa do posicionamento e andamento das curvas. O corpo de prova de 44 J/mm³ apresentou maior variação que os demais. Tal constatação considera a dispersão de posicionamento das 5 curvas, como também, a declividade das curvas de carregamento e descarregamento, profundidade máxima de indentação e profundidade de indentação permanente.

Na Figura 122 estão relacionados os resultados da dureza dinâmica elastoplástica (DHV-1) e da dureza dinâmica plástica (DHV-2). Nota-se que numericamente os valores médios de DHV-2 são superiores a DHV-1 em todos os grupos ensaiados, uma vez que na determinação da dureza dinâmica elastoplástica considera-se a profundidade da indentação associada às deformações elástica e plástica. A profundidade máxima de indentação ($h_{m\acute{a}x}$) utilizada para cálculo de DHV-1, conforme Equação 3.5, apresenta valor superior a profundidade de indentação relacionada ao retorno elástico perfeito (h_r) utilizada para cálculo de DHV-2, conforme Equação 3.6. Isto faz com que o valor de DHV-2 seja superior a DHV-1 para um mesmo ponto de medida no ensaio de ultramicr dureza instrumentada em determinada amostra.

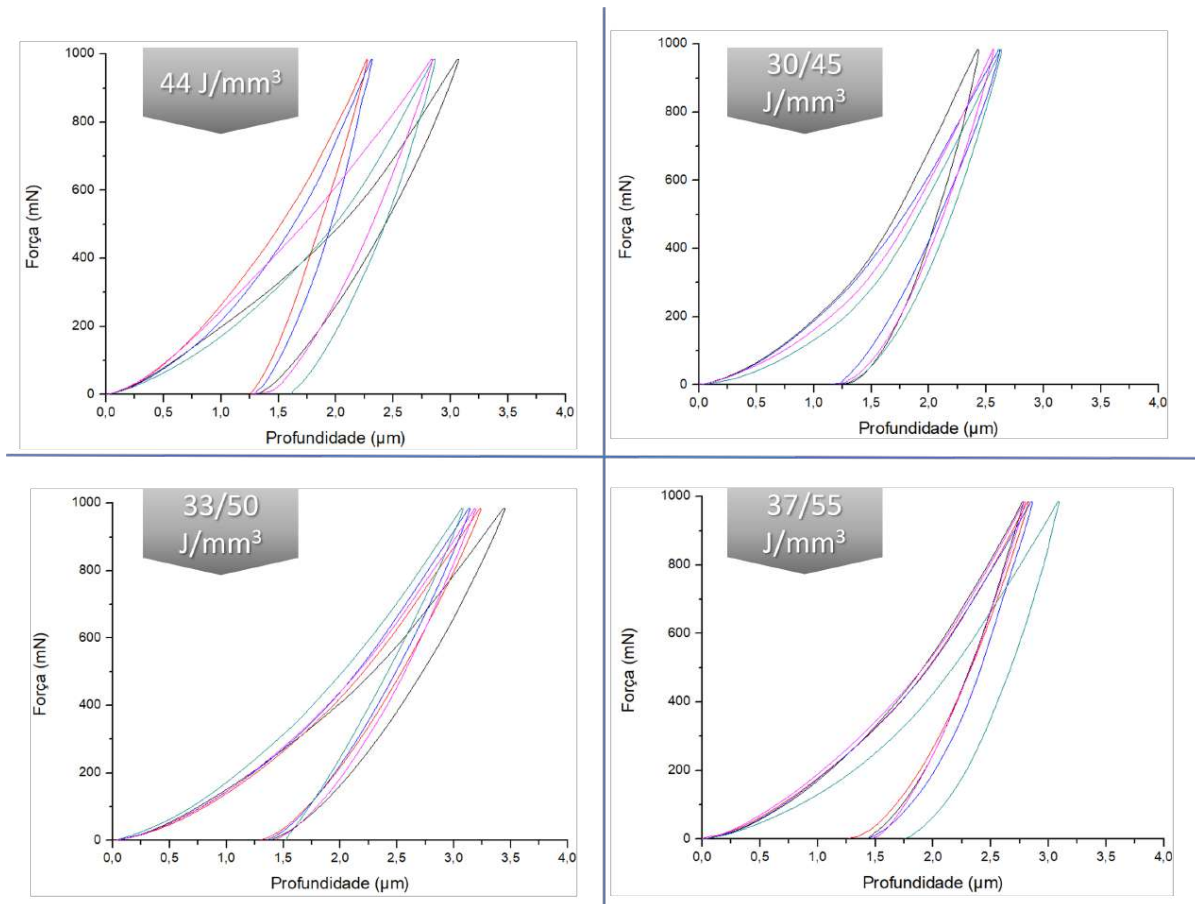


Figura 121 – Curva de carga aplicada em função da profundidade de indentação para os CPs: 44, 30/45, 33/50 e 37/55 J/mm³

