

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

JOSÉ ALEX GONÇALVES DE GALIZA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SUB-BTRANS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DO
TITÂNIO G23 APÓS MANUFATURA ADITIVA A LASER**

Rio de Janeiro

2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JOSÉ ALEX GONÇALVES DE GALIZA

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SUB-BTRANS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DO
TITÂNIO G23 APÓS MANUFATURA ADITIVA A LASER**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D.C.

Rio de Janeiro

2019

©2019

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).

Galiza, José Alex Gonçalves
INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO SUB-?TRANS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DO
TITÂNIO G23 APÓS MANUFATURA ADITIVA A LASER / José
Alex Gonçalves Galiza. — Rio de Janeiro, 2019.
137 f.
Orientador: Carlos Nelson Elias.
Tese (doutorado) — Instituto Militar de
Engenharia, Ciência dos Materiais, 2019.
1. Manufatura aditiva a laser. 2. Ti6Al4V. 3.
Tratamento térmico. 4. Caracterização
microestrutura. 5. Propriedades mecânicas. I.
Elias, Carlos Nelson, orient. II. Título

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

JOSÉ ALEX GONÇALVES DE GALIZA

Influência do tratamento térmico sub- β trans nas propriedades mecânicas e na microestrutura do titânio G23 após manufatura aditiva a laser

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

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias

Aprovada em 19 de dezembro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:

Carlos Nelson Elias – D.Sc. do IME – Presidente

Alaelson Vieira Gomes – D.Sc. do IME

Andersan dos Santos Paula – D.Sc. do IME

Heraldo Salomão Elias dos Santos – D.Sc. da UVA

Victor Talarico Leal Vieira – D. Sc. da UNIGRANRIO

**Rio de Janeiro
2019**

Este trabalho é dedicado à minha família e aos meus amigos, que ao longo de sua produção tiveram paciência com meus assuntos enfadonhos e me perdoaram pela minha ausência em vários momentos relevantes, e especialmente ao meu querido filho Arthur “Perseu” Cercal Galiza.

Agradecimentos

Ao Instituto Militar de Engenharia, que me proporcionou a oportunidade de realizar esse curso.

A empresa Plenum Implantes pelo fornecimento das amostras produzidas por manufatura aditiva.

Ao meu orientador Carlos Nelson Elias, por sua efetiva orientação, permeada de brilhantes discursos motivacionais, fornecimento de materiais, dicas e ajuda na realização de diversos ensaios e tratamentos.

Aos diversos professores do Instituto, que estavam sempre prontos a me receber para sanar dúvidas relevantes ou não, em especial ao Prof. Alaelson Vieira Gomes.

Ao Leonardo, técnico responsável pelo laboratório de ensaios mecânicos, pela boa vontade e presteza, na ajuda e/ou realização de ensaios, bem como sua preocupação com a integridade dos resultados e inestimável apoio moral para ajudar chegar ao final dessa empreitada.

Aos alunos que auxiliaram disponibilizando horários em laboratórios, realizando ou auxiliando em ensaios e testes imprescindíveis para conclusão desse projeto.

Ao amigo Márcio Jardim, que trilhou desde o início essa jornada comigo e ao Pedroso (*in memoriam*) que conheci nos primeiros meses de curso, proporcionando acalorados debates e inúmeras gargalhadas.

Ao Hector pelo fornecimento de pérolas do bom e velho rock'n roll.

Quem são os homens mais do que a aparência de teatro?
A vaidade e a fortuna governam a farsa desta vida.
Ninguém escolhe o seu papel, cada um recebe o que lhe dão.
Aquele que sai sem fausto nem cortejo e que logo no rosto indica que é sujeito à dor, à aflição, à miséria, esse é o que representa o papel de homem.
A morte, que está de sentinela, em uma das mãos segura o relógio do tempo. Na outra, a foice fatal. E com esta, em um só golpe, certo e inevitável, dá fim à tragédia, fecha a cortina e desaparece.

Matias Aires

LISTA DE FIGURAS

FIG. 3.1 - Possibilidades de aplicações da MA	32
FIG. 3.2 - Exemplo de uma peça obtida por SLM. Pode-se observar as partículas parcialmente aderidas na superfície. Aumento de 50x. (A. F. OBATON <i>et al.</i> , 2017)	35
FIG. 3.3 - Esquema indicando as várias distribuições possíveis de vazios das amostras com densidades semelhantes, o que pode resultar em diferentes propriedades de tração.	37
FIG. 3.4 - Aderência e a proliferação celular após 11 dias de incubação: (a) Ti sem tratamento de superfície, (b) superfície tratada com H ₂ SO ₄ , (c) superfície tratada com H ₃ PO ₄ e (d) superfície tratada com HF (K. Das <i>et al.</i> , 2007).	46
FIG. 3.5 – Ra de forma esquemática. Mostra os vales espelhados para facilitar a visualização dos valores absolutos.	46
FIG. 3.6 – Rq ou RMS de forma esquemática. Mostra as áreas espelhadas e acrescidas do desvio padrão para facilitar a visualização dos valores absolutos.	46
FIG. 3.7 - Rz de forma esquemática. A linha vermelha indica os maiores picos e vales de cada zona.	47
FIG. 3.8 - R3z de forma esquemática. Mostra a média aritmética entre o valor absoluto do 3o maior pico e vale.	48
FIG. 3.9 - O diagrama relaciona a taxa de resfriamento a transformação de fase (T. AHMED, H.J. RACK, 1998).	52
FIG. 3.10 - Microestrutura α e α' martensítica, com padrão de Widmanstätten obtido no processo EBM (W.S.W. HARUN <i>et al.</i> , 2018).	53
FIG. 3.11 - Microestrutura do Ti6Al4V processado por SLM, como construído (R. WAUTHIE <i>et al.</i> , 2015).	56
FIG. 3.12 - Influência da zona de calor. 3.12a mostra a ZF com intensa formação martensítica α' . 3.12b mostra a ZAC, constituída por fases α , α' e β (S.LIU <i>et al.</i> , 2019).	57
FIG. 3.13 - Homogeneização no campo da fase β (I), alívio de tensões no campo da fase $\alpha + \beta$ (II), recristalização no campo da fase $\alpha + \beta$ (III) e envelhecimento a temperaturas mais baixas (IV). Adaptado de G. LÜTJERING, 1998.	61
FIG. 4.1- Ciclo de aquecimento e resfriamento para alívio das tensões.	72

FIG. 4.2 – Representação da curva compressão-tração/deformação dos metais policristalinos. Adaptado (G. AMAURI, 2012).....	77
FIG. 4.3 - Goniômetro First TEM Angstroms, modelo FTA 100 Angstroms.	78
FIG. 5.1 - Morfologia da superfície do cilindro no estado como recebido após a manufatura aditiva com laser. Presença de partículas fracamente aderidas.	82
FIG. 5.2 – Morfologia das partículas usadas na manufatura aditiva. A esquerda (5.2a) observa-se as partículas livres do pó e a direita (5.2b) as partículas aderidas nas amostras sinterizadas.....	82
FIG. 5.3 - Distribuição do diâmetro das partículas.....	84
FIG. 5.4 - Morfologia da superfície da amostra sinterizada. a) Aumento de 1000x, observa-se a fusão total das camadas. b) Aumento de 2500x, observa-se a fusão total das camadas, fusão parcial das esferas periféricas e a interface entre as camadas.	85
FIG. 5.5 - Morfologia da superfície da amostra produzida por MA após a primeira imersão em solução HF-HNO ₃ para remoção das partículas fracamente aderidas. .	85
FIG. 5.6 - Morfologia da superfície da amostra produzida por MA após a segunda imersão em solução HF-HNO ₃ para remoção das partículas fracamente aderidas. .	86
FIG. 5.7 – Morfologia da superfície apenas polida. Os pontos escuros sugerem presença de poros. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x.....	87
FIG. 5.8 - Morfologia da superfície polida e com tratamento térmico a 400 °C. Os pontos escuros sugerem presença de poros. Aumento de 100x.	87
FIG. 5.9 - A microestrutura das amostras sinterizadas com grãos colunares alongados e orientados. a) Amostra sem tratamento térmico. 100x. b) Amostra após tratamento térmico a 400 oC. 100x. c) Amostra após tratamento térmico a 400 °C. 200x.....	88
FIG. 5.10 – Morfologia da amostra sinterizada e submetida ao tratamento térmico para alívio de tensões a 400 oC. Pode-se observar as fases α e α'	89
FIG. 5.11 – Morfologia do cilindro ST. a) Voltagem de 5kV. b) 20 kV mostra grãos mais bem definidos.	89
FIG. 5.12 - Morfologia do cilindro ST. As imagens a) e b) foram utilizadas para visualização de poros e microporos em diferentes voltagens, c) e d) magnificação de 10k e 30k para visualizar microagulhas e precipitados.	90

FIG. 5.13 – Morfologia da amostra após tratamento térmico. Na figura a esquerda com voltagem de 20 kV observa-se precipitados, porém as microagulhas que aparecem sob menor voltagem utilizada na figura da direita não são observadas. ..	91
FIG. 5.14 – Morfologia das amostras após diferentes tratamentos térmicos para alívio das tensões.	92
FIG. 5.15 - Morfologia da amostra após tratamento térmicos a 500 °C. a) Grande quantidade de lamelas α e grãos β ao redor da fase α' acicular. b) Mesma região observada com aumento de 30000x com melhor identificação da fase α na forma de lamelas.	93
FIG. 5.16 - Mosaico da análise de EDS, mostrando 3 pontos coletados e sobreposição dos picos.....	94
FIG. 5.17 – Morfologia dos cilindros após tratamento térmico usados no cálculo de área da fase acicular.....	95
FIG. 5.18 – Gráficos comparativo da difração das amostras. a) Amostras na forma de cilindros. b) Amostras na forma disco. c) Comparação do padrão de difração entre as geometrias e tratamentos.....	97
FIG. 5.19 – Curvas do primeiro ciclo de aquecimento obtidas na análise DSC. A área hachurada em cada curva representa a entalpia da transformação de fase.....	99
FIG. 5.20 – Curvas obtidas na de análise DSC. A ausência de curvas formadas entre 700 e 800 °C, sugere a estabilidade do material e não houve transformação de fases.	100
FIG. 5.21 - Curvas obtidas na análise DSC. Sobreposição das curvas de aquecimento e resfriamento nos dois ciclos realizados.....	101
FIG. 5.22 - Variação das médias dos diferentes grupos de implantes.....	104
FIG. 5.23 - Variação da microdureza dos implantes ao longo do comprimento.	105
FIG. 5.24 - Variação das médias das microdurezas dos discos com o tratamento térmico.	107
FIG. 5.25 - Variação da microdureza dos discos ao longo do diâmetro antes e após o tratamento térmico.	108
FIG. 5.26 - Variação das médias dos valores obtidos na medida da microdureza dos diferentes grupos de cilindros antes a após tratamento térmico.	109
FIG. 5.27 - Variação dos valores obtidos na medida da microdureza dos cilindros ao longo do comprimento antes e após o tratamento térmico.	110
FIG. 5.28 - Média das amostras sem tratamento térmico.....	112

FIG. 5.29 - Média das microdurezas das amostras tratadas a 400 e 450 °C.....	114
FIG. 5.30 - Média da dureza HV das amostras tratadas a 500 °C.....	116
FIG. 5.31 – Limite de resistência de engenharia e verdadeiro das amostras submetidas as ensaio de compressão.	120
FIG. 5.32 - Módulo de elasticidade das amostras após tratamento térmico.	121
FIG. 5.33 - Superfície da fratura observado por MEV. A direita em um aumento de 5k é possível verificar a presença de micro cavidades.	124
FIG. 5.34 - Média dos ângulos de contato obtidos no ensaio de molhabilidade.	126
FIG. 5.35 - Morfologia da superfície de 3 áreas da amostra na forma de disco.....	129

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades mecânicas Ti6Al4V, J. SIENIAWSKI <i>et al.</i> , em 2013.....	67
Tabela 2 - Materiais utilizados, tipos de amostras e dimensões.....	70
Tabela 3 – Diâmetro (D) das partículas (μm), usadas na manufatura aditiva e das fracamente aderidas na superfície.	83
Tabela 4 – Número de grãos analisados e área da fase acicular nas amostras antes e depois do tratamento térmico.	95
Tabela 5 - Composição química dos discos (fluorescência de raios X).	98
Tabela 6 – Variação entre as microdurezas dos grupos. O valor do F calculado quando maior que F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.	102
Tabela 7 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos implantes em relação a média DMS.....	105
Tabela 8 - Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos discos em relação a média DMS.....	108
Tabela 9 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos cilindros em relação a média DMS.	110
Tabela 10 – Dados da análise da variância das médias dos grupos. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.	111
Tabela 11 - Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras sem tratamento térmico em relação a média DMS.	113
Tabela 12 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 400 °C em relação a média DMS.	115
Tabela 13 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 450 oC em relação a média DMS.	115
Tabela 14 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 500 oC em relação a média DMS.	117
Tabela 15 – Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros sem tratamento térmico.....	118
Tabela 16 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 400 °C.	118

Tabela 17 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 450 °C.	119
Tabela 18 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 500 °C.	119
Tabela 19 – Dados da análise da variância das médias do limite de resistência. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica uma diferença significativa entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.	121
Tabela 20 – Dados do teste de Tukey realizado no grupo submetido ao ensaio de compressão, para avaliar a influência dos tratamentos na resistência. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias do limite de resistência real maiores que a DMS.	122
Tabela 21 – Dados da análise da variância das médias do módulo de elasticidade. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica uma diferença significativa entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.	122
Tabela 22 - Teste de Tukey realizado no grupo submetido ao ensaio de compressão, para avaliar a influência dos tratamentos no módulo de elasticidade. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias maiores que a DMS.	123
Tabela 23 - Valores obtidos no ensaio de tração.	123
Tabela 24 – Dados da análise da variância das médias da molhabilidade por grupo. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.	125
Tabela 25 - Teste de Tukey realizado no grupo disco para molhabilidade. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias maiores que a DMS.	126
Tabela 26 - Resultados obtidos na análise de rugosidade.	127
Tabela 27 - Comparação das médias dos parâmetros de rugosidade do presente trabalho com a literatura.	127

Sumário

1	Introdução	21
2	Objetivos	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	24
3	Revisão de literatura.....	24
3.1	Categorias.....	38
3.1.1	<i>Sinterização no estado sólido</i>	38
3.1.2	<i>Ligação quimicamente induzida</i>	39
3.1.3	<i>Sinterização na fase líquida e fusão parcial</i>	39
3.1.4	<i>Fusão total</i>	40
3.2	Métodos de sinterização a laser	40
3.2.1	<i>Método DMLS</i>	40
3.2.2	<i>Método LENS</i>	41
3.2.3	<i>Método SLM</i>	41
3.2.4	<i>Método EBM</i>	41
3.2.5	<i>Método DED</i>	42
3.2.6	<i>Laser X Elétrons</i>	42
3.3	Composição química da superfície	43
3.4	Topografia da superfície.....	44
3.5	Molhabilidade da superfície.....	48
3.6	Microestrutura	52
3.7	Tratamento térmico após manufatura aditiva	58
3.8	- Propriedades Mecânicas.....	63
4	Materiais e Métodos	69
4.1	Materiais	69
4.2	Métodos Experimentais.....	70