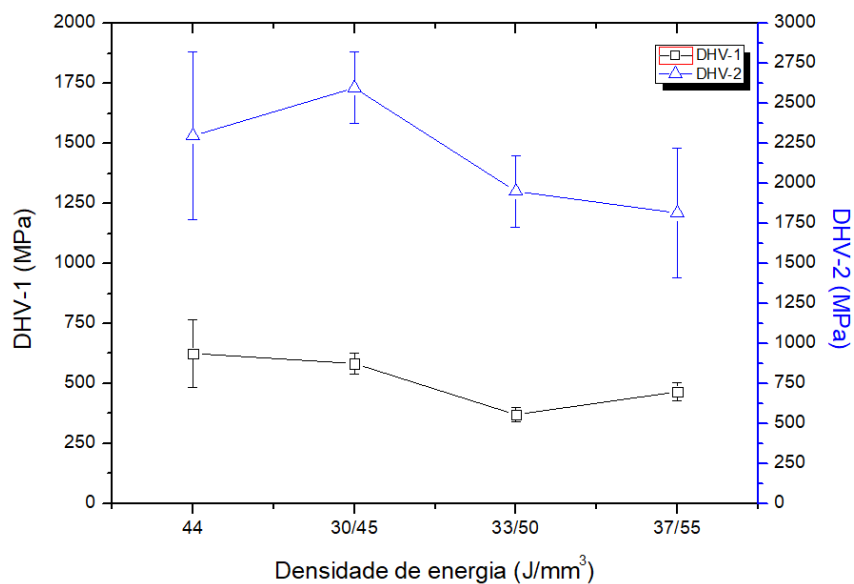


Figura 122 – Resultados de dureza dinâmica elastoplástica Vickers (DHV-1) e dureza dinâmica plástica Vickers (DHV-2)

O gráfico da Figura 123 traz os resultados da dureza convencional Vickers (HV) e do módulo de indentação (E_{it}). Em primeiro momento, pode-se dizer que não houve diferença significativa de dureza Vickers para as amostras 30/45 e 33/50 J/mm^3 ao observar seus valores médios, porém os resultados da amostra 33/50 J/mm^3 apresentam maior dispersão que 30/45 e entre as demais (44 e 37/55 J/mm^3). Além disso, o resultado de 44 J/mm^3 apresenta em faixa intermediária e o da amostra 37/55 J/mm^3 , inclusive observando a faixa da dispersão dos resultados de ambas. Logo, ao observar somente o grupo das amostras que receberam dupla incidência do laser, tem-se a tendência de decréscimo da dureza com o aumento da densidade de energia, principalmente no que diz respeito às durezas dinâmicas DHV-1 e DHV-2 (Figura 122) em comparação a dureza Vickers HV (Figura 123).

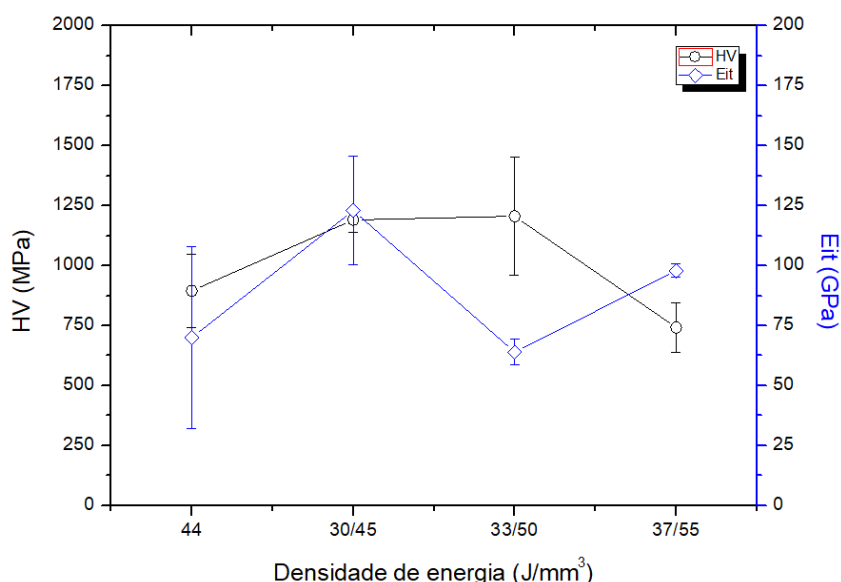


Figura 123 – Resultados de dureza Vickers (HV) e módulo de indentação (E_{it})

A presença de precipitados, principalmente o Ni_3Ti (1071 HV), incrementam a dureza da matriz de NiTi, tendo a fase austenítica B2 na faixa de 275 HV e a martensita B19' valores de 112 HV de dureza respectivamente. A fase $NiTi_2$ apresenta dureza de 163 HV (93, 94). A literatura (95) reporta que a dureza e módulo de indentação da fase R são menores que da fase B2, apesar de apresentarem recuperação elástica próxima, quando da avaliação das propriedades por ensaio de dureza instrumentada.

A menor dureza, em termos de HV, DHV-1 e DHV-2 e valores intermediários com menor dispersão do módulo da indentação (E_{it}), se comparada as demais amostras ensaiadas, encontrada em 37/55 J/mm^3 , vai ao encontro da homogeneidade microestrutural vista na Figura 111. 37/55 apresenta, aparentemente, maior fração das fases do intermetálico equiatômico NiTi nesta condição (Figuras 115 a 119), da ocorrência das transformações martensíticas e de reversão previstas para ligas de NiTi (Figuras 113 e 115), ainda que

haja indícios significativos da presença dos intermetálicos não equiatômicos ricos em Ni (Ni_3Ti_4 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti), conforme Tabela 12.

O módulo de indentação se relaciona com a rigidez elástica da região ensaiada, ou seja, quanto menor o valor deste maior será a capacidade de retorno elástico das fases presentes. Assim como, maior será a recuperação da forma/reversão da transformação de fase no caso da existência de B2 ou R, ao serem submetidas a um esforço mecânico sem ação da movimentação das discordâncias. Apesar dos resultados de E_{it} estarem dentro da mesma faixa para as 4 amostras da FSL avaliadas na presente tese, quando se observa os resultados do ponto de vista da sua dispersão, quanto maior a potência aplicada no passe de refusão (segunda varredura), menor esta dispersão. Destaca-se os valores de E_{it} com magnitude próxima a 100 GPa, para a amostra 37/55 J/mm³, e próximo a 60-70 GPa, para 33/55 J/mm³, estes se revelam muito próximos aos resultados observados por Domashenkov et al. (95) ao analisarem as fases B2 e R respectivamente.

Akbarpour et al. (93), para uma liga composta majoritariamente por NiTi-B2 e Ni_3Ti , com quantidade menores de NiTi-B19' e NiTi_2 , alcançou dureza de 750 HV, semelhante a presente tese. Justifica-se desta forma os valores elevados das durezas nas amostras de FSL analisadas e a menor dispersão dos resultados do módulo de indentação.

4.3 Considerações finais

A capacidade da liga NiTi exibir as propriedades funcionais, efeito memória de forma e superelasticidade, está intrinsecamente relacionada à composição química, processamento termomecânico e as fases formadas. Além disso, o próprio processamento por manufatura aditiva de pós metálicos, por muitas das vezes, exige tratamentos térmicos posteriores para homogeneização microestrutural e alívio de tensões. Tendo em vista os processamentos empregados e os melhores resultados obtidos na presente tese, não foi possível a obtenção e avaliação do EMF e SE neste trabalho.

O tratamento térmico de pós-processamento para ligas NiTi com memória de forma consiste em solubilização em alta temperatura (800 a 1050 °C), seguido de envelhecimento em baixa temperatura (300 a 700 °C) para formação de precipitados (96, 97). Em tratamentos de solubilização em peças da liga NiTi produzidas tanto por FSL quanto por DED, foram empregados 950 a 1050 °C por 5 a 10 h (98, 99). Hamilton e colaboradores (97) chegaram a utilizar 950 °C por 24 h para produzir uma microestrutura austenítica B2 homogênea e uniforme, sem a presença de grãos colunares (97).

5 CONCLUSÃO

O objetivo geral estabelecido na presente tese de doutorado foi produzir uma liga de NiTi pelo processo de manufatura aditiva por intermédio da técnica de fusão seletiva a laser a partir de um leito de pó proveniente da mistura de pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH. Assim, foi possível destacar as conclusões listadas a seguir.

Quanto aos aspectos morfológicos e reológicos dos pós, avaliados pelo reômetro FT4, foi possível confirmar a morfologia irregular do pó de Ti HDH e constatar o difícil escoamento dos pós elementares e em simples mistura estudados. Ressalta-se as dificuldades em se trabalhar com a mistura proposta em equipamentos de FSL, tanto em escala piloto quanto comercial. Desse modo, a adoção de pós com faixa granulométrica abaixo de 50 μm para produzir a mistura, o peneiramento prévio desta para eliminar aglomerados e sua secagem em estufa se fazem necessários antes do uso no sistema comercial testado. Contudo, o uso desses pós irregulares, ainda constituem um desafio tecnológico para diversos sistemas de manufatura aditiva via fusão seletiva a laser.

O estudo da texturização do substrato na FSL em escala piloto mostrou que, em função do grau de rugosidade atingido, a geometria do depósito é alterada em função da molhabilidade. Quanto maior a rugosidade, maior o crescimento lateral e menor a altura do material fundido nas trilhas formadas ao longo das primeiras camadas.

O conjunto de parâmetros aplicados a FSL em escala piloto foi suficiente para atingir a homogeneidade microestrutural. Porém, dada as condições atmosférica (ao ar) e de densidade de energia atrelada a baixa velocidade de varredura, foi identificado o fenômeno de vaporização do níquel. Desta forma, este fenômeno, nos níveis verificados, resultou em um desvio significativo da composição objetivada para se produzir uma liga de NiTi com memória de forma a partir da mistura equiatômica dos pós elementares de Ni de oxirredução e de Ti HDH.

Na FSL em equipamento comercial foi possível formar o leito de pó e produzir pequenos cilindros sem texturização a partir da mistura proposta com uso do pó de Ti HDH mais fino e Ni de oxirredução. Entretanto, a execução da FSL em diversos parâmetros mostrou a necessidade de se ter uma melhor ancoragem do corpo de prova com a plataforma de construção a fim de se evitar o desprendimento do corpo de prova durante a FSL. Visto que, durante a passagem do laser, o aporte térmico necessita fluir da amostra em direção ao substrato. Logo, o contato entre estes precisa estar bem estabelecido para que não haja empenamento, distorções ou delaminações.

Considerando o conjunto de parâmetros empregados na FSL em equipamento comercial, a amostra com 37/55 J/mm³ alcançou os melhores resultados. Verificou-se que

a escolha pela refusão a laser por camada foi mais eficaz para a fusão e interdifusão dos elementos que compuseram a mistura dos pós elementares a ponto de se formar a fase intermetálica equiatômica NiTi, mesmo que em conjunto de uma significativa fração dos demais intermetálicos (Ni_3Ti_4 , Ni_3Ti_2 , Ni_3Ti e NiTi_2).

A constatação das fases formadas foi possível pela análise de DSC, em seus picos exotérmico e endotérmicos, associados as transformações martensíticas ($\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ e/ou $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$) e reversas ($\text{B19}' \rightarrow \text{B2}$ e/ou $\text{B19}' \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B2}$), necessária a estas ligas com memória de forma. Além disso, as análises de EBSD/MEV e DRX mostraram a prevalência, a temperatura ambiente, da fase R (correspondente ao intermetálico NiTi) em comparação as fases B19' e B2 e aos percentuais elevados dos intermetálicos ricos em Ni para justificar os valores elevados das durezas (HV, DHV-1 e DHV-2), obtidas nos ensaios de ultramicrodureza instrumentada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar partículas ainda menores de Ti HDH juntamente com Ni de oxirredução em simples mistura, como também, processar esta mistura via *mechanical alloying* para produzir partículas com microestrutura lamelar intercaladas por regiões de Ni e de Ti, buscando a possibilidade de produzir partículas arredondadas. Monitorar a preparação dos pós por meio do tamanho de partícula, morfologia e propriedades reológicas com o reômetro FT4, ou equipamento similar seguindo o mesmo princípio de funcionamento.