4.2.1	<i>Caracterização da morfologia e microestrutura</i>	71
4.2.2	<i>Análise da composição química</i>	71
4.2.3	<i>Tratamento térmico sub-βtrans para alívio das tensões</i>	72
4.2.4	<i>Difração de raios X</i>	72
4.2.5	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	73
4.2.6	<i>Metalografia</i>	73
4.2.7	<i>Ensaio de tração</i>	73
4.2.8	<i>Ensaio de microdureza Vickers</i>	74
4.2.9	<i>Ensaio de compressão</i>	74
4.2.10	<i>Molhabilidade</i>	77
4.2.11	<i>Rugosidade</i>	79
4.3	<i>Análise estatística</i>	79
5	<i>Resultados e Discussão</i>	80
5.1	<i>Morfologia da superfície e microestrutura</i>	80
5.1.1	<i>Análise da superfície - Microscopia eletrônica de varredura</i>	80
5.1.2	<i>Microestrutura - Microscopia óptica</i>	86
5.1.3	<i>Microestrutura – Microscopia eletrônica de varredura</i>	89
5.2	<i>Análise realizada por difração de raios-X</i>	95
5.3	<i>Fluorescência</i>	97
5.4	<i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	98
5.5	<i>Microdureza Vickers</i>	101
5.5.1	<i>Microdureza dos grupos</i>	102
5.5.2	<i>Influência do tratamento térmico na microdureza</i>	111
5.6	<i>Ensaio de compressão</i>	117
5.7	<i>Ensaio de tração</i>	123
5.8	<i>Molhabilidade</i>	124
5.9	<i>Rugosidade</i>	127

6	Conclusões.....	129
7	Sugestões para trabalhos futuros	131
8	Referências	132

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

CAD	Computer-aided design
CNC	Comando numérico computadorizado
DED	Deposição de energia dirigida
DRX	Difração de raios X
DMLS	Direct Metal Laser Sintering
DMS	(Diferença mínima significativa)
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBM (FFE)	Electron-Beam Melting (Fusão por feixe de elétrons)
PBF (FCP)	Powder Bed Fusion (Fusão da camada de pó)
SLM (FSL)	Selective Laser Melting (Fusão seletiva a laser)
HMV	Microdureza Vickers
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia Óptica
OCP	(Potencial de Circuito Aberto)
SSS (SES)	Solid State Sintering (Sinterização no estado sólido)
LPS (SFL)	Liquid Phase Sintering (Sinterização em fase líquida)
SLS (SSL)	<i>Selective Laser Sintering</i> (Sinterização seletiva a laser)
ST	Sem tratamento térmico
TT	Tratamento térmico

ZF	Zona de fusão
ZAC	Zona afetada pelo calor

SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
°C/min	Graus Celsius por minuto
E	Energia
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
J	Joule
m	Metro
mm	Milímetro
MPa	Megapascal
μ	Micrômetro
μCT de raios X	Microtomografia de raios X

Resumo

No presente trabalho são apresentados resultados da caracterização de peças de titânio G23 produzidas por manufatura aditiva a laser e analisada a influência do tratamento térmico sub- β trans nas propriedades mecânicas e na microestrutura. Foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas de 400, 450 e 500 °C em discos, cilindros e implantes dentais rosqueáveis cônicos. As amostras foram submetidas a análise de fluorescência de raios X, calorimetria diferencial de varredura e difração de raios X. As alterações da microestrutura foram caracterizadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Foram realizados ensaios mecânicos de microdureza Vickers e de compressão. Paralelamente, foi analisada a influência do tratamento térmico e da imersão em solução de KCl na molhabilidade do material. Todos os resultados obtidos nos ensaios foram submetidos à análise estatística. Os resultados mostraram que as alterações mais relevantes na microestrutura foram encontradas nas peças tratadas a 500 °C. Todas as propriedades mecânicas foram alteradas com o tratamento térmico. Tanto a imersão em sal quanto os tratamentos térmicos, aumentaram a molhabilidade, não havendo diferença estatística significativa entre os tratamentos.

Abstract

This work shows the characterization of G23 titanium parts produced by laser additive manufacturing and evaluation of the heat treatment effect of sub- β trans on mechanical properties and microstructure. Heat treatments were performed at temperatures of 400, 450 and 500 °C on tapered discs, cylinders and dental implants. The samples were subjected to analysis of x-ray fluorescence, differential scanning calorimetry and x-ray diffraction. The microstructure alterations were studied with the aid of optical and scanning electron microscopy. Mechanical tests of Vickers micro hardness and compression were performed. In parallel, the influence of heat treatment and immersion in KCl solution on the wettability of the material was analyzed. All test results were subjected to statistical analysis to validate the results. The conclusions found determined that the most relevant changes in the microstructure were found in the pieces treated at 500 °C. All mechanical properties were altered in some way with heat treatment. Both the immersion in salt and the heat treatments analyzed were efficient in promoting the increase of wettability, but among them, none was more effective than the other.

1 INTRODUÇÃO

A implantação de endopróteses metálicas são procedimentos cirúrgicos frequentes, sendo as próteses de quadril e joelho responsáveis por mais de 120.000 intervenções cirúrgicas anuais. De maneira geral, as cirurgias ortopédicas são os principais procedimentos realizados que ocorrem em um décimo de todas as internações hospitalares. Em média, 248 substituições de quadril e 265 substituições de joelho anuais, foram registradas por unidade ortopédica. Para tornozelos, o número médio de substituições realizadas por unidade ortopédica foi 6, a média para cotovelos foi 5 e para ombros 20 (NATIONAL JOINT REGISTRY, 2018). À medida que as populações dos países desenvolvidos e em desenvolvimento envelhecem, concomitantemente ao aumento dos índices de obesidade, cresce a necessidade da utilização de implantes. É estimado que a demanda por implantes continue aumentando nas próximas décadas, com estimativas superiores a 27% no total de substituições de quadril na década de 2030 (M. LOWTHER *et al.*, 2019).

O risco de infecção iniciado na superfície do implante, a ausência da osseointegração e a incompatibilidade mecânica inerente da maioria das ligas metálicas, representam três dos principais problemas clínicos relacionados ao uso das ligas metálicas. Juntamente, com a consequente debilitação do paciente pelas complicações, a revisão cirúrgica do implante geralmente tem custos maiores que o procedimento primário e aumenta o risco de infecção ou complicações pós operatórias (E. ALP *et al.*, 2016).

As ligas metálicas de titânio para aplicações biomédicas, especialmente as ligas Ti6Al4V (ASTM F136), tem como características permitirem uma osseointegração da prótese com o hospedeiro, além de possuírem resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores em relação às outras ligas metálicas normalmente utilizadas, como as ligas de cobalto e aço inoxidável. Elas são utilizadas com sucesso na fabricação de implantes ortopédicos e odontológicos (C. H. YANG *et al.*, 2015). A tecnologia de processamento convencional usada para a fabricação dos implantes ortopédicos inclui a fundição e o forjamento, que consomem tempo e material, além

de não permitirem a fabricação de implantes personalizados com geometrias complexas, obrigando o cirurgião a adaptar o paciente à prótese e não o contrário.

A tecnologia do desenvolvimento de peças metálicas complexas produzidas por manufatura aditiva (MA) através da fusão a laser ou por feixe de elétrons ganhou impulso na última década, gerando expectativas nos diversos segmentos da indústria. Uma das vantagens do método está na confecção de peças a partir de um desenho gerado em computador e sem a necessidade da realização de usinagem ou fabricação de moldes para fundição (R. KONEČNÁ *et al.*, 2017).

Um grande volume de pesquisas é realizado para desenvolver todas as etapas da cadeia produtiva dos implantes confeccionados por manufatura aditiva. As pesquisas envolvem a seleção dos materiais utilizados pela técnica, melhoria da forma dos implantes e os processos adicionais após a manufatura aditiva, necessários para produzir um implante ou prótese adequada. Embora existam muitas etapas antes que essas inovações possam ser trazidas para a clínica diária, vários progressos em relação aos principais desafios clínicos foram obtidos. Entre os benefícios imediatos que podem ser obtidos destaca-se a maior flexibilidade permitida na obtenção de formas complexas com o uso da MA. São criadas oportunidades para novas estratégias de protocolos de projetos com foco voltado para a obtenção de uma melhor osseointegração, bem como a proteção contra a blindagem de tensões, fenômeno conhecido na literatura internacional como *stress shielding*. Além disso, são analisados o desenvolvimento para a utilização de diversos materiais na manufatura aditiva. Com a capacidade de alterar rapidamente a matéria prima, é possível a criação de implantes geometricamente complexos, estruturados com diferentes ligas metálicas. Os esforços para produzir as ligas com baixo módulo de elasticidade e alta resistência mecânica são descritos na literatura, juntamente com a produção de ligas bioativas ou absorvíveis (M. LOWTHER *et al.*, 2019).

No presente trabalho foram desenvolvidos implantes para aplicações na odontologia, caracterizando suas propriedades mecânicas e microestruturais, antes e após tratamento térmico sub- β trans.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é caracterizar a microestrutura e as propriedades mecânicas de amostras da liga de Ti ASTM G23 (F136) produzidas pela técnica de manufatura aditiva com sistema laser, antes e após o tratamento térmico. O trabalho foi complementado pelo desenvolvimento de uma metodologia para modificar a molhabilidade das amostras.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a morfologia da superfície com uso do MEV
- b) Caracterizar a microestrutura das amostras por microscopia óptica
- c) Analisar a composição química por fluorescência de raios X
- d) Caracterizar as fases cristalinas por difração de raios X
- e) Determinar as transformações de fase através da calorimetria diferencial de varredura
- f) Analisar a influência do tratamento térmico de recozimento nas propriedades mecânicas
- g) Caracterizar a resistência a compressão e a tração
- h) Determinar a microdureza Vickers
- i) Determinar a influência do tratamento térmico e imersão em KCl na molhabilidade
- j) Caracterizar a superfície dos discos através de interferometria óptica

3 REVISÃO DE LITERATURA

A fusão a seletiva a laser (FSL) e a fusão por feixes de elétrons (FFE) são exemplos de dois métodos de manufatura aditiva que utilizam um feixe de energia focalizado para gerar formas complexas feitas de materiais metálicos puros ou em forma de ligas em um único processo. O processo de fabricação começa com um arquivo de um modelo digitalizado criado a partir de um programa CAD. O arquivo é convertido para um formato amigável (geralmente uma extensão STL) que possa ser lido por diversos softwares, que dividirão a peça em diversas camadas ou fatias planas empilhadas horizontalmente. Depois uma fina camada de pó metálico é

espalhada na plataforma de trabalho. Em seguida, uma fonte de energia de alta potência, como laser ou feixe de elétrons, é usada para fundir as partículas de acordo com as regiões que formarão o sólido na primeira fatia da peça. Então, com base em um modelo de computador, as partículas são seletivamente fundidas por um feixe de laser ou elétrons de alta energia em SLM ou EBM, respectivamente. Depois da consolidação da primeira camada, a plataforma de trabalho é abaixada a uma altura predeterminada e a próxima camada do pó é espalhada e fundida. O processo é repetido continuamente até que a peça fabricada ganhe a forma desejada. Para evitar a influência de impurezas e oxidação, o processo é realizado sob uma atmosfera de argônio ou em vácuo (R. FADIDA *et al.*, 2019).

Uma das técnicas empregadas na MA é a sinterização seletiva a laser (SSL), a qual consiste na fusão de camadas sucessivas de pó do material com espessura variando de 20 a 150 μm . Nesta técnica, um feixe de laser focalizado é usado para sinterizar a área selecionada através de energia térmica. Cada camada é sinterizada com base na potência do laser e de acordo com o planejamento feito a partir do modelo CAD (J.P. KRUTH *et al.*, 1996).

O Comitê Técnico ASTM F42 que dirige as normas define a manufatura aditiva como o “processo de unir materiais para fazer objetos a partir de dados de modelos tridimensionais (3D), geralmente camada sobre camada, ao contrário de metodologias de fabricação subtrativas”.

Uma grande vantagem da sinterização a laser é a possibilidade da utilização de materiais diferentes na confecção de peças, com variação gradual da composição química para a obtenção de peças constituídas por diferentes materiais (R.M. MAHAMOOD *et al.*, 2017). Esse material recebe a denominação de “material funcionalmente planejado” e pode ser caracterizado pela variação gradual na composição e na estrutura, resultando em mudanças nas propriedades do material nas diferentes partes. Estes materiais podem ser projetados para funções e aplicações específicas (Y. OSHIDA MS, 2013).

Além da capacidade de fabricar produtos de forma mais rápida e mais econômica, outros benefícios da manufatura aditiva que podem ser citados,

destacam-se a redução do impacto ambiental e a diminuição na utilização intensiva de recursos (R. HUANG *et al.*, 2016), já que não entra água no processo de forjamento e após a fabricação de uma peça, os pós não consumidos podem ser peneirados e reutilizados.

O emprego da tecnologia de manufatura aditiva, para confecção de peças metálicas, possui extensas possibilidades de aplicações na área biomédica, incluindo os segmentos ortopédicos (M. MUNSCH, 2017), odontológicos (M. KOIKE, 2011) e cardiovasculares (Z. CUI *et al.*, 2016). Por exemplo, os implantes ortopédicos podem ser produzidos com a forma anatômica do defeito ósseo para garantir a estabilidade mecânica da prótese durante o período de cicatrização e promover uma melhor regeneração óssea (G. BRUNELLO *et al.*, 2016). Uma vez que a anatomia varia entre os pacientes, a tecnologia permite a criação de implantes customizados por impressão 3D. A tecnologia inclui a personalização de produtos para arcabouços, denominados scaffolds de tecido, *stents*, próteses dentárias e instrumentos cirúrgicos médicos.

Algumas próteses metálicas confeccionadas através da manufatura aditiva a laser já foram projetadas e testadas, incluindo os elementos para artroplastia total do joelho, o componente femoral da substituição total do quadril e implantes dentários. A desvantagem é que, muitas vezes, é necessário um pós-processamento caro (A. LEREBOUS *et al.*, 2019).

Os biomateriais devem apresentar biocompatibilidade aliada às propriedades biomecânicas, para garantir um desempenho longo e eficaz sem nenhuma fratura ou corrosão. Níveis excessivos de elementos químicos na corrente sanguínea ou nos tecidos adjacentes, podem levar a efeitos colaterais graves. O corpo humano pode tolerar um elemento tóxico em uma concentração abaixo do limiar de toxicidade, enquanto um elemento nutriente pode ter um efeito adverso em nível local ou sistêmico quando presente em uma concentração excessiva (Y. F. ZHENG *et al.*, 2014). Apesar de não existir consenso quanto ao uso da liga Ti6Al4V, como biomaterial, a mesma é muito usada na engenharia biomédica de materiais devido a propriedades como excelente biocompatibilidade, boa resistência a corrosão e a fratura (L. YAN *et al.*, 2016). Sabe-se, porém, que o Ti6Al4V possui baixa resistência

ao desgaste e ao cisalhamento, apesar de possuir um alto módulo de elasticidade (X. LI *et al.* 2009) precisando, portanto, de mais cuidados especiais na sua indicação. Além disso, o vanádio presente no Ti6Al4V exibe alta citotoxicidade, e o alumínio pode induzir demência senil (D.C. SMITH *et al.*, 1997). Conseqüentemente, esses íons liberados na corrente sanguínea por um eventual processo de corrosão, podem causar uma série de problemas de saúde, como efeitos alérgicos, citotóxicos e até distúrbios neurológicos. Como o implante, uma vez instalado, ficará presente no corpo durante muito tempo, problemas de saúde, como mal de Alzheimer, osteomalácia e neuropatia periférica também constituem outros riscos que precisam ser considerados, no momento da seleção do material (A. VANCE *et al.*, 2018). Para minimizar estes problemas os implantes fabricados com as ligas de Ti são submetidos ao tratamento da superfície para criar uma camada de óxido de Ti para passivar a liga.

As impurezas intersticiais no Ti e em suas ligas tem forte influência nas suas propriedades mecânicas e são estudadas por décadas. É bem conhecido que elementos como C, N e O melhoram a resistência mecânica do Ti, mas reduzem sua ductilidade. A adição de pequenas quantidades de oxigênio melhora as propriedades mecânicas do Ti devido ao endurecimento por solução (P. KWASNIAK *et al.*, 2014). Existem duas espécies de ligas Ti6Al4V em termos de conteúdo de oxigênio, ou seja, Grau 5 (% de O em peso < 0,20%) e Grau 23 (% de O em peso < 0,13%), que são tipicamente chamadas de Ti6Al4V e Ti6Al4V ELI, respectivamente. Nas aplicações de engenharia o Ti e suas ligas são classificados na norma ASTM B348. Quando se fala em Ti6Al4V para biomateriais, a referência sempre será o Ti Grau 23 normatizado pela ASTM F136.

Apesar da isotropia dos materiais ser favorável em muitas propriedades e aplicações, o comportamento e os estados de tensão encontrados nos ossos submetidos a carga são complexos e anisotrópicos. O osso cortical da tíbia, por exemplo, é um material anisotrópico e exibe módulos de elasticidade de 20,9 e 11 GPa na direção paralela e perpendicular ao longo eixo, respectivamente (M. LOWTHER *et al.*, 2019). Para produzir próteses com características próximas as do osso, cresce o interesse nas estruturas heterogêneas e com propriedades

mecânicas anisotrópicas. O procedimento comum consiste em modificações a arquitetura macroscópica, emprego de geometrias na forma de grades ou colmeias, bem como alterações microestruturais que promovem as propriedades desejadas (T. NAKANO *et al.*, 2019).

Atualmente, a maioria das endopróteses esqueléticas são produzidas a partir de ligas à base de titânio (Ti) ou cromo-cobalto (CrCo), que atendem aos critérios de durabilidade, resistência mecânica, resistência à corrosão e baixa resposta imune (C. H. YANG *et al.*, 2015). No entanto, estas ligas possuem alta rigidez em comparação ao osso. A incompatibilidade entre as propriedades mecânicas do osso e dos materiais metálicos utilizados em implantes ortopédicos e dentais, geralmente causam um fenômeno conhecido como 'blindagem de tensão' (*stress shielding*) no tecido ósseo, quando as próteses são submetidas a carga. As regiões do osso em contato com a prótese são expostas a tensões compressivas ou trativas devido ao maior módulo de elasticidade do implante (G. H. VAN LENTHE *et al.*, 1997). Isto pode levar a redução da densidade óssea, conforme formalizado pela lei de Wolff, onde o osso sofre uma remodelação, causando um afrouxamento dos implantes, resultando em necessidade de revisão cirúrgica, que normalmente leva a perda. Para esses implantes que tem necessidade de suportar carga, maximizar a osseointegração para minimizar o risco de afrouxamento é um grande desafio (V. GORIANOV *et al.*, 2014), uma vez que dois anos após a instalação, cerca de 20% das revisões ortopédicas estarão associadas a mobilidade da prótese implantada.

Tendo como referência as técnicas de fabricação convencionais, as peças metálicas produzidas por manufatura aditiva a laser, constituem uma nova abordagem no processamento de materiais para criação rápida de protótipos ou produção em escala industrial. Esta técnica emprega a produção das peças camada por camada com liberdade sem precedentes na construção de estruturas complexas, com precisão e controle que não seriam possíveis através de rotas convencionais de fabricação. Um excelente exemplo na área biomédica é a fabricação de arcabouços para regeneração óssea, os quais proporcionam um apoio tecidual. Os arcabouços ou andaimes (*scaffolds*) possuem uma arquitetura porosa e permeável às células mesenquimais, osteoblastos e osteoclastos. A imitação de

uma estrutura de rede porosa interconectada por métodos convencionais de fabricação é extremamente difícil. Esses tipos de implantes reticulados são usados principalmente em aplicações ortopédicas para corrigir fraturas ou cavidades. Estudos demonstraram que uma malha de Ti6Al4V proporciona menor *stress shielding* em comparação com amostras sólidas com as mesmas dimensões. Com a utilização de imagem radiográfica a partir de microtomografia (μ CT de raios-X) associado a um sistema CAD, é possível a criação de arquivos do projeto desejado que podem ser processados de forma confiável (W. S. W. HARUN *et al.*, 2018).

Obter estruturas leves com propriedades mecânicas anisotrópicas próximas às propriedades dos ossos é outro objetivo importante para aumentar a adoção da manufatura aditiva por SLM nas aplicações biomédicas. Outras aplicações seriam na fabricação de implantes personalizados, onde resistência mecânica, confiabilidade e baixo peso são as questões relevantes. A técnica permite fabricar endopróteses com propriedades mecânicas semelhantes ao osso. O Ti6Al4V é um dos principais biomateriais utilizados para a confecção de implantes, mas suas propriedades ainda não são compatíveis ao osso humano: a liga Ti6Al4V tem uma densidade de 4,43 g / cm³, duas vezes maior que o osso cortical (1,99 g / cm³). A resistência a tração e compressão, bem como o módulo de elasticidade da liga Ti6Al4V, são 5 a 7 vezes maiores que as do tecido. Ao produzir uma estrutura em forma de treliças ou de arcabouços (scaffolds) metálicos por SLM, as propriedades mecânicas da estrutura metálica podem ser aproximadas às propriedades dos ossos (X. P. TAN *et al.*, 2017).

Para a regeneração de defeitos ósseos extensos ser considerada bem-sucedida, vai depender da forma e geometria do arcabouço. Os osteoblastos devem aderir fortemente às nanoestruturas e as microestruturas dos arcabouços. Quanto maior área de superfície, melhores propriedades osseointegrativa e confiabilidade mecânica, são obtidas (X. LIU *et al.*, 2017). A personalização e a facilidade para repetição ou pequenas variações dos projetos, bem como o controle preciso da arquitetura dos andaimes, tornam a manufatura aditiva uma técnica promissora para a fabricação e produção de andaimes de substituição óssea superiores às técnicas convencionais. No entanto, ainda há necessidade de análises adicionais dos

projetos da estrutura de treliça para validar sua resistência à compressão quando produzidos por manufatura aditiva, porque seu desempenho mecânico depende da estratégia de manufatura e dos parâmetros do processo (A. DU PLESSIS *et al.*, 2018). As estruturas em forma de andaime ou treliças estão incluídas na categoria de sólidos celulares.

Sólidos celulares são componentes nos quais uma parte é sólida e a outra é vazia. A parte sólida consiste em uma rede interconectada que forma a estrutura. São caracterizados por uma célula unitária típica onde seus elementos constituintes são todos simétricos. A célula unitária em escalas de milímetros ou micrômetros permite que os sólidos celulares sejam entendidos tanto como estruturas quanto como materiais. Portanto, as propriedades macroscópicas dos sólidos celulares, como o módulo de elasticidade e a resistência à compressão, são governadas por propriedades do material e da estrutura. Estes projetos também podem variar no tamanho do poro, espessura da treliça, forma e orientação das células unitárias, a fim de imitar as propriedades macroscópicas da estrutura óssea humana real (X. P. TAN *et al.*, 2017).

Devido à fragilidade inerente as estruturas dos sólidos celulares, suas propriedades mecânicas são avaliadas principalmente por meios compressivos. M. F. ASHBY em 2005 analisou a relação entre as propriedades mecânicas dos sólidos celulares e sua densidade relativa, ρ_r :

$$\rho_r = \rho_c / \rho_s \quad \text{Equação 1}$$

onde ρ_c e ρ_s são as densidades da estrutura celular e o do material sólido. O módulo elástico das estruturas celulares será definido por:

$$E_c / E_s = C_1 \cdot \rho_r^2 \quad \text{Equação 2}$$

onde E_c e E_s são os módulos de elasticidade da estrutura celular e do material sólido e C_1 uma constante com valor aproximado de 1. Essa análise também pode ser estendida à resistência à falha:

$$\sigma_c / \sigma_s = C_2 \cdot \rho_r^{\frac{3}{2}} \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma_c/\sigma_s = C_2 \cdot \rho_r^{\frac{3}{2}} \cdot \left(1 + \rho_r^{\frac{1}{2}}\right)$$

Equação 4

onde σ_c e σ_s são as tensões de escoamento da estrutura celular e do material sólido, C_2 uma constante com valor aproximado de 0,3 e ρ corresponde a densidade. A equação 4 corresponde a correção para estruturas celulares com a densidade relativa $> 0,3$. A flambagem que ocorre em um sólido celular depende principalmente de sua razão de proporcionalidade (t / L), que está diretamente ligada ao ρ_r . A resistência a flambagem (σ_{cf}) pode ser definida como:

$$\sigma_{cf}/E_s = C_3 \cdot \rho_r^2$$

Equação 5

onde C_3 é uma constante que depende dos detalhes da conectividade do suporte.

Os implantes em forma de arcabouços são usados principalmente em aplicações ortopédicas para corrigir cavidades. Foi demonstrado que a malha Ti-6Al-4V proporcionou menos *stress shielding* do que as amostras sólidas com as mesmas dimensões (X. P. TAN *et al.*, 2017).

Algumas características das peças metálicas produzidas por MA estão resumidas na FIG. 3.1.

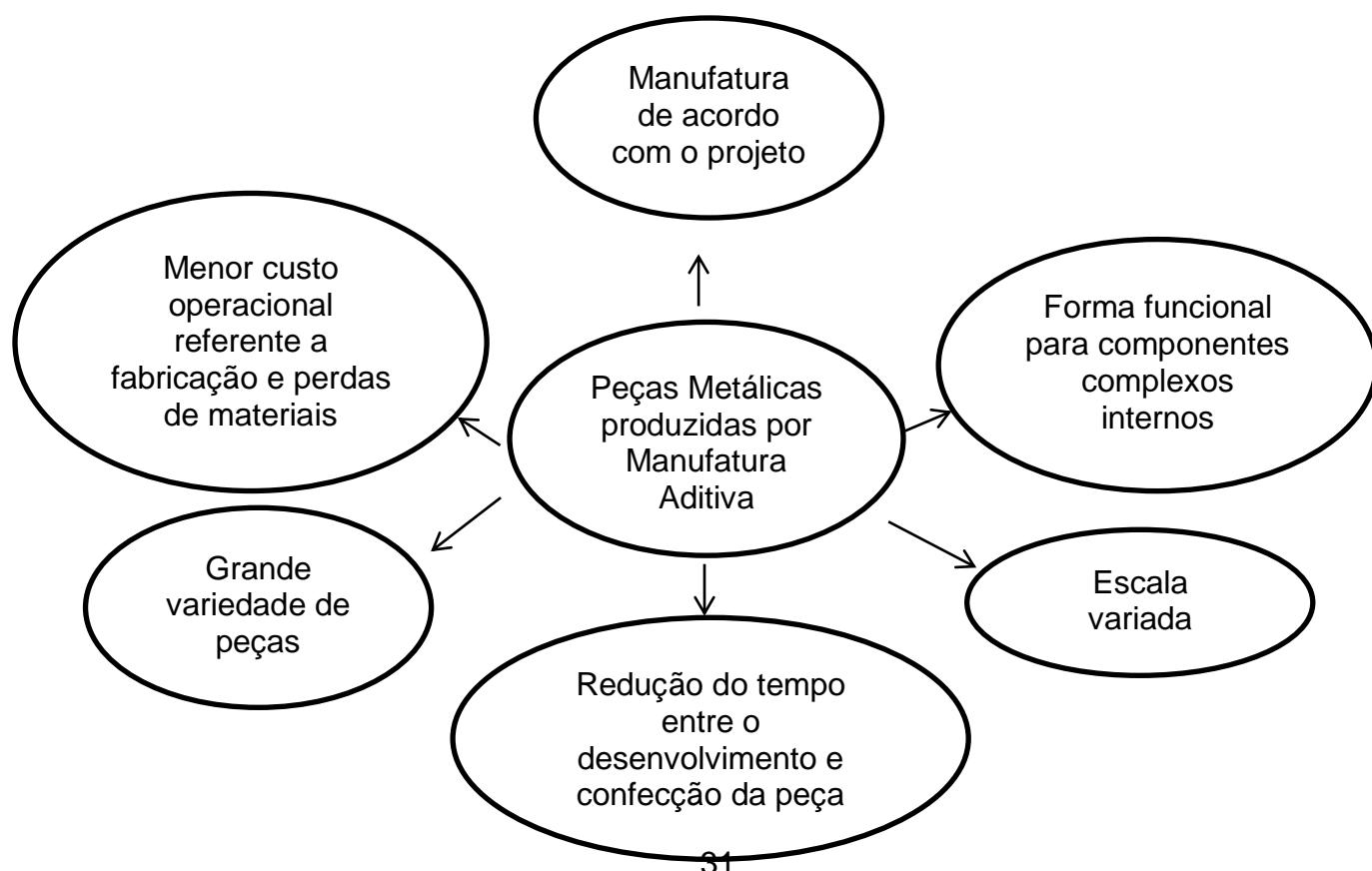


FIG. 3.1 - Possibilidades de aplicações da MA

Uma característica negativa do processo da manufatura aditiva, independente da técnica utilizada, é a sinterização parcial que ocorre nas bordas da peça (FIG. 3.2). As partículas parcialmente fundidas que aderem à superfície afetam a topografia, a morfologia, a rugosidade e a molhabilidade da superfície do implante (A. SARKER *et al.*, 2018). Além disso, as partículas fracamente aderidas podem prejudicar as propriedades mecânicas desejadas e levar à inflamação dos tecidos circundantes (E. SALLICA-LEVA *et al.*, 2013). Outro problema relacionado a estas partículas é que se torna muito difícil removê-las adequadamente dos implantes. Outro efeito deletério das partículas é a indução de falhas na osseointegração associada principalmente a infecções por patógenos como *Staphylococcus aureus*; essas bactérias são capazes de formar biofilmes constituídos de polissacarídeos nas superfícies de implantes tornando o controle, com antibióticos convencionais, extremamente difícil (I. A. J. VAN HENGEL *et al.*, 2017).

Foi demonstrado que a modificação topográfica da superfície através da utilização de agentes químicos ou então pela inclusão e/ou adição de elementos químicos, podem inibir a formação de biofilme. Alterar apenas a topografia da superfície para controlar a formação de biofilme sem a necessidade de um processo aditivo ou abrindo mão de um agente químico adicional está recebendo crescente interesse. Mecanismos de manipulação da topografia da superfície são realizados através da modificação da superfície em escala micro e nano (A. SARKER *et al.*, 2019).