Realizar uma severa texturização plataforma de construção na FSL em equipamento comercial, para que seja possível empregar maiores densidades de energia sem a ocorrência de defeitos.

Prosseguir com os estudos de dupla irradiação do laser, no sentido de aumentar a densidade de energia com aumento de potência, e não com diminuição da velocidade. Velocidades mais lentas deixam a poça de fusão ativa por mais tempo, podendo favorecer a vaporizar do níquel, e há maior necessidade de escoamento do fluxo térmico.

Realização de tratamento térmicos posteriores à FSL visando a homogeneização composicional e microestrutural. Assim, alcançar a viabilidade para condução de tratamentos térmicos finais que visem a funcionalização das ligas por meio da superelasticidade ou efeito memória de forma. Os tratamentos para a funcionalização podem ser compostos por solubilização seguida de envelhecimento ou envelhecimento direto.

Produzir corpos de prova de tração e compressão para levantamentos das propriedades mecânicas e também dos ciclos mecânicos, necessários para averiguação da ocorrência da superelasticidade, ou termomecânicos, necessários para averiguação da ocorrência do efeito memória de forma.

REFERÊNCIAS

- 1 NAKAHATA, T. Industrial processing of titanium–nickel (Ti–Ni) shape memory alloys (SMAs) to achieve key properties. In: *Shape Memory and Superelastic Alloys*. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 53–62.
- 2 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*, Pergamon, v. 83, p. 630–663, 10 2016. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516300469#s0115>>.
- 3 Andersan dos Santos Paula. *TRATAMENTOS TERMOMECAÑNICOS DE LIGAS DO SISTEMA Ni-Ti*. Tese (Doutorado) — Universidade Nova de Lisboa, 2006.
- 4 Arne Ölander. AN ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF SOLID CADMIUM-GOLD ALLOYS. 1932. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
- 5 CHANG, L. C.; READ, T. A. *Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes In Metals-The Gold-Cadmium Beta Phase The diffusionless phase change of Au-Cd possesses*. [S.l.], 1951. v. 189, 47 p.
- 6 KAUFFMAN, G. B.; MAYO, I. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. *The Chemical Educator*, v. 2, n. 2, 1997.
- 7 KATO, T. The use of shape memory alloys (SMAs) in automobiles and trains. In: *Shape Memory and Superelastic Alloys*. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 120–124.
- 8 KAPOOR, D. *Nitinol for Medical Applications: A Brief Introduction to the Properties and Processing of Nickel Titanium Shape Memory Alloys and their Use in Stents*. [S.l.]: Johnson Matthey Public Limited Company, 2017. 66–76 p.
- 9 HARTL, D. J.; LAGOUDAS, D. C. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, v. 221, n. 4, p. 535–552, 2007. ISSN 09544100.
- 10 Comissão Indústria 4.0. Indústria 4.0. *Firjan*, n. 11, p. 40, 2016.
- 11 FRANK, A. G.; DALENOGARE, L. S.; AYALA, N. F. Industry 4.0 technologies: Implementation patterns in manufacturing companies. *International Journal of Production Economics*, Elsevier B.V., v. 210, n. January, p. 15–26, 2019. ISSN 09255273. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2019.01.004>>.
- 12 TÉCNICAS, A. B. d. N. Normas internacionais e a 4ª revolução industrial. *Boletim ABNT*, São Paulo, v. 15, 2018.
- 13 TURNEY, D. *History of 3D Printing: It's Older Than You Think*. 2021. Disponível em: <www.autodesk.com/design-make/articles/history-of-3d-printing>.
- 14 3D Systems. *Nossa História*. 2024. Disponível em: <br.3dsystems.com/our-story>.