Com o aprimoramento do processo da manufatura aditiva, WYSOCKI *et al.* em 2017, obtiveram peças confeccionadas em liga de titânio com melhores propriedades mecânicas quando comparadas a diversas ligas de titânio obtidas convencionalmente, para uso na área biomédica. No entanto, a qualidade superficial, das peças produzidas por MA com ligas de titânio, ainda precisa ser melhorada. Quando são necessários componentes e estruturas de alta qualidade e

alta precisão, E. BRINKSMEIER *et al.* em 2010, citam que o processo de usinagem subsequente é necessário para melhorar o acabamento de algumas regiões.

Por outro lado, a micro topografia altamente porosa do implante confeccionado a partir do método SLM também aumenta muito a área de superfície disponível para melhor adsorção de biomoléculas a partir de fluidos biológicos. Este processo pode aumentar a formação de coágulo sanguíneo e fixação de fibrina na superfície do implante, ambos os quais são essenciais para o processo de cicatrização óssea inicial (J. LIU *et al.*, 2015). Neste trabalho os autores demonstraram a formação óssea em cães *beagle* por dois mecanismos de crescimento, osteogênese de contato e osteogênese à distância, em implantes de titânio preparados pelo método SLM, após duas semanas de cicatrização por investigação através de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução.

Em 2019, A. SARKER *et al.* demonstraram que a modificação de apenas um parâmetro na fabricação de um implante através da técnica de manufatura aditiva pelo método SLM, pode reduzir consideravelmente o número de partículas parcialmente fundidas ou fracamente aderidas na superfície da peça. Nesse trabalho foram testados ângulos de incidência do feixe com valores de 10°, 45° e 90° e verificou-se que quanto maior o ângulo, menor foi a fusão parcial das partículas na superfície, além de manter a os elementos químicos desejáveis na superfície e a preservação da resistência mecânica, sem afetar a viabilidade e fixação das células osteoblásticas. Uma análise mais aprofundada revelou ainda, que o ângulo de inclinação do feixe permitia um controle significativo sobre a topografia da superfície, área de contato, rugosidade, molhabilidade e energia da superfície. Essas modificações permitiram um relevante controle sobre o nível de formação de biofilme de *Staphylococcus aureus*.

E. BRINKSMEIER *et al.* em 2010, sugeriram que a fabricação por manufatura aditiva a laser possui limitações, e a possibilidade de uso dos componentes criados estão atreladas ao comportamento mecânico da liga, que por sua vez é dependente do tratamento térmico empregado. A precisão de fabricação varia entre 0,04 e 0,08 mm, dependendo da geometria e posição determinada para a produção da peça. Em função da aplicação a que a peça se destina, poderá haver a necessidade de uma

etapa de pós-processamento incluindo usinagem e tratamento térmico, visando assegurar precisão da forma, dimensão, qualidade superficial e adequação das propriedades mecânicas.

A integração da MA e do processo de usinagem CNC apresenta uma possível solução para a obtenção de peças com melhor acabamento. Alguns fabricantes já desenvolveram equipamentos híbridos, onde de forma automatizada e subsequente, é possível após a manufatura da peça, efetuar sua usinagem como por exemplo o LUMEX Avance-25 desenvolvido pela Matsuura, o LASERTEC 4300 3D desenvolvido pela DMG e o INTEGREGEX i-400 AM desenvolvido pela Mazak. Com essa integração, a usinagem é realizada após a MA ou então, ambas são executadas alternadamente (W. MING *et al.*, 2019).

As técnicas de manufatura aditiva por feixe de elétrons (EBM) e fusão seletiva a laser (SLM) utilizam tecnologia de fusão seletiva de camadas de pó. Enquanto a primeira utiliza um feixe de elétrons, a segunda utiliza um feixe de laser (W. P. SYAM *et al.*, 2012). Uma das principais vantagens do EBM sobre SLM é que a câmara de construção é fechada com alto nível de vácuo. O vácuo protege materiais mais susceptíveis a oxidação, como o Ti6Al4V. Na técnica de SLM, o processo é realizado sob uma atmosfera de gás inerte, para prevenir a oxidação, no entanto pode não ser tão eficaz. Além disso, na EBM o vácuo possibilita o trabalho na câmara de construção em temperaturas mais elevadas, minimizando desta forma as tensões residuais que podem surgir devido às grandes diferenças de temperaturas entre as camadas superiores, inferiores e bordas da fusão. Finalmente na EBM o feixe é controlado por lentes eletromagnéticas, que permitem um menor tempo de varredura em comparação com o sistema de espelho mecânico que controla o feixe de laser. Assim, os tempos de manufatura podem ser menores utilizando a técnica de EBM ($80 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) para a mesma espessura de cada camada fundida em comparação com a SLM que atinge taxas de $20\text{--}40 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ (R. RAMAKRISHNAIAH *et al.*, 2017, X.Z. ZHANG *et al.*, 2018). Por outro lado, a manufatura por EBM em virtude das dimensões da câmara de processamento, só permite a fabricação de peças de tamanhos reduzidos.

Com base no mecanismo de ligação que ocorre entre as partículas, as tecnologias de sinterização seletiva a laser (SLM) podem ser divididas em quatro categorias: sinterização no estado sólido, ligação quimicamente induzida, sinterização na fase líquida com fusão parcial e fusão total.

Implantes dentários e corpos de prova cilíndricos de Ti6Al4V, apresentando uma estrutura reticular diagonal na superfície, com diferentes tamanhos de células (600, 900 e 1200 μm), foram fabricados por manufatura aditiva através do método SLM. Posteriormente, foram implantados e mantidos por dois meses no interior das tíbias de uma ovelha. Nenhuma das amostras recebeu tratamento térmico e polimento, apenas decapagem ácida para remover as partículas fracamente aderidas. Foi verificada a formação de tecido ósseo penetrando no interior da estrutura reticular. Os implantes com estrutura reticular com dimensões de 900 μm , apresentaram os melhores resultados, com uma penetração óssea de 84% (A. F. OBATON *et al.*, 2017).

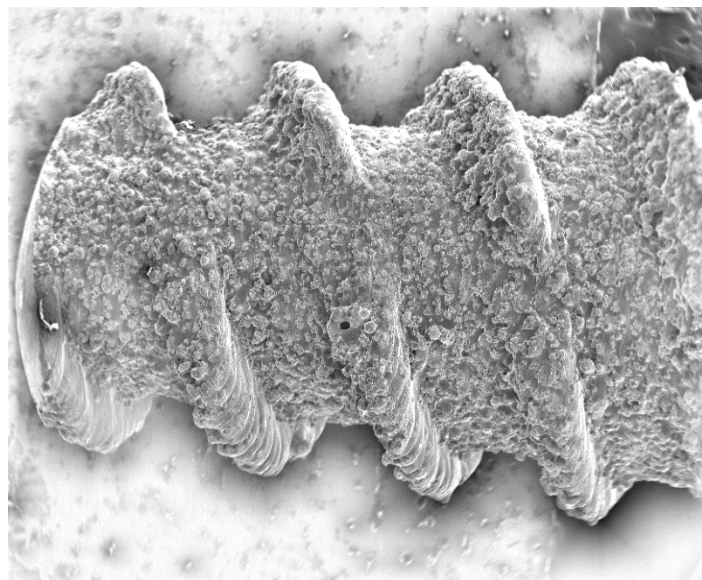


FIG. 3.2 - Exemplo de uma peça obtida por SLM. Pode-se observar as partículas parcialmente aderidas na superfície. Aumento de 50x.

Apesar das vantagens de customização, tanto as peças de Ti6Al4V produzidas por SLM como EBM contêm defeitos causados pela rugosidade superficial, porosidade e tensões residuais que diminuem significativamente a vida útil por fadiga de alto ciclo. Para minimizar a porosidade e as tensões residuais, os tratamentos térmicos de pós-processamento, como prensagem isostática a quente e alívio de tensões, são frequentemente propostos (B. VAYSSETTE *et al.*, 2018). O tratamento térmico também é uma maneira econômica de transformar camadas superficiais de óxido de titânio amorfas na estrutura cristalina do rutilo (TiO₂), podendo assim aumentar a biocompatibilidade e a resistência à corrosão dos implantes (S.A. BELLO *et al.*, 2010).

Durante a SLM, quando a superfície superior do leito de pó é atingida pelo raio laser, o tempo de interação entre o feixe e o pó é tão curto que a rápida transição de fase envolve um processo metalúrgico físico e químico complexo sem equilíbrio. Existem vários modos de transferência de calor, em virtude da matéria prima utilizada possuir uma distribuição de massa descontínua. As partículas de pó presentes na camada de pó se dispersam e refletem o feixe de laser incidente durante o SLM. As partículas de pó aquecidas também transferem calor através da radiação por contato partícula-partícula. Como resultado, a energia incidente do laser é absorvida por um volume relativo na camada de pó, caracterizada por uma escala de comprimento que pode ser chamada de profundidade de absorção ou profundidade de penetração óptica (A. K. MISHRA *et al.*, 2019).

No processo SLM, os materiais processados sofrem taxa de resfriamento muito alta, da ordem de 10⁶ K/s (THIJS *et al.*, 2010). Devido a essa taxa de resfriamento tão alta encontrada no método SLM, a fase β é completamente transformada na fase α' martensítica acicular em vez de α , determinando a baixa ductilidade da liga. De acordo com os requisitos para materiais de implantes especificados na ISO 20160, é necessário ter uma microestrutura equiaxial homogênea para proporcionar integridade do material e boas propriedades mecânicas.

Devido à natureza da fabricação de peças por manufatura aditiva baseada em laser, as peças fabricadas também possuem uma alta propensão a formação de

defeitos micro estruturais, como vazios e poros, o que resulta em menor densidade relativa do material, bem como redução significativa da resistência mecânica (H. GONG *et al.*, 2014). Para essas peças manufaturadas, a maximização da densidade resultará em melhores propriedades mecânicas. Assim, uma metodologia baseada em dados usando o teorema de Bayes foi desenvolvida para aperfeiçoar uma única característica estrutural - como a densidade relativa da peça - chamada Otimização de Processo Acelerada, que resultou em uma densidade relativa média de 99,2% para componentes construídos através do método SLM (A. M. ABOUTALEB *et al.*, 2016). A forma e distribuição dos poros (FIG. 3.3) é outro fator significativo que alteram o comportamento e induzem diferentes propriedades mecânicas encontradas em diferentes trabalhos descritos pela literatura (A. YADOLLAHI *et al.*, 2017). Por exemplo, diferentes partes com a mesma densidade relativa podem ter diferentes distribuições de poros. Até onde for razoavelmente possível, o primeiro recurso deve ser a prevenção da formação de defeitos, seguida pela melhoria do tratamento pós-processamento e termomecânico.

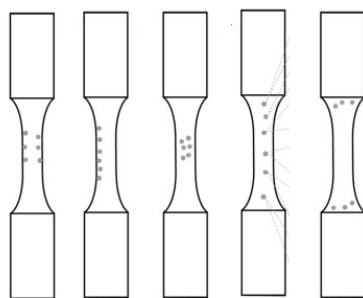


FIG. 3.3 - Esquema indicando as várias distribuições possíveis de vazios das amostras com densidades semelhantes, o que pode resultar em diferentes propriedades de tração.

Os recentes avanços nos sistemas baseados na tecnologia SLM, indicam que as propriedades mecânicas como a resistência a tração das peças produzidas por MA, são geralmente semelhantes às dos materiais forjados (N. SHAMSAEI *et al.*, 2015). No entanto, na maioria dos casos, o alongamento até a falha das peças fabricadas pelo processo SLM é menor do que para os materiais forjados. A

presença de microporosidades associada às inclusões de óxido nas peças são as principais causas desse fenômeno (A. M. ABOUTALEB *et al.*, 2019). A orientação da construção é outro fator importante que afeta as propriedades de resistência a tração da peça. Na maioria dos casos, a construção das peças paralelas à direção de carregamento, em amostras submetidas a ensaios de tração, resulta em menor resistência quando comparados com corpos de prova construídos perpendicularmente (N. SHAMSAEI *et al.*, 2015). A nucleação e propagação de trincas por fadiga em componentes fabricados pelo sistema SLM, são influenciados pelo tamanho e pela localização dos microporos e vazios inerentes a técnica e são os principais defeitos que influenciam a resistência à fadiga de alto ciclo. Como esperado, a presença de poros na superfície das amostras foi mais deletéria para esse tipo de comportamento como mostrado por Y. C. WANG *et al.* em 2013. O primeiro recurso deve ser a prevenção da formação de defeitos, seguida pela melhoria do tratamento pós-processamento e termomecânico. Comparações de peças produzidas com Ti6Al4V feitas usando diferentes máquinas e parâmetros de processamento mostraram que a variabilidade de máquina para máquina é um fator significativo na determinação da vida útil da fadiga (R. MOLAEI *et al.*, 2018).

A formação de defeitos indica uma falta de controle do processo. Avanços complementares em relação aos métodos de monitoramento de processo e inspeção metrológica no local podem se traduzir em melhor reprodutibilidade e estabilidade do processo (S. K. EVERTON *et al.*, 2016).

3.1 CATEGORIAS

3.1.1 SINTERIZAÇÃO NO ESTADO SÓLIDO

A sinterização no estado sólido (SES) é um processo de indução térmica que ocorre na faixa entre 50% e 100% da temperatura de fusão do material. O principal mecanismo que ocorre nesta sinterização é a redução da energia livre quando as partículas crescem, promovendo a difusão de vacâncias e átomos. No processo ocorre a formação de um pescoço entre as partículas de pó adjacentes, onde na

região plana está presente uma grande concentração de átomos, enquanto no pescoço existe o predomínio das vacâncias. Esta diferença de gradiente promove um fluxo de átomos em direção ao pescoço resultando na consolidação do material (B. VAN DER SCHUEREN, 1996).

Este tipo de sinterização tem como vantagem a grande variedade de materiais que podem ser processados. Desde que a temperatura seja mantida alta o suficiente para fornecer a energia cinética necessária para a movimentação das vacâncias através dos contornos dos grãos, todos os materiais na forma de pó são passíveis de se consolidar via difusão. No entanto, é um processo lento, necessitando de um pré-aquecimento do pó para aumentar a taxa de difusão dos átomos para obter uma velocidade de varredura a laser aceitável (B. VAN DER SCHUEREN, 1996).

3.1.2 LIGAÇÃO QUIMICAMENTE INDUZIDA

Este processo é utilizado para sinterização de materiais cerâmicos como SiC, Al₂O₃, ZrO₂, com um tempo de interação laser/material muito curto. Ao aquecer a uma temperatura muito alta, ocorre a fusão parcial do material com subsequente formação de óxido ou outro elemento da atmosfera utilizada, que agirá como aglutinante entre as partículas. No caso do SiC, o material resultante será uma combinação de SiC com SiO₂, sendo necessário uma posterior infiltração de Si para aumentar a densidade do material. Em uma atmosfera de N₂, a alumina terá como aglutinante o AlN (F. KLOCKE E H. WIRTZ, 1997 E R. KONEČNÁ *et al.*, 2017).