- 15 PRAKASH, K. S.; NANCHARAIH, T.; RAO, V. V. Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 2, p. 3873–3882, 2018. ISSN 22147853. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.642>>.
- 16 KOK, Y.; TAN, X. P.; WANG, P.; NAI, M. L.; LOH, N. H.; LIU, E.; TOR, S. B. Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: A critical review. *Materials and Design*, Elsevier Ltd, v. 139, p. 565–586, 2018. ISSN 18734197. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.021>>.
- 17 OLIVEIRA, R. Viera de. *POTENCIALIDADE DE USO DE PÓS ELEMENTARES DE Ti E DE Ni PARA OBTENÇÃO DE LIGA DE NiTi EQUIATÔMICA VIA PROCESSOS DE METALURGIA DO PÓ*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2019.
- 18 WANG, C.; TAN, X.; DU, Z.; CHANDRA, S.; SUN, Z.; LIM, C.; TOR, S.; LIM, C.; WONG, C. Additive manufacturing of NiTi shape memory alloys using pre-mixed powders. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 271, p. 152–161, 9 2019. ISSN 0924-0136. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013619301165>>.
- 19 OTSUKA, K.; REN, X. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 273-275, p. 89–105, 12 1999. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509399002919>>.
- 20 Binary Alloy Phase Diagrams. In: OKAMOTO, H.; SCHLESINGER, M. E.; MUELLER, E. M. (Ed.). *Alloy Phase Diagrams*. [S.l.]: ASM International, 2016. p. 89–89.
- 21 ASADI, S.; SAEID, T.; KIM, Y.; HABIBI, F.; JANG, M. H.; SUGIARTO, A.; VALANEZHAD, A.; PARK, N. Microstructural evolution in the heat-affected zone of laser-welded superelastic NiTi alloy wire. *Materials Letters*, Elsevier B.V., v. 304, 12 2021. ISSN 18734979.
- 22 MIYAZAKI, S.; OTSUKA, K. Deformation and Transition Behavior Associated with the R-Phase in Ti-Ni Alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 17A, p. 53–63, 1986.
- 23 OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, Pergamon, v. 50, n. 5, p. 511–678, 7 2005. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642504000647>>.
- 24 JIANG, S. Y.; ZHANG, Y. Q. Microstructure evolution and deformation behavior of as-cast NiTi shape memory alloy under compression. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Elsevier, v. 22, n. 1, p. 90–96, 1 2012. ISSN 1003-6326.
- 25 JIANG, S. Y.; ZHANG, Y. Q.; ZHAO, Y. N.; LIU, S. W.; HU, L.; ZHAO, C. Z. Influence of Ni₄Ti₃ precipitates on phase transformation of NiTi shape memory alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Elsevier, v. 25, n. 12, p. 4063–4071, 12 2015. ISSN 1003-6326.
- 26 ELAHINIA, M. H.; HASHEMI, M.; TABESH, M.; BHADURI, S. B. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review. *Progress in Materials Science*, Elsevier Ltd, v. 57, n. 5, p. 911–946, 2012. ISSN 00796425. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.11.001>>.

- 27 MWANGI, J. W.; NGUYEN, L. T.; BUI, V. D.; BERGER, T.; ZEIDLER, H.; SCHUBERT, A. Nitinol manufacturing and micromachining: A review of processes and their suitability in processing medical-grade nitinol. *Journal of Manufacturing Processes*, Elsevier, v. 38, p. 355–369, 2019. ISSN 1526-6125. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1526612519300039>>.
- 28 LI, B. Y.; RONG, L. J.; LI, Y. Y. Porous NiTi alloy prepared from elemental powder sintering. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 10, p. 2847–2851, 1998. ISSN 08842914.
- 29 ZHANG, N.; KHOSROVABADI, P. B.; LINDENHOVIUS, J. H.; KOLSTER, B. Journal De Physique. IV: Foreword. *Journal De Physique IV*, v. 1, p. 1–6, 1991. ISSN 11554339.
- 30 LAGOUDAS, D. C.; VANDYGRIFF, E. L. Processing and characterization of NiTi porous SMA by elevated pressure sintering. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 13, n. 12, p. 837–850, 2002. ISSN 1045389X.
- 31 SUAREZ, M.; FERNANDEZ, A.; MENENDEZ, J.; TORRECILLAS, R.; U., H.; HENNICKE, J.; KIRCHNER, R.; KESSEL, T. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials. *Sintering Applications*, 2013. ISSN 978-953-51-0974-7.
- 32 ZHAO, Y.; TAYA, M.; KANG, Y.; KAWASAKI, A. Compression behavior of porous NiTi shape memory alloy. *Acta Materialia*, v. 53, n. 2, p. 337–343, 2005. ISSN 13596454.
- 33 TEIXEIRA, R. d. S. *PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LIGA NiTi EQUI-ATÔMICA POR SINTERIZAÇÃO A PLASMA A PARTIR DE PÓS ELEMENTARES PROCESSADOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA*. 223 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020.
- 34 KRONE, L.; MENTZ, J.; BRAM, M.; BUCHKREMER, H. P.; STÖVER, D.; WAGNER, M.; EGGELER, G.; CHRIST, D.; REESE, S.; BOGDANSKI, D.; KÖLLER, M.; ESENWEIN, S. A.; MUHR, G.; PRYMAK, O.; EPPLE, M. The potential of powder metallurgy for the fabrication of biomaterials on the basis of nickel-titanium: A case study with a staple showing shape memory behaviour. *Advanced Engineering Materials*, v. 7, n. 7, p. 613–619, 2005. ISSN 14381656.
- 35 MEHRABI, K.; BAHMANPOUR, H.; SHOKUH FAR, A.; KNEISSL, A. Influence of chemical composition and manufacturing conditions on properties of NiTi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 481-482, n. 1-2 C, p. 693–696, 2008. ISSN 09215093.
- 36 XU, G. X.; ZHENG, L. J.; ZHANG, F. X.; ZHANG, H. Influence of solution heat treatment on the microstructural evolution and mechanical behavior of 60NiTi. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 775, p. 698–706, 2019. ISSN 09258388.
- 37 GHADIMI, M.; SHOKUH FAR, A.; ROSTAMI, H. R.; GHAFFARI, M. Effects of milling and annealing on formation and structural characterization of nanocrystalline intermetallic compounds from Ni–Ti elemental powders. *Materials Letters*, North-Holland, v. 80, p. 181–183, 8 2012. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X12005885>>.

- 38 XU, W.; XIAO, S.; LU, X.; CHEN, G.; LIU, C.; QU, X. Fabrication of commercial pure Ti by selective laser melting using hydride-dehydride titanium powders treated by ball milling. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 35, n. 2, p. 322–327, 2 2019. ISSN 1005-0302. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030218302457>>.
- 39 TRIA, S.; ELKEDIM, O.; LI, W.; LIAO, H. Ball milled Ni–Ti powder deposited by cold spraying. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 483, n. 1-2, p. 334–336, 8 2009. ISSN 09258388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092583880801846X><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583880801846X>>.
- 40 VOLPATO, N. *Manufatura Aditiva: Tecnologia e aplicações da impressão 3D*. São Paulo: Blucher, 2017. 400 p.
- 41 GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition*. [S.l.]: Springer New York, 2015. 1–498 p. ISBN 9781493921133.
- 42 GIBSON, I.; ROSEN, D. W.; STUCKER, B. *Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing*. [S.l.]: Springer US, 2010. 1–459 p. ISBN 9781441911193.
- 43 GU, D. D.; MEINERS, W.; WISSENBACH, K.; POPRAWE, R.; GU, D. D.; MEINERS, W.; WISSENBACH, K.; POPRAWE, R. components : materials , processes and mechanisms Laser additive manufacturing of metallic components : materials , processes and mechanisms. v. 6608, 2013.
- 44 HARUN, W. S.; KAMARIAH, M. S.; MUHAMAD, N.; GHANI, S. A.; AHMAD, F.; MOHAMED, Z. A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials. *Powder Technology*, Elsevier B.V., v. 327, p. 128–151, 2018. ISSN 1873328X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.058>>.
- 45 BORMANN, T.; SCHUMACHER, R.; MÜLLER, B.; MERTMANN, M.; WILD, M. D. Tailoring selective laser melting process parameters for niti implants. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 21, n. 12, p. 2519–2524, 2012. ISSN 10599495.
- 46 ZHANG, B.; CHEN, J.; CODDET, C. Microstructure and Transformation Behavior of in-situ Shape Memory Alloys by Selective Laser Melting Ti–Ni Mixed Powder. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 29, n. 9, p. 863–867, 9 2013. ISSN 1005-0302. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030213001254>>.
- 47 MURR, L. E.; GAYTAN, S. M.; RAMIREZ, D. A.; MARTINEZ, E.; HERNANDEZ, J.; AMATO, K. N.; SHINDO, P. W.; MEDINA, F. R.; WICKER, R. B. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies. *Journal of Materials Science and Technology*, The Chinese Society for Metals, v. 28, n. 1, p. 1–14, 2012. ISSN 10050302. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4)>.
- 48 SCHOPPHOVEN, T.; GASSER, A.; BACKES, G. EHLA: Extreme High-Speed Laser Material Deposition. *Laser Technik Journal*, Wiley, v. 14, n. 4, p. 26–29, 9 2017. ISSN 1613-7728.

- 49 AHN, D. G. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology*, Korean Society for Precision Engineering, v. 8, n. 2, p. 703–742, 3 2021. ISSN 21980810.
- 50 Freeman Technology. Powder rheometer supports metal processing. *Metal Powder Report*, v. 73, n. 3, p. 178, 2018. ISSN 00260657.
- 51 YABLOKOVA, G.; SPEIRS, M.; HUMBEECK, J. V.; KRUTH, J. P.; SCHROOTEN, J.; CLOOTS, R.; BOSCHINI, F.; LUMAY, G.; LUYTEN, J. Rheological behavior of β -Ti and NiTi powders produced by atomization for SLM production of open porous orthopedic implants. *Powder Technology*, Elsevier B.V., v. 283, p. 199–209, 2015. ISSN 1873328X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.05.015>>.
- 52 NAGARAJAN, B.; HU, Z.; SONG, X.; ZHAI, W.; WEI, J. Development of Micro Selective Laser Melting : The State of the Art and Future Perspectives. *Engineering*, Chinese Academy of Engineering, v. 5, n. 4, p. 702–720, 2019. ISSN 2095-8099. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.07.002>>.
- 53 TAN, J. H.; WONG, W. L. E.; DALGARNO, K. W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Additive Manufacturing*, Elsevier B.V., v. 18, p. 228–255, 2017. ISSN 22148604. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addma.2017.10.011>>.
- 54 ANDANI, M. T.; SAEDI, S.; TURABI, A. S.; KARAMOOZ, M. R.; HABERLAND, C.; KARACA, H. E.; ELAHINIA, M. Mechanical and shape memory properties of porous Ni50.1Ti49.9alloys manufactured by selective laser melting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Elsevier Ltd, v. 68, n. January, p. 224–231, 2017. ISSN 18780180. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.01.047>>.
- 55 MOGHADDAM, N. S.; SAGHAIAN, S. E.; AMERINATANZI, A.; IBRAHIM, H.; LI, P.; TOKER, G. P.; KARACA, H. E.; ELAHINIA, M. Anisotropic tensile and actuation properties of NiTi fabricated with selective laser melting. *Materials Science and Engineering A*, Elsevier B.V., v. 724, n. January, p. 220–230, 2018. ISSN 09215093. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.072>>.
- 56 XIONG, Z.; LI, Z.; SUN, Z.; HAO, S.; YANG, Y.; LI, M.; SONG, C.; QIU, P.; CUI, L. Selective laser melting of NiTi alloy with superior tensile property and shape memory effect. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, 5 2019. ISSN 1005-0302. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1005030219301331>>.
- 57 BAGHERI, A.; MAHTABI, M. J.; SHAMSAEI, N. Fatigue behavior and cyclic deformation of additive manufactured NiTi. *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, v. 252, p. 440–453, 2 2018. ISSN 0924-0136. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013617304545>>.
- 58 SHISHKOVSKY, I.; YADROITSEV, I.; SMUROV, I. Direct Selective Laser Melting of Nitinol Powder. *Physics Procedia*, v. 39, p. 447–454, 2012. ISSN 18753892. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2012.10.060>>.
- 59 OLAKANMI, E. O. Effect of mixing time on the bed density, and microstructure of selective laser sintered (sls) aluminium powders. *Materials Research*, Materials Research, v. 15, n. 2, p. 167–176, 3 2012. ISSN 1980-5373. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392012000200001&lng=en&tlng=en>.