3.1.3 SINTERIZAÇÃO NA FASE LÍQUIDA E FUSÃO PARCIAL

Essas duas categorias foram agrupadas em uma mesma categoria por possuírem algumas semelhanças. Para ocorrer a sinterização na fase líquida (SFL) há necessidade de uma fase estrutural e outra aglutinante. A fase aglutinante pode ser constituída por partículas do material estrutural, porém com tamanhos menores ou ainda partículas de materiais diferentes. Nesta técnica, a relação superfície e o volume dos grãos, associado ao seu ponto de fusão relativamente baixo, irá favorecer a fusão preferencial do material aglutinante (R. KONEČNÁ *et al.*, 2017).

Na fusão parcial o calor fornecido não é suficiente para que o núcleo da partícula alcance a temperatura de fusão, de modo que uma fase líquida se forma apenas na superfície externa da partícula. O líquido flui e molha as partículas sólidas, resultando em uma rápida densificação por rearranjo das partículas (H.J. NIU, I.T.H. CHANG, 1998 E B. XIAO, Y. ZHANG, 2007). O método DMLS (direct metal laser sintering) está incluído nessa classificação. Sabendo que a fusão da maioria das ligas ocorre em uma faixa de temperaturas, em vez de em um único ponto de fusão, haverá uma zona com menor temperatura contendo pó parcialmente fundido entre a região sólida e a região completamente fundida. Na camada externa são identificadas duas sub-regiões. Na sub-região mais externa é possível encontrar partículas fracamente aderidas e defeitos na forma de poros. Abaixo desta sub-região, o material está solidificado, possuindo uma maior densidade devido ao menor tamanho dos poros (B. XIAO, Y. ZHANG, 2007).

3.1.4 FUSÃO TOTAL

A fusão da camada de pó (FCP) é realizada através de um feixe de alta energia que tem como objetivo fundir seletivamente ou sinterizar um leito de pó metálico. Dependendo do tipo de fonte de energia utilizada, a fusão da camada de pó (FCP) pode ser classificada em duas técnicas principais: fusão seletiva a laser (FSL) com laser de alta intensidade e fusão de feixe de elétrons (EBM). Ambos os processos precisam de uma plataforma para segurar o pó (T. M. MOWER, M.J. LONG, 2016).

3.2 MÉTODOS DE SINTERIZAÇÃO A LASER

3.2.1 MÉTODO DMLS

Os componentes são formados através de fusão proporcionada por um feixe de laser concentrado que construirá a peça de camada em camada a partir de um leito de pó. O pó é rapidamente fundido e solidificado quando o feixe de laser é movido para uma área vizinha (K. ANTONY, N. ARIVAZHAGAN, 2015).

3.2.2 MÉTODO LENS

Neste sistema, o pó do metal é injetado diretamente em um poço de fusão criado por um feixe de laser Nd-YAG de onda contínua focalizada e de alta potência. A câmara de processo é preenchida com argônio para manter os níveis de oxigênio e umidade com menos de 10 partes por milhão (ppm) para evitar a oxidação dos metais derretidos. Os pós metálicos são liberados pelos alimentadores através de bocais na cabeça dos depósitos usando o próprio argônio como gás de arrasto. Vários alimentadores de pó podem fornecer diversos materiais durante uma construção, permitindo a fabricação de estruturas bimetálicas e multimateriais (B. ONUIKE *et al.*, 2018).

3.2.3 MÉTODO SLM

Tem como objetivo criar estruturas com menor porosidade para obter propriedades mecânicas comparadas as dos materiais de fabricação convencional. Todos os metais podem ser submetidos a este método. No entanto, existem diferenças na facilidade de processamento, como por exemplo a absorção do calor gerado pelo laser, tensão superficial e viscosidade do metal liquefeito em função do material utilizado na forma de pó. Neste método cada material necessita de uma rota de processo determinada experimentalmente. Portanto, a gama de metais comercialmente disponíveis usados na SLM, ainda é limitada hoje em dia (R. KONEČNÁ *et al.*, 2017).

3.2.4 MÉTODO EBM

É realizado a partir de um feixe de elétrons de alta potência para fundir seletivamente cada camada de pó. A condição de vácuo é necessária para o processo EBM, enquanto na FSL é utilizado um gás, normalmente o Argônio, para evitar a oxidação do metal (T. M. MOWER, M.J. LONG, 2016). Este método é um dos processos que apresenta maior crescimento para realização da manufatura aditiva por permitir a construção de peças com geometrias complexas, feitas

predominantemente de ligas de Ti (M. JAMSHIDINIA, F. KONG, AND R. KOVACEVIC, 2013).

3.2.5 MÉTODO DED

Durante um processo DED, o feixe de laser cria uma poça de fusão, na qual o material em pó é fornecido via gás argônio e injetado localmente para fundir e solidificar em uma camada. Após a construção dessa camada, o laser e o alimentador de pó são elevados na direção Z com uma altura pré-definida e começam a construir a próxima camada. Esse processo é normalmente conduzido em um ambiente inerte devido ao preenchimento da câmara com o gás argônio, onde o nível de oxigênio pode ser controlado abaixo de 5–10 ppm. Após a deposição, os pó não fundidos podem ser reutilizados. A adesão de partículas parcialmente fundidas é menor para o processo DED em comparação com os métodos SLM e EBM, deixando a superfície mais bem-acabada. Possui um alto grau de liberdade no design da composição, pois pode simultaneamente alimentar diferentes tipos de pó através de múltiplos alimentadores, dessa forma é aplicável à construção de materiais compósitos ou materiais multicamadas. Além disso, o processo DED pode ser utilizado para melhorar e reparar componentes metálicos de alto valor, pois é capaz de adicionar materiais em áreas desgastadas ou danificadas, com o mínimo de desperdício. Essa capacidade permite a recuperação de componentes com paredes finas, como porões de turbinas a gás e pás de turbinas. As peças reparadas geralmente têm propriedades mecânicas equivalentes ou até melhores do que as partes iniciais (S. LIU *et al.*, 2019).

3.2.6 LASER X ELÉTRONS

Ao compararmos as tecnologias que utilizam feixe de laser e elétrons observa-se que as interações do feixe de elétrons com o pó são consideravelmente diferentes das interações do laser. Em primeiro lugar, a câmara de construção no método EBM é mantida a uma temperatura elevada (aprox. 700 °C) e em um ambiente de vácuo. O feixe de elétrons de alta intensidade primeiro pré-aquece o pó a uma velocidade de varredura muito alta, com grande ponto focal e baixa corrente

de feixe. Este pré-aquecimento do pó pode ajudar a diminuir o teor de umidade e reduzir a possibilidade de captação de oxigênio. Além disso, o pré-aquecimento reduz o acúmulo de tensão residual e diminui o gradiente de temperatura entre as camadas sucessivas durante o processamento. Outra diferença está na profundidade de penetração do feixe de elétrons no material irradiado que é substancialmente maior do que a de um feixe de laser. O feixe de elétrons ao atingir a camada de pó, terá sua energia cinética convertida em energia térmica, promovendo a fusão do pó. O estágio de pré-aquecimento é seguido por um estágio de fusão em que o feixe de elétrons varre o pó com menor velocidade de varredura, tamanho de ponto focal reduzido e maior corrente de feixe. Após a construção da peça o resfriamento é lento, indo de 700 °C até a temperatura ambiente. Devido às maiores intensidades de feixe e varredura, o processo EBM é mais rápido que o processo FSL (H.K. RAFI *et al.*, 2013).

A fusão seletiva a laser utiliza uma fonte de calor de laser. Os quatro principais parâmetros a serem considerados no método FSL (SLM) são a potência do laser, a velocidade de varredura, o espaçamento entre as varreduras e a espessura da camada fundida. Geralmente, o processo é caracterizado por altas velocidades de varredura e altos gradientes térmicos, levando a altas taxas de resfriamento. Altas taxas de resfriamento promovem elevadas tensões residuais necessitando de posterior tratamento térmico para proporcionar o alívio de tensões a fim de permitir a utilização do material. A câmara de construção do SLM é continuamente preenchida com gás inerte para reduzir a formação de óxidos. A espessura da camada formada situa-se no intervalo de 20-100 µm (H.K. RAFI *et al.*, 2013).

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

Quantidades variáveis de titânio (88,5% em peso), alumínio (6,95 % em peso), vanádio (3,38% em peso), carbono (0,74% em peso), oxigênio (0,014% em peso), hidrogênio (0,013% em peso), ferro (0,25% em peso) e nitrogênio (0,035% em peso) foram encontradas em implantes produzidos por EBM (R. RAMAKRISHNAIAH *et al.*, 2017). Os elementos carbono, nitrogênio e oxigênio, além

é claro, de titânio, alumínio e vanádio para as amostras produzidas por SLM, foram encontrados por A. SARKER *et al.*, em 2019. No entanto um sinal muito fraco foi detectado para o Vanádio, possivelmente devido à superfície externa irregular, causada pelas partículas parcialmente fundidas no implante, reduzindo a contagem de elétrons que chegam ao detector.

3.4 TOPOGRAFIA DA SUPERFÍCIE

Existe um consenso na literatura que as propriedades de osseointegração, osteocondução e osteoindução na superfície dos implantes que interage diretamente com o tecido ósseo são responsáveis diretos pela taxa de sucesso dos implantes ósseos ancorados, como haste femoral, próteses de joelho e implantes dentários. Esses processos biológicos complexos são influenciados diretamente pelas propriedades topográficas, químicas e de energia da superfície do implante (A. LEREBOUS *et al.*, 2019).

No início da implantodontia a superfície dos implantes em forma de parafuso, possuíam a superfície lisa, resultado do processo de usinagem utilizado e ausência de tratamentos superficiais. Esse tipo de implante foi concebido como padrão ouro por muito tempo. Posteriormente estudos experimentais comparando superfícies lisas e rugosas demonstraram uma melhor resposta biológica para as últimas. Com a evolução dos implantes dentais, alterações nas superfícies começaram a ser realizadas com intuito de aperfeiçoar o mecanismo de osseointegração (A. B. NOVAES *et al.*, 2010).

Tem sido sugerido que uma superfície rugosa pode ser responsável pela otimização do mecanismo de adsorção de proteínas e adesão celular, bem como regular a diferenciação e a produção de osteoblastos a partir de células mesenquimais (FIG. 3.4), acelerando assim o processo osteogênico (K. DAS *et al.*, 2007). Os resultados encontrados por M. WANG *et al.* em 2016 mostraram que amostras tratadas termicamente apresentavam a morfologia da superfície mais rugosa e homogênea do que as amostras não tratadas, o que poderia auxiliar na estabilidade mecânica e osseointegração precoce dos implantes.

A influência da rugosidade e composição são propriedades importantes da superfície da liga de titânio para a atividade celular, relatada amplamente pela literatura específica (J. LINCKS *et al.*, 1998; C. ERIKSSON *et al.*, 2001; J. Y. MARTIN *et al.* 1995). Em um trabalho realizado em 2004 por X. L. ZHU *et al.*, foi descoberto que a adesão celular dependia não só da rugosidade, como também da espessura do óxido de titânio. No entanto, L. PONSONNET *et al.* em 2003, após relacionarem a rugosidade da superfície a proliferação celular, concluíram que existe um limiar de rugosidade acima do qual a proliferação celular é diminuída, ou seja, a rugosidade mais alta causa menor proliferação.

A rugosidade dos implantes dentários e o desenho (macro geometria) variam entre as empresas, sendo considerado um fator importante para adesão e fixação celular. Os implantes originais de Branemark usinados apresentavam uma rugosidade entre 0,5 μm e 1,0 μm , que era considerado o ideal para a época. Novos estudos comprovaram que rugosidades com valores em torno de 1,5 μm mostraram resultados melhores (C. E. MISH, 1999).

A rugosidade média (Ra) da superfície interna de implantes construídos a partir do método EBM foi de 0,682 μm , enquanto na superfície externa a rugosidade média ficou em 3,398 μm (R. RAMAKRISHNAIAH *et al.*, 2017). No método SLM a variação do ângulo da incidência do feixe do laser, tem influência direta na rugosidade média da superfície externa dos implantes, aumentando o Ra conforme aumenta a inclinação do feixe (A. SARKER *et al.*, 2019), sugerindo que o aumento na rugosidade é devido à crescente concentração de partículas fracamente aderidas e o efeito de degraus (G. STRANO *et al.*, 2013).

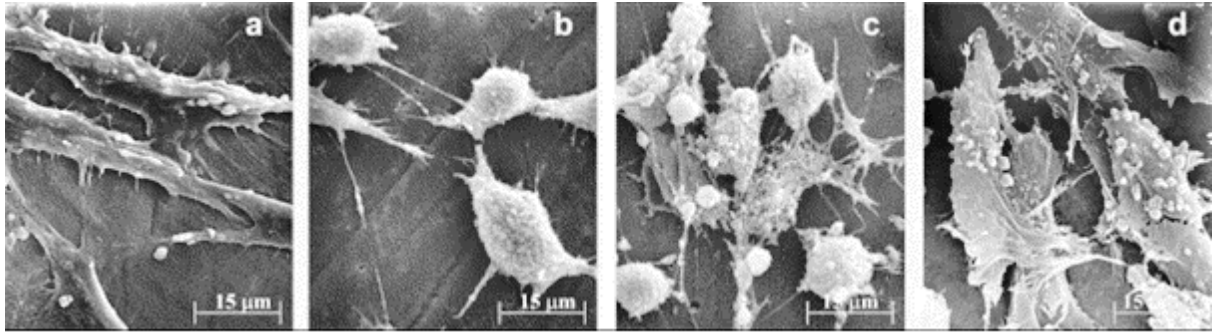


FIG. 3.4 - Aderência e a proliferação celular após 11 dias de incubação: (a) Ti sem tratamento de superfície, (b) superfície tratada com H₂SO₄, (c) superfície tratada com H₃PO₄ e (d) superfície tratada com HF (K. Das et al., 2007).

Os parâmetros de rugosidade mais encontrados na literatura específica são apresentados e explicados a seguir:

- Ra (rugosidade média dos valores absolutos) – a altura do pico é somada com a profundidade do vale e calcula a média. Na FIG. 3.5 é mostrado o vale espelhado para facilitar a compreensão do valor de Ra.