- 60 CLEARY, P. W.; SAWLEY, M. L. DEM modelling of industrial granular flows: 3D case studies and the effect of particle shape on hopper discharge. *Applied Mathematical Modelling*, Elsevier, v. 26, n. 2, p. 89–111, 2 2002. ISSN 0307-904X. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0307904X01000506>>.
- 61 COOKE, A.; SLOTWINSKI, J. Properties of Metal Powders for Additive Manufacturing: A Review of the State of the Art of Metal Powder Property Testing. *NIST*, p. 28, 2012. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/ir/2012/NIST.IR.7873.pdf>>.
- 62 ASTM. *D7891.15: Standard Test Method for Shear Testing of Powders Using the Freeman Technology*. 2018. 11 p.
- 63 FREEMAN, R. Measuring the flow properties of consolidated, conditioned and aerated powders - A comparative study using a powder rheometer and a rotational shear cell. *Powder Technology*, v. 174, n. 1-2, p. 25–33, 2007. ISSN 00325910.
- 64 LETURIA, M.; BENALI, M.; LAGARDE, S.; RONGA, I.; SALEH, K. Characterization of flow properties of cohesive powders: A comparative study of traditional and new testing methods. *Powder Technology*, Elsevier, v. 253, p. 406–423, 2 2014. ISSN 0032-5910. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591013007572>>.
- 65 BAYERLEIN, D. L. Rheology Study For Plasma Atomized and HDH Ti13Nb13Zr Powders. São Paulo, p. 11, 2018.
- 66 BIMBER, B. A.; HAMILTON, R. F.; KEIST, J.; PALMER, T. A. Anisotropic microstructure and superelasticity of additive manufactured NiTi alloy bulk builds using laser directed energy deposition. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 674, p. 125–134, 9 2016. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509316308218>>.
- 67 MELO, E. A. O. *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*. 1–124 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2022.
- 68 GONÇALVES, D. A. C. *ELABORAÇÃO DE LIGA NiTi POR FUSÃO SELETIVA A LASER A PARTIR DOS PÓS DE Ni E Ti HDH*. 1–79 p. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2020.
- 69 SANTOS, C. L. dos. *Estudo do Processo de Sinterização/Fusão de Stellite 6 com Laser de CO2 de 125 W*. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2017.
- 70 PAES, R. A.; DE, R.; OLIVEIRA, M.; MINEIRO, S. L.; ALVES, P. Carta de Processamento na Fusão a Laser da Liga Ti-6Al-4V. In: . [S.l.: s.n.], 2020.
- 71 Omnitek Tecnologia LTDA. *OMNISINT-160 FUSÃO SELETIVA A LASER*. São Paulo: [s.n.], 2023.
- 72 WANG, D.; FAN, F.; LIU, M.; TAN, T.; LI, H.; LI, Y. Top-hat and Gaussian laser beam smoothing of ground fused silica surface. *Optics and Laser Technology*, Elsevier Ltd, v. 127, 7 2020. ISSN 00303992.

- 73 BERNARD, A.; KRUTH, J. P.; CAO, J.; LANZA, G.; BRUSCHI, S.; MERKLEIN, M.; VANEKER, T.; SCHMIDT, M.; SUTHERLAND, J. W.; DONMEZ, A.; SILVA, E. J. da. Vision on metal additive manufacturing: Developments, challenges and future trends. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, Elsevier, v. 47, p. 18–58, 12 2023. ISSN 1755-5817.
- 74 TEIXEIRA, R. d. S. *Produção e Caracterização de Liga de NiTi Equiatômica por Sinterização a Plasma de Pós Elementares Processados por Moagem de Alta Energia*. Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2019.
- 75 LANG, P.; WOJCIK, T.; POVODEN-KARADENIZ, E.; CIRSTEA, C. D.; KOZESCHNIK, E. Crystal structure and free energy of Ti₂Ni₃ precipitates in Ti–Ni alloys from first principles. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 93, p. 46–49, 10 2014. ISSN 0927-0256.
- 76 American Society for Testing and Materials. *Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic (E92-23)*. 2023. Disponível em: <<http://www.ansi.org>>
- 77 Shimadzu Coporation. *Manual Shimadzu DUH-211S*. [S.l.], 2018.
- 78 CHIKOSHA, S.; MAHLATJI, L. M.; CHIKWANDA, H. K. Characterisation of Titanium Powder Flow, Shear and Bulk Properties Using the FT4 Powder Rheometer. *Advanced Materials Research*, v. 1019, p. 218–224, 2014.
- 79 WEI, W. H.; WANG, L. Z.; CHEN, T.; DUAN, X. M.; LI, W. Study on the flow properties of Ti-6Al-4V powders prepared by radio-frequency plasma spheroidization. *Advanced Powder Technology*, Society of Powder Technology Japan, v. 28, n. 9, p. 2431–2437, 2017. ISSN 15685527. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2017.06.025>>.
- 80 LIU, J.; WEN, P. *Metal vaporization and its influence during laser powder bed fusion process*. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2022.
- 81 ZHAO, C.; LIANG, H.; LUO, S.; YANG, J.; WANG, Z. The effect of energy input on reaction, phase transition and shape memory effect of NiTi alloy by selective laser melting. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier B.V, v. 817, p. 153288, 2020. ISSN 09258388. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153288>>.
- 82 GE, J.; YUAN, B.; ZHAO, L.; YAN, M.; CHEN, W.; ZHANG, L. Effect of volume energy density on selective laser melting NiTi shape memory alloys: microstructural evolution, mechanical and functional properties. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 20, p. 2872–2888, 9 2022. ISSN 2238-7854.
- 83 OLIVEIRA, R. Vieira de; LIMA, Y. Pereira de; SALLET, E. H.; GONÇALVES, D. A. C.; SÉNÈCHAL, N. V. L.; MELO, E. A. O.; TEIXEIRA, R.; RODRIGUES, P. F.; NETO, P. I.; SILVA, J. Vicente Lopes da; BRANDAO, L. P.; PAULA, A. dos S. Production of Cylindrical Specimens Based on the Ni-Ti System by Selective Laser Melting from Elementary Powders. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Springer, v. 30, n. 7, p. 5477–5490, 7 2021. ISSN 15441024.
- 84 SAFDEL, A.; ELBESTAWI, M. A. New insights on the laser powder bed fusion processing of a NiTi alloy and the role of dynamic restoration mechanisms. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 885, p. 160971, 12 2021. ISSN 0925-8388.

- 85 CHMIELEWSKA, A.; WYSOCKI, B. A.; GADALIŃSKA, E.; MACDONALD, E.; ADAMCZYK-CIEŚLAK, B.; DEAN, D.; ŚWIESZKOWSKI, W. Laser powder bed fusion (LPBF) of NiTi alloy using elemental powders: the influence of remelting on printability and microstructure. *Rapid Prototyping Journal*, Emerald Publishing, v. 28, n. 10, p. 1845–1868, 10 2022. ISSN 13552546.
- 86 NISHIDA, M.; WAYMAN, C. M.; HONMA, T. Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 17, n. 9, p. 1505–1515, 1986. ISSN 03602133.
- 87 HARA, T.; OHBA, T.; OTSUKA, K.; NISHIDA, M. Phase Transformation and Crystal Structure of Ti₂Ni₃ Precipitates in Ti-Ni Alloys. *Materials Transaction*, v. 38, p. 277–284, 1997.
- 88 FAN, G.; CHEN, W.; YANG, S.; ZHU, J.; REN, X.; OTSUKA, K. Origin of abnormal multi-stage martensitic transformation behavior in aged Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys. *Acta Materialia*, Pergamon, v. 52, n. 14, p. 4351–4362, 8 2004. ISSN 1359-6454.
- 89 BRAZ, F.; MAHESH, K.; PAUL, A. d. S. Thermomechanical Treatments for Ni-Ti Alloys. In: *Shape Memory Alloys - Processing, Characterization and Applications*. [S.l.]: InTech, 2013.
- 90 CORBIN, S. F.; CLUFF, D. Determining the rate of (β -Ti) decay and its influence on the sintering behavior of NiTi. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 487, n. 1-2, p. 179–186, 11 2009. ISSN 09258388.
- 91 CHEKOTU, J. C.; S, S. K.; DEGLI-ALESSANDRINI, G.; MUGHAL, M. Z.; GO-ODALL, R.; KINAHAN, D.; BRABAZON, D. Formation of β -Ti phase during L-PBF processing of martensitic NiTi. *Materials Today Communications*, Elsevier Ltd, v. 36, 8 2023. ISSN 23524928.
- 92 GUO, W.; SUN, Z.; YANG, Y.; WANG, X.; XIONG, Z.; LI, Z.; WANG, C.; CUI, L.; HUANG, S.; LI, M.; HAO, S. Study on the junction zone of NiTi shape memory alloy produced by selective laser melting via a stripe scanning strategy. *Intermetallics*, Elsevier, v. 126, p. 106947, 11 2020. ISSN 0966-9795.
- 93 AKBARPOUR, M. R.; ALIPOUR, S.; NAJAFI, M.; EBADZADEH, T.; KIM, H. S. Microstructural characterization and enhanced hardness of nanostructured Ni₃Ti– NiTi (B2) intermetallic alloy produced by mechanical alloying and fast microwave-assisted sintering process. *Intermetallics*, Elsevier Ltd, v. 131, 4 2021. ISSN 09669795.
- 94 LI, Y. F.; TANG, S. L.; GAO, Y. M.; MA, S. Q.; ZHENG, Q. L.; CHENG, Y. H. Mechanical and thermodynamic properties of intermetallic compounds in the Ni-Ti system. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific Publishing Co. Pte Ltd, v. 31, n. 22, 9 2017. ISSN 17936578.
- 95 DOMASHENKOV, A.; DOUBENSKAIA, M.; SMUROV, I.; SMIRNOV, M.; TRAVI-ANOV, A. *Selective laser melting of NiTi powder*. [S.l.], 2017.
- 96 K. Otsuka; C. M. Wayman. *Shape Memory Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1998.

-
- 97 HAMILTON, R. F.; BIMBER, B. A.; PALMER, T. A. Correlating microstructure and superelasticity of directed energy deposition additive manufactured Ni-rich NiTi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Ltd, v. 739, p. 712–722, 3 2018. ISSN 09258388.
- 98 FARBER, E.; ZHU, J. N.; POPOVICH, A.; POPOVICH, V. A review of NiTi shape memory alloy as a smart material produced by additive manufacturing. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 30, p. 761–767, 1 2020. ISSN 2214-7853.
- 99 HALANI, P. R.; SHIN, Y. C. In situ synthesis and characterization of shape memory alloy nitinol by laser direct deposition. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 43, n. 2, p. 650–657, 2012. ISSN 10735623.