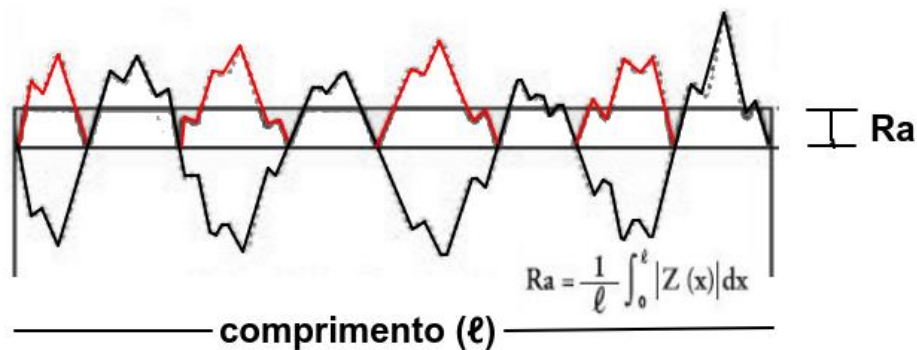
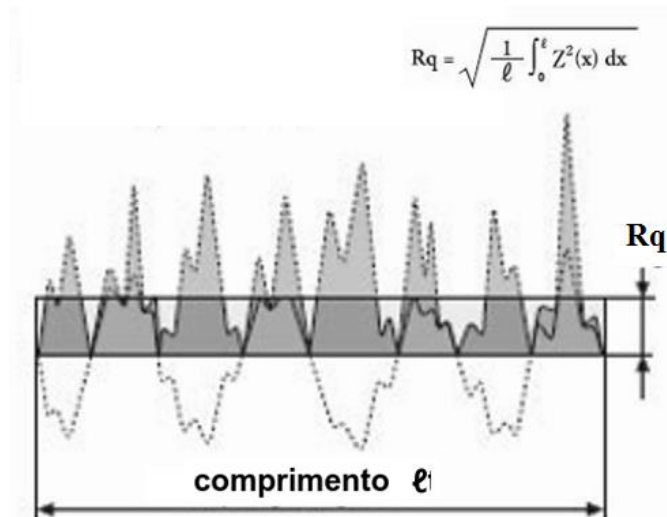


FIG. 3.5 – Ra de forma esquemática. Mostra os vales espelhados para facilitar a visualização dos valores absolutos.

- Rq ou RMS (rugosidade média quadrática) - Representa o desvio padrão do perfil de rugosidade. Correspondendo ao valor médio quadrático de todos os desvios do perfil de rugosidade da reta média dentro do comprimento de medição ℓ (FIG. 3.6).

FIG. 3.6 – Rq ou RMS de forma esquemática. Mostra as áreas espelhadas e acrescidas do desvio padrão para facilitar a visualização dos valores absolutos.



- R_z (Rugosidade média) - corresponde à média aritmética dos cinco valores de rugosidade parcial Z_1 a Z_5 . A rugosidade parcial é a soma dos valores absolutos apenas do maior pico e do maior vale, a partir da linha média, existentes no comprimento de amostragem (FIG. 3.7).

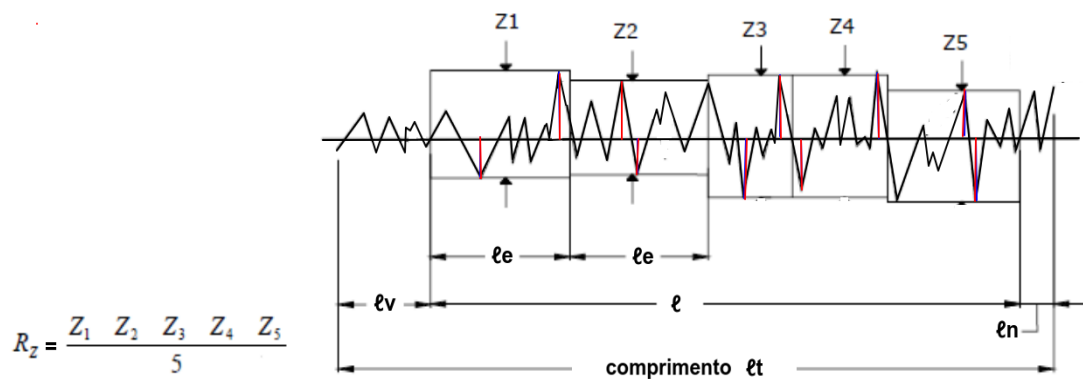


FIG. 3.7 - R_z de forma esquemática. A linha vermelha indica os maiores picos e vales de cada zona.

- R_{3z} (Rugosidade média do terceiro pico e vale) - Em cada módulo da rugosidade parcial ($3Z_1$ a $3Z_5$) foram traçadas a distância entre o terceiro pico mais alto e o terceiro vale mais fundo, em relação à linha média (FIG. 3.8).

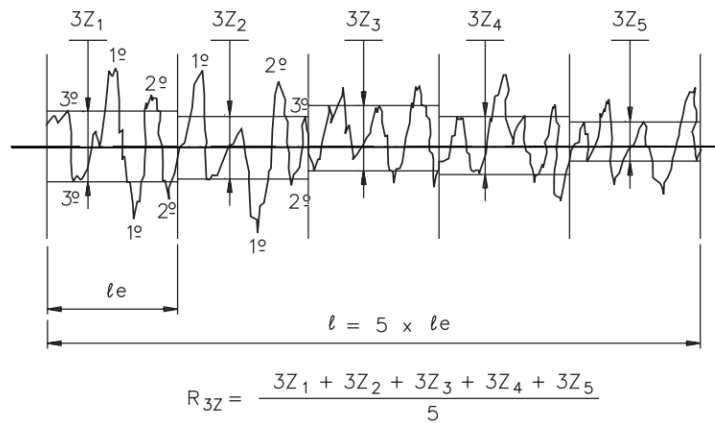


FIG. 3.8 - R3z de forma esquemática. Mostra a média aritmética entre o valor absoluto do 3o maior pico e vale.

De acordo com o método escolhido para a manufatura das peças (SLM, EBM ou DED), serão encontradas rugosidades diferentes em sua superfície. Esse fato está relacionado a quantidade de energia empregada e aderência de partículas. O método DED, mostra a menor quantidade de partículas aderidas, dentre esses métodos. Resumidamente pode-se afirmar a existência de três razões: o efeito de escada, relacionado ao número de camadas; existência de poros e regiões fracamente aderidas; partículas parcialmente aderidas (S. LIU *et al.*, 2019).

3.5 MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE

A molhabilidade é a capacidade do líquido de manter contato, espalhando-se ou não em uma superfície sólida. Essa capacidade é baseada no ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido. Uma superfície é classificada como hidrofílica quando obtém um ângulo inferior a 90 graus, acima desse valor é considerada hidrofóbica. Na possibilidade do ângulo formado ficar abaixo de 10 graus, receberá a denominação de super hidrofílica e acima de 150 graus, super hidrofóbica (P. G. GENNES, 1985).

Superfícies formadas por moléculas que contêm um dipolo elétrico efetivo apresentam um caráter hidrofílico, possuindo dessa forma afinidade com água, uma vez que a interação entre dipolos tende a gerar uma configuração responsável pela

redução da energia livre do sistema. O contrário ocorre em sistemas formados por moléculas apolares, que irão apresentar um caráter hidrofóbico. Sendo assim, quando moléculas apolares interagem com moléculas polares ou íons, a configuração de equilíbrio é aquela que reduzirá as deformações nos orbitais moleculares durante a formação do dipolo induzido (A. P. P. PRAXIDES, 2010).

Para sistemas biológicos, a hidrofiliabilidade ou molhabilidade da superfície do implante, desempenha um papel fundamental na mediação da adsorção de solutos (por exemplo, proteínas) e adesão celular, por isso é muito importante a modificação e controle dessa superfície a fim de implementar essa propriedade (Z. LIN ET AL., 2019).

A adesão celular é precedida pela adesão de íons e proteínas na superfície, já que proteínas específicas são as responsáveis pela indução da motilidade e transformação de células mesenquimais em osteoblastos. As superfícies hidrofílicas promovem maior grau de adsorção de proteínas quando comparadas com as contrapartes hidrofóbicas, porém foi observado que superfícies com alto grau de molhabilidade, não promovem adequada diferenciação celular. Portanto uma hidrofiliabilidade moderada, ou seja, um grau de umectação variando a angulação de contato entre 40 e 70 mostrou-se mais eficiente, promovendo uma adsorção equilibrada de proteínas e melhor interação inicial, no que diz respeito a motilidade, proliferação e diferenciação celular (K. KURODA E M. OKIDO, 2017).

Existem implantes comercialmente disponíveis com uma superfície super hidrofílica. Uma das mais bem documentadas é a superfície do implante SLActive (Institut Straumann AG, Basileia, Suíça). SLActive é uma superfície obtida por jateamento do implante com partículas de alumina e posterior tratamento ácido constituído de uma mistura de HCl e H₂SO₄. Depois disso, os implantes são lavados em água sob proteção de nitrogênio e armazenados em solução aquosa de NaCl. Esta superfície foi investigada *in vitro*, tendo vários estudos demonstrando um forte aumento na produção de fosfatase alcalina, osteoprotegerina e osteocalcina quando comparados com a mesma superfície do SLActive, porém embalado em condições ambientais (A. WENNERBERG *et al.*, 2013).

O TiO_2 apresenta uma boa estabilidade no ambiente biológico circundante além de ser biocompatível com o tecido ósseo. A biocompatibilidade está intimamente relacionada às propriedades da superfície, como rugosidade, topografia, composição química e espessura da camada de óxido (Z. LIN *et al.*, 2019).

Fases cristalinas do TiO_2 ocorrem naturalmente como rutilo, anatase e brookita. Rutilo é a fase termodinamicamente estável do TiO_2 cristalino e pode ser formado no titânio por tratamento térmico. Quando as superfícies rútilicas são expostas aos fluidos corporais, ocorre uma ionização e os grupos OH^- se combinam com os íons de titânio no óxido, podendo se ligar ao hidrogênio da água. Essa ligação do hidrogênio da água aos grupos funcionais da superfície irá exercer uma influência sobre a molhabilidade (J. FORSGREN *et al.*, 2007), esse trabalho foi endossado por CHIH-HSIUNG YANG em 2011, quando relatou que o TiO_2 aumentava o estímulo para a proliferação de osteoblasto, devido a carga positiva de sua superfície. Vários outros artigos relataram uma correlação positiva entre a topografia da superfície e a molhabilidade (J. W. PARK *et al.*, 2009; V. K. TRUONG *et al.*, 2010), mas o mecanismo detalhado ainda merece estudos adicionais. X. WANG *et al.* em 2015, explicaram que o Ti^{3+} funciona como uma impureza e pode formar uma estrutura auto dopada de TiO_2 quando a taxa de Ti_2O_3 e TiO_2 estiverem próximas. Uma grande quantidade de Ti^{3+} somado a vacância do oxigênio formará uma banda de transição entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 , o que facilita a transição eletrônica. Ao mesmo tempo, o Ti^{3+} e a vacância do O podem ser usadas como um centro ativo de adsorção química de H_2O , formando a hidroxila ($-\text{OH}$) através de excitação por luz visível. Além disso, o ponto isoelétrico da camada de TiO_2 (cerca de 4,5) é menor que o valor de pH do ambiente natural (cerca de 7). Quando o ponto isoelétrico do óxido for inferior ao valor de pH da solução aquosa, a superfície do óxido levará à dissociação do grupo hidroxila da superfície (OH^-) e obtendo uma carga negativa facilitando a adsorção de íons de Ca^{2+} e proteínas, o que é importante para a adesão e proliferação celular (Z. LIN *et al.*, 2019).

A exposição do TiO₂ a radiação ultravioleta (UV) também resulta na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. O elétron metaestável, criado na camada superficial irá catalisar a reação química que produz hidrofiliabilidade segundo mostrou F. IWASA *et al.* em 2010. Além disso, o tratamento UV também pode remover a contaminação química de hidrocarbonetos das superfícies de titânio, através da decomposição, para restaurar a hidrofiliabilidade (W. ATT *et al.*, 2009).

R. RAMAKRISHNAIAH *et al.* em 2017, analisaram a molhabilidade de implantes dentais construídos pelo método EBM, através da medida dinâmica do ângulo de contato em um intervalo de tempo de 5 segundos e o resultado obtido foi de 62,47 no primeiro segundo, diminuindo progressivamente até 6,43 no quinto, demonstrando uma superfície consideravelmente hidrofílica. Em 2019, A. SARKER *et al.*, utilizando o método SLM em seu trabalho, constataram que todos os implantes apresentaram-se hidrofóbicos, relacionando ainda o aumento da quantidade de partículas superficiais parcialmente fundidas ou fracamente aderidas com um aumento da hidrofobicidade e sugeriram que o aumento na hidrofobicidade é provavelmente devido à presença de bolsas de ar criadas pelo aumento do número de partículas parcialmente fundidas, como sugerido pelo modelo Cassie Baxter para superfícies compostas. No entanto M. WANG *et al.* em 2016, submeteram suas amostras, também produzidas por SLM, a tratamento térmico, obtendo uma redução do ângulo de contato de 79,25° para 37,54°.

C. CHEN *et al.* em 2019, escreveram que as interações entre a prótese e o tecido ósseo hospedeiro, dependem de vários fatores como topografia, rugosidade e molhabilidade da superfície, além de uma arquitetura porosa e propriedades mecânicas biocompatíveis. No mesmo trabalho descreveram que as características das próteses sinterizadas podem ser ajustadas pelos parâmetros do processo SLM, incluindo velocidade do deslocamento do feixe de laser, tempo de exposição, distância entre as trilhas de impressão e ângulo aditivo. No entanto, R. WAUTHLE ET AL. (2015) E SARKER *et al.* (2018) demonstraram que o ângulo aditivo é o parâmetro mais crítico para o processo SLM nas caracterizações físico-químicas das superfícies de Ti6Al4V.

3.6 MICROESTRUTURA

A microestrutura é acicular orientada. Os padrões de orientação seguem a direção da varredura do laser. Os grãos altamente orientados são criados por um gradiente de alta temperatura durante o aquecimento e diminuição brusca da temperatura durante o resfriamento. Os grãos são principalmente verticais com formas alongadas e inclinados de acordo com a direção da varredura (Y. ZHAI, H. GALARRAGA and D. A. LADOS, 2016). Não só a direção da varredura do feixe influencia a microestrutura, mas a velocidade tem papel fundamental, bem como a geometria da peça manufaturada (L. THIJS *et al.*, 2010). Sua direção é paralela à transferência de calor condutiva do material e altamente dependente da velocidade e padrão da varredura, bem como da geometria da peça manufaturada. Uma taxa de resfriamento superior a 410 °C/s leva à formação da estrutura martensítica α' a partir da fase β (H. ALI *et al.*, 2018). A relação entre a taxa de resfriamento e a transformação de fase da liga Ti6Al4V, está representado esquematicamente no diagrama da FIG. 3.9.

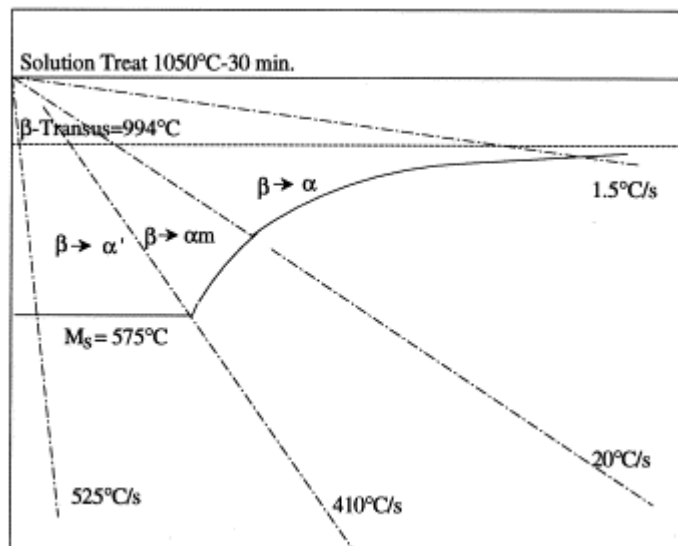


FIG. 3.9 - O diagrama relaciona a taxa de resfriamento a transformação de fase (T. AHMED, H.J. RACK, 1998).

Na microestrutura obtida no processo EBM observa-se a presença da fase α acicular homogênea com características Widmanstätten (FIG. 3.10), bem como uma fase α' martensítica (W.S.W. Harun *et al.*, 2018).

O titânio puro solidifica a 1668 °C e forma uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) chamada titânio de fase β . A uma temperatura de 882 °C o titânio sofre uma transformação alotrópica, na qual a fase β dá origem a fases α ou α' hexagonais (HCP). O titânio fundido exibe uma microestrutura de Widmanstätten com plaquetas α ou ainda α' martensítica lamelar mais fina, ambas visíveis dentro da fase β equiaxial primária. As grandes variações de temperatura durante a impressão 3D de ligas de titânio facilitam transformações fora de equilíbrio com a consequente formação de microestruturas α' (G. LÜTJERING E J. C. WILLIAMS, 2007).

A microestrutura das peças produzidas com Ti6Al4V consiste de grãos colunares de fase β primários que irão se transformar em fase $\alpha + \beta$ reticular entrelaçada e ainda uma fase martensítica α' . Os tratamentos térmicos abaixo da temperatura β -transus, alteram a distribuição, tamanho e morfologia da fase α e α' , porém mostram pouca influência na fase β (E. BRANDL and D. GREITEMEIER,



2012).

FIG. 3.10 - Microestrutura α e α' martensítica, com padrão de Widmanstätten obtido no processo EBM (W.S.W. HARUN *et al.*, 2018).

Segundo E. LOPES (2009) as ligas resfriadas rapidamente a partir do campo β apresentam a fase α' com distorção, dando origem à fase martensítica ortorrômbica α'' , a qual é uma fase de transição formada durante a transformação $\beta \rightarrow \alpha'$. Na verdade, alguma fase β ainda pode ser retida na microestrutura final, mas pode ser negligenciada, na maioria dos trabalhos, devido ao seu conteúdo reduzido (S. LIU *et al.*, 2019).

No entanto, é difícil medir por métodos estatísticos as alterações termomecânicas através de métodos experimentais, uma vez que no processo SLM, o material, devido a grande velocidade do feixe de laser, passa por um processo rápido de fusão e solidificação, apresentando uma vida útil líquida extremamente limitada na poça de fusão. Por conseguinte, a abordagem de simulação numérica pode oferecer uma maneira eficiente e conveniente de investigar o comportamento térmico que ocorre nessas técnicas de sinterização (C. CHEN *et al.*, 2019).

Com o objetivo de compreender precisamente o comportamento térmico dos processos da MA, foi desenvolvido um modelo de deposição direta a laser para analisar o histórico da variação da temperatura em uma liga de Ti6Al4V. O modelo considera a interação laser-pó, adição de massa, transferência de calor e dinâmica de fluidos na poça de fusão que ocorre no processo de sinterização direta a laser. Parâmetros de deposição reais e propriedades de materiais dependentes da temperatura foram usados como entradas no modelo. Uma temperatura máxima de aproximadamente 2600 K é gerada na poça de fusão e diminui para a temperatura ambiente em cerca de 0,25 segundos à medida que o feixe de laser se afasta. A taxa média de resfriamento na poça fundida é cerca de 10^4 K/s, e mesmo na zona afetada pelo calor uma taxa média de resfriamento de aproximadamente 5×10^3 K/s ainda é obtida. Como a velocidade de varredura do laser nesse processo é de 15 mm/s, mesmo para a digitalização de uma pequena camada de 1 cm^2 , a temperatura caiu até a temperatura ambiente antes que o laser retorne ao mesmo local na camada subsequente (S. LIU E Y. C. SHIN, 2019). I. A. ROBERTS *et al.* em 2009, através de uma técnica de simulação sugeriram que a adição de mais camadas e a subsequente varredura a laser, alteraria a distribuição de temperatura nas camadas

anteriores. Esses resultados foram validados por simulações realizadas em 2014 por C. H. FU *et al.*

Análises metalográficas realizadas mostraram que implantes sinterizados por manufatura aditiva (FIG. 3.11), que não foram submetidos a tratamento térmico apresentam estrutura α' martensítica com morfologia acicular muito fina (R. WAUTHLE *et al.*, 2015).

As grandes variações de temperatura que ocorrem durante o processo SLM permitem a transformação sem difusão da fase β de alta temperatura para a fase α' de baixa temperatura, resultando em uma microestrutura composta basicamente pela fase α' martensítica (F. BRENNE *et al.*, 2013) resultante da rápida solidificação e suas características morfológicas se relacionam diretamente com a direção da condução de calor (YADROITSEV *et al.*, 2014).

Na zona de fusão (ZF), a elevada taxa de resfriamento a partir da temperatura de trabalho produz uma microestrutura completamente martensítica α' , enquanto que na zona afetada pelo calor (ZAC) em virtude de taxas mais lentas, proporciona a difusão do vanádio permitindo encontrar uma mistura de fases α e α' e em algumas situações uma quantidade pequena da fase β como mostra a FIG. 3.12 (S. LIU *et al.*, 2019).

A fase α' é uma estrutura hexagonal compacta (martensita hexagonal) que ocorre por cisalhamento de planos atômicos em processos com rápido resfriamento. Esta fase apresenta a mesma composição da matriz α devido ao fato de ser produto de uma transformação sem difusão atômica e apresenta morfologia acicular (R. LIDIANE KUMPEL, 2015).

A diferença metalúrgica entre α e α' é basicamente a quantidade de soluto na estrutura atômica. A difusão do soluto durante o resfriamento rápido é evitada, de forma que a fase α' martensítica tenha um teor de vanádio maior que a fase α de equilíbrio. Uma maior quantidade de soluto é responsável por uma deformação na estrutura cristalina, ampliando os picos em uma análise por difração de raios X (E. SALLICA-LEVA *et al.*, 2016).

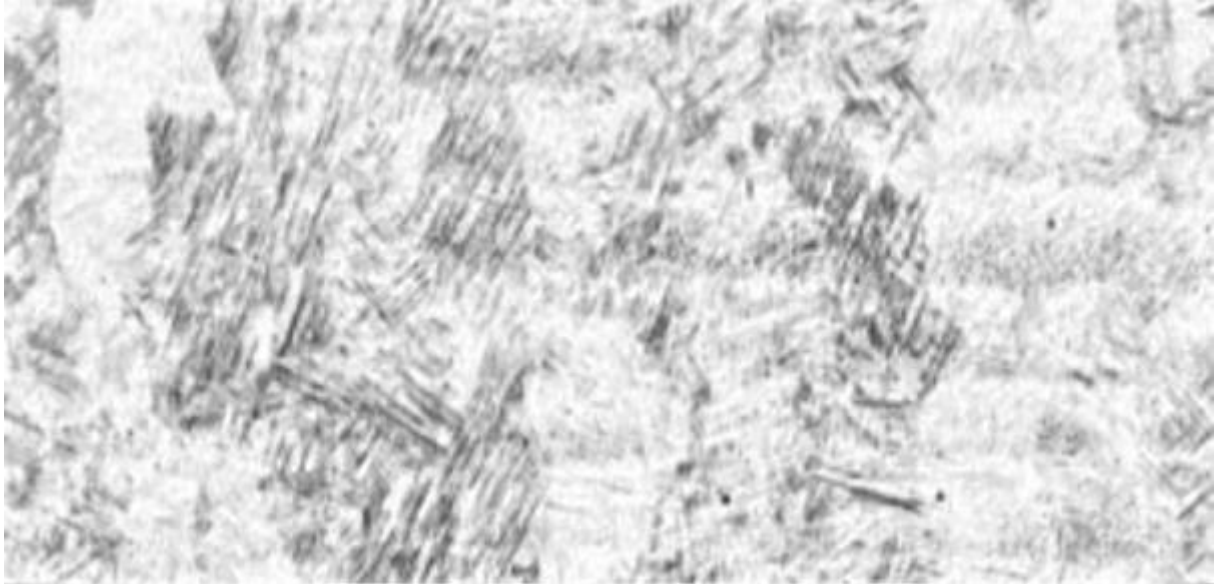


FIG. 3.11 - Microestrutura do Ti6Al4V processado por SLM, como construído (R. WAUTHIE *et al.*, 2015).

Análises por difração de raios X demonstraram que se nenhum tratamento térmico for aplicado em implantes produzidos por SLM, estarão presentes apenas a fase α' martensítica e a fase α , em sua microestrutura (J. YANG *et al.*, 2016 e A. SARKER *et al.*, 2019).

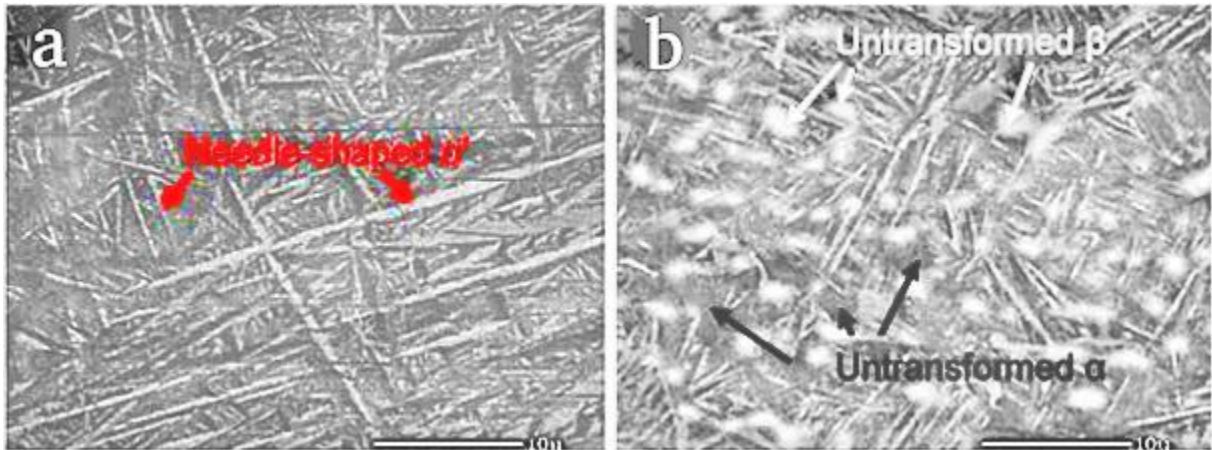


FIG. 3.12 - Influência da zona de calor. 3.12a mostra a ZF com intensa formação martensítica α' . 3.12b mostra a ZAC, constituída por fases α , α' e β (S.LIU et al., 2019).

O Al é um elemento que permite a estabilização da fase α , enquanto o V tem a mesma ação sobre a fase β . Dessa forma a liga Ti6Al4V apresenta boa conformabilidade mecânica, baixa densidade, boa ductilidade, elevada resistência à fadiga e à corrosão, pois a presença do alumínio nesta liga aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas, enquanto a adição de 4% de vanádio aumenta essa propriedade mecânica por dois mecanismos: por solução sólida e por estabilizar a fase β à temperatura ambiente (R. LIDIANE KUMPEL, 2015).

Apesar das altas temperaturas do processamento permitir a fusão e a densificação da maior parte do pó, a ocorrência de poros na estrutura é identificável (M. JAMSHIDINIA, F. KONG, AND R. KOVACEVIC, 2013). Os poros encontrados podem ser originados a partir da liberação do gás aprisionado ou por fusão insuficiente, estes últimos são principalmente observados nas regiões adjacentes à superfície (Y. ZHAI, H. GALARRAGA, AND D.A. LADOS, 2016). Os poros de gás geralmente exibem uma forma esférica ou elíptica e são distribuídos aleatoriamente no material. A forma arredondada destes poros indica que eles são formados devido ao aprisionamento de gás, de tal modo que o gás retido na poça de fusão não escapou com o tempo e ficou, portanto, preso na camada solidificada. Diminuir a velocidade de varredura e aumentar a potência do laser irá reduzir a formação de

poros de gás, mas dificilmente poderá eliminá-los completamente. Diferentemente dos poros de gás, os poros por fusão insuficiente tendem a serem maiores e exibem uma forma de cunha irregular ou formato de banda com pontas afiadas nas duas extremidades. Estes poros são geralmente distribuídos na zona limítrofe entre duas camadas adjacentes, deixando rachaduras planas com uma interface muito fina. São produzidos em decorrência de energia insuficiente do laser utilizado para derreter uma quantidade excessiva de pó, o que resulta em fusão inadequada e fraca ligação entre as camadas (S. LIU, Y.C. SHIN, 2019).

A superfície interna se apresenta uniforme, com as partículas completamente fundidas, porém com presença de numerosas microporosidades medindo entre 6,6 e 8,6 μm . Já a superfície externa apresenta numerosas partículas não fundidas ou parcialmente fundidas, com tamanho de poros variando entre 49 e 104 μm (R. RAMAKRISHNAIAH *et al.*, 2017). Essa pequena quantidade de defeitos, como micro poros e rachaduras, podem ser atribuídas à alta tensão residual, ao aprisionamento de gás e ao efeito de buraco de fechadura causado pela evaporação do metal no processo de sinterização a laser (H. GONG, 2013, H. ATTAR *et al.*, 2014).

A potência e a velocidade da varredura do laser exercem influencia na forma e densidade dos poros formados, segundo demonstrou em trabalho realizado em 2019, por Z. WHANG *et al.*. Quando a potência do laser variou de 50 W a 150 W, a fração de volume poroso teve uma tendência de aumento gradual com o aumento da velocidade de varredura. A menor potência do laser resultou em maior porosidade.

3.7 TRATAMENTO TÉRMICO APÓS MANUFATURA ADITIVA

Processos de MA, particularmente aqueles baseados em laser, são propensos a uma quantidade significativa de tensões residuais induzidas por causa do seu gradiente de temperatura. As tensões residuais finais aumentarão proporcionalmente ao aumento do número de camadas, e o valor de pico sempre ocorre na superfície livre da camada final depositada. Com a adição de novas camadas sobre as previamente construídas, a tensão de tração se converte em tensões de compressão devido ao ciclo térmico subsequente. A estratégia de deposição e o comprimento da trilha também têm uma grande influência nos níveis

de estresse residual. Pesquisadores observaram que as tensões residuais são maiores ao longo da direção da varredura do que na direção perpendicular, criando um efeito anisotrópico (S. LIU, Y.C. SHIN, 2019).

Em particular, a anisotropia das propriedades mecânicas é um grande problema tecnológico do processo SLM, como evidenciado por K. KUNZE *et al.* em 2015. Para solucionar a anisotropia encontrada da liga Ti6Al4V produzida por MA, T. ETTER *et al.* em 2015, propuseram o uso de tratamentos térmicos, mas estes são passos adicionais, demorados e geradores de custos no processo de fabricação de peças.

Em geral, o objetivo do tratamento térmico é modificar a microestrutura a fim de promover um alívio de tensões, estabilizar a microestrutura e melhorar o desempenho mecânico. No que diz respeito às peças produzidas por SLM, suas características microestruturais dependem principalmente dos parâmetros de fabricação, como a potência do laser e a velocidade de deslocamento (X. YAN *et al.*, 2018). O tratamento térmico tem sido usado como um método eficaz para melhorar as propriedades mecânicas de peças produzidas por SLM, minimizando os poros interiores, mostrando uma melhoria significativa da ductilidade e resistência à fadiga (G. KASPEROVICH *et al.*, 2015). Alguns resultados demonstraram que a minimização da porosidade foi muito mais importante que as modificações da microestrutura para evitar a enucleação de trincas quando submetidas a cargas cíclicas de alta frequência. Além disso, esses autores concordaram com o fato de que o alívio de tensões ocorrido durante o tratamento sem alterar a microestrutura também poderia melhorar o comportamento de fadiga de suas amostras da mesma forma que ocorre para Ti6Al4V convencionalmente processado (S. LEUDERS *et al.*, 2013).

A presença de tensões residuais em uma estrutura metálica tem uma relação direta com o início da fissura. As tensões residuais compreendem o somatório de tensões trativas e compressivas. As tensões de compressão são benéficas para as propriedades de fadiga, já que impedem a abertura da trinca, enquanto as tensões de tração funcionam ao contrário, já que elas podem fornecer força motriz adicional para o início e propagação de fissuras (S. LIU, Y.C. SHIN, 2019).

Quando aquecida, a fase α' inicia o processo de nucleação e os átomos de vanádio são expelidos, levando à formação de β nos limites da fase α' (F.X. GIL MUR *et al.*, 2012).

Os efeitos dos tratamentos térmicos, bem como as rotas de processamento na liga de Ti6Al4V processada convencionalmente são bem conhecidos e foram estabelecidos ainda no século passado. A FIG. 3.13 mostra esquematicamente quatro passos para obtenção de uma estrutura bimodal em função do tempo e temperatura β -transus. A literatura descreve que tratamento térmico até 500 °C corresponde a um envelhecimento e promove a precipitação de partículas Ti_3Al acarretando um endurecimento com conseqüente fragilização, enquanto que um tratamento a partir de 600 °C, irá promover alívio de tensões. Tratamentos com temperaturas acima do β -transus também devem ser evitados, devido ao crescimento excessivo de grãos da fase β nesta faixa de temperaturas, aumentando muito a ductilidade. O tratamento com temperaturas no campo das duas fases pode melhorar a resistência mecânica e não reduzir significativamente a ductilidade (G. LÜTJERING, 1998; E. SALLICA-LEVA *et al.*, 2016). No entanto os efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas de peças de Ti6Al4V obtidos por SLM diferem consideravelmente das propriedades mecânicas após o mesmo tratamento em estruturas convencionalmente processadas. Uma das principais causas das diferenças é a condição do material de partida. A peça produzida por processos mais convencionais está na condição recozida ou fortemente deformada, enquanto, como dito anteriormente, as peças SLM têm uma microestrutura α' martensítica. Portanto, o tratamento térmico de peças constituídas basicamente pela fase α' martensítica deve ter como objetivo promover o alívio de tensões aumentando a ductilidade do material, sendo realizado em temperatura sub β -transus (B. VRANCKEN *et al.*, 2012).

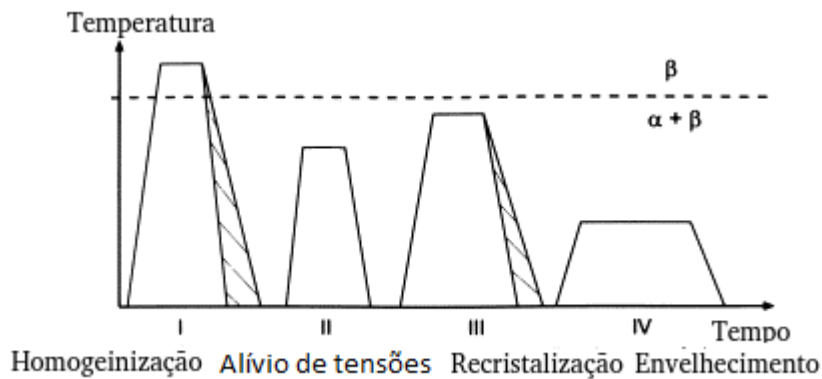


FIG. 3.13 - Homogeneização no campo da fase β (I), alívio de tensões no campo da fase $\alpha + \beta$ (II), recristalização no campo da fase $\alpha + \beta$ (III) e envelhecimento a temperaturas mais baixas (IV). Adaptado de G. LÜTJERING, 1998.

As amostras após sinterização que foram tratadas termicamente a 680 °C por 4 horas e depois resfriadas lentamente no forno até a temperatura ambiente em atmosfera de argônio para alívio térmico de tensões e modificação da microestrutura tiveram uma influência significativa na composição e morfologia da fase. A estrutura martensítica α' acicular foi transformada em uma mistura de α e β e a largura dos grãos α foi medida na faixa de 500-800 nm. A diminuição da microdureza após o tratamento térmico é esperada devido ao espessamento da microestrutura em comparação com a fase α' martensítica mais fina original. Outros trabalhos mais antigos também observaram a diminuição na tensão de escoamento, resistência à tração e microdureza do Ti6Al4V produzido por SLM após o tratamento térmico (VRANCKEN *et al.*, 2012; YADROITSEV *et al.*, 2014).

Implantes aquecidos a 820 °C por 4 horas tiveram a fase α' martensítica transformada em uma estrutura lamelar grosseira ($\alpha + \beta$) com regiões globulares brancas (fase α) e regiões escuras (fase β), em que a fase α dominante mostrou-se como lamelas mais grosseiras e separadas por estreitas regiões de fase β (M. WANG *et al.*, 2016). Uma microestrutura lamelar mais grossa possui alta tenacidade à fratura, o que implica em resistência superior ao crescimento de trincas por fluência e por fadiga (C. YAN *et al.*, 2015).

A microestrutura lamelar uniformemente distribuída ($\alpha + \beta$) é formada quando taxas de resfriamento suficientemente baixas, são usadas após tratamento térmico abaixo da temperatura β -transus (Y. C. WANG *et al.*, 2013).

X. YAN *et al.* em 2018, realizaram um estudo para verificar os efeitos dos tratamentos térmicos, variando tempo e temperatura, na microestrutura e propriedades mecânicas em componentes produzidos por SLM a partir de Ti6Al4V ELI com os resultados sendo apresentados a seguir:

1) Tratamento térmico a 800 °C (HT800), ou seja, abaixo da temperatura de α transus (T_α) de 880 °C. Apresentou fase α' acicular inserida na fase $\alpha + \beta$ estável.

2) Tratamentos térmicos a 900 °C (HT900), 920 °C (HT920) e 950 °C (HT950) entre T_α e t_β (temperatura β transus de 995 °C).

900 °C - apresentou fase α' acicular transformada em uma mistura de $\alpha + \beta$, na qual a fase α está presente como padrão de ripas e algumas hastes globulares.

920 °C - apresentou plaquetas de fase α primária em uma matriz $\alpha + \beta$, e os limites de grão β podem ser visíveis.

950 °C - as plaquetas α primárias tornam-se delgadas e mais curtas, e os limites de grão β estão desaparecendo.

3) Tratamento térmico a 1080 °C (HT1080) ou seja acima de T_β . Uma microestrutura em blocos é produzida com a fase α tipo colônias de placas aparecendo dentro dos grãos β e o limite dos grãos são marcados com a fase α . Esta microestrutura não varia significativamente de grão para grão.

As amostras sem tratamento térmico apresentando uma microestrutura martensítica α' com um valor médio de 385 HV foi considerada como a referência para todas as condições de tratamento. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico HT, a microdureza decresce inicialmente de 367 HV a 800 °C para 344 HV a 900 °C e depois aumenta para o seu valor máximo de 421 HV a 1080 °C. Com relação ao módulo de elasticidade, não houve variação considerável nos diversos tratamentos. Já na resistência a tração (UTS), seguiu-se o padrão da microdureza, diminuindo

conforme o aumento da temperatura, voltando a crescer a 1080 °C, porém ainda com valor menor que as amostras sem tratamento. A resistência à fadiga teve o melhor resultado na temperatura de 900 °C.

3.8 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

Como citado anteriormente as vantagens da manufatura aditiva estão no fato de proporcionarem uma vasta gama de aplicações. No entanto, existe uma desvantagem no processamento que independe da técnica utilizada, que é a formação de defeitos internos sob a forma de poros. Estes defeitos atuam como concentradores de tensões, influenciando as propriedades mecânicas e são regiões preferenciais para nucleação de trincas quando submetidos a ciclos de fadiga de alta frequência (L. THIJSS *et al.*, 2010; E. CHLEBUS *et al.*, 2011). O fator denominado concentrador de tensão (K_c) é totalmente dependente do comprimento/diâmetro do poro ou defeito, como mostra a equação 6, onde σ representa a tensão aplicada, “a” corresponde ao tamanho da trinca (diâmetro do poro ou comprimento do defeito) e “F” é uma função entre tamanho da trinca e largura do corpo de prova. Como explicado anteriormente no item referente a microestrutura, esses poros podem ser arredondados ou alongados em forma de cunha, em virtude de suas origens de formação (Y. ZHAI, H. GALARRAGA, AND D.A. LADOS, 2016; S. LIU, Y.C. SHIN, 2019). Sendo assim, poros formados por fusão insuficiente promovem a redução na resistência mecânica do material.

$$K_c = F\sigma\sqrt{\pi a}$$

Equação 6

A necessidade de tenacidade elevada, alta resistência mecânica e resistência a corrosão, estimulam o desenvolvimento de novas ligas. Vidas podem ser colocadas em risco, perdas econômicas podem ser geradas na ocorrência de falhas dos materiais. Sendo assim, a determinação dos mecanismos envolvidos na fratura é de fundamental importância para o entendimento dos motivos que levaram à falha (C. R. SOKEI *et al.*, 2012).

A orientação e a direção da microestrutura obtida na construção das peças por manufatura aditiva não influenciam nas propriedades de tração. A utilização de tratamento térmico para alívio das tensões promove menor taxa de crescimento de trincas de fadiga em peças de Ti6Al4V fabricadas pela técnica DMLS. As propriedades são semelhantes as do material forjado convencionalmente (R. KONEČNÁ *et al.*, 2017). No entanto em 2019, S. PAL *et al.* afirmaram que a ductilidade tinha relação direta não apenas com a orientação da construção como também com a densidade de energia aplicada.

Microscopicamente pode-se dizer que a fratura pode acontecer basicamente por cinco mecanismos: alveolar (*dimples*), intergranular, clivagem, quase clivagem e fadiga (G. E. DIETER, 1988). A classificação de fratura alveolar é associada à deformação plástica microscópica intensa que ocorre em vários materiais cristalinos com composição química diferente. A ruptura por *dimples* é caracterizada por possuir três estágios distintos: nucleação, crescimento e coalescimento de microvazios por quebra ou decoesão das partículas de segunda fase com a matriz, dependendo da natureza da partícula e da matriz (I. FERREIRA, 1998).

Através da literatura, constatou-se que a microestrutura equiaxial possui boa resistência à nucleação de trinca, enquanto que a microestrutura acicular possui boa resistência à propagação de trinca (C. G. ZIMMER, 2011). A decomposição *in-situ* da fase martensítica α' transformando-a em uma estrutura laminar ultrafina ($\alpha + \beta$), é um recurso utilizado para obtenção de um aumento da resistência (W. XU *et al.*, 2015).

Nos últimos anos foram realizados grandes esforços no desenvolvimento de técnicas que possibilitem a fabricação de ligas de Ti6Al4V mais dúcteis sem comprometimento de outras propriedades essenciais. A resistência à tração continua sendo um grande desafio para o processo SLM. Após o processamento, tem-se estudado diversos tratamentos no intuito de promover alívio de tensões e aumento da ductilidade (B. VRANCKEN *et al.*, 2012; W. XU *et al.*, 2015; YAN *et al.* em 2018).

A prensagem isostática a quente (HIP) é uma técnica que segundo X. YAN *et al.* em 2018, permite obter um alongamento de até 19%. Esse alongamento

aprimorado foi atribuído a formação de uma estrutura lamelar $\alpha + \beta$ uniforme e principalmente à eliminação de defeitos internos. No entanto, houve uma diminuição da resistência à tração final para 840 MPa nas amostras tratadas com HIP, nesse trabalho. Resultados semelhantes já haviam sido relatados por B. VRANCKEN *et al.* em 2012, que após recozimento elevou o alongamento em peças construídas através de SLM, de 7,4 para 14%, com conseqüente redução da resistência a tração para resultados semelhantes aos encontrados pelo autor anterior. Em trabalho realizado por J. LIU *et al.* em 2019, foi mostrado que modificando apenas a velocidade de varredura, é possível alterar a ductilidade da liga sinterizada sem, no entanto, alterar a resistência a tração (UTS). Nesse trabalho, foi determinado que o aumento da velocidade de varredura propiciou uma maior deformação plástica.

O Ti6Al4V é um dos principais biomateriais para implantes, mas suas propriedades estão longe de serem compatíveis com as do osso humano. Sua densidade de $4,43 \text{ g/cm}^3$ é cerca de duas vezes maior que a do osso cortical ($1,99 \text{ g/cm}^3$). A resistência a tração e compressão, tal qual o módulo de elasticidade, possuem valores de cinco a sete vezes mais elevados, quando comparados com tecidos ósseos duros. Ao produzir uma estrutura de treliça metálica por manufatura aditiva, as propriedades mecânicas da prótese metálica podem ser aproximadas às propriedades dos ossos (S. E. NALEWAY *et al.*, 2015).

É importante que um implante ortopédico apresente as características mecânicas semelhantes as do osso para maximizar sua utilização. As propriedades mecânicas muito destoantes entre o implante e o osso podem levar a aos efeitos indesejáveis. Um desses fenômenos chamado de *stress shielding* (blindagem), comentado brevemente no início do capítulo, é causado pelas diferenças no módulo de elasticidade, levando o osso existente a ser excessivamente aliviado da carga compressiva (V. GORIAINOV *et al.*, 2014). Isso leva à reabsorção óssea, que pode fazer com que o implante se solte pela perda da fixação, afetando a longevidade do implante dentro do corpo (A. DU PLESSIS *et al.*, 2018). Uma alternativa para esse problema é a utilização de estruturas sob a forma de andaimes ou treliças de titânio, que possuem propriedades mecânicas mais próximas do osso real (X. P. TAN *et al.*, 2017).

A resistência a compressão do osso depende da idade e localização dentro do corpo. Foi estabelecido que os ossos corticais e trabeculares possuem resistência a compressão na faixa compreendida entre 100 e 230 MPa e 2 a 12 MPa, respectivamente. Os módulos de elasticidade variam de 3 a 30 GPa e 0,02 a 0,2 GPa, respectivamente (J. Y. RHO *et al.*, 1998).

Como falado anteriormente, devido à fragilidade inerente as próteses confeccionadas como andaimes, suas propriedades mecânicas são avaliadas principalmente por ensaios compressivos. LI *et al.* em 2009, realizaram testes em 5 amostras de Ti6Al4V fabricadas com uma estrutura em forma de favos de mel totalmente interconectada. A porosidade geral foi calculada em $66,3 \pm 2,1\%$. Foi analisado à compressão elástica das paredes celulares no estágio de deformação elástica linear, ou seja, antes da flambagem e da deformação plástica das paredes. Essas amostras obtiveram resistência à compressão máxima de 116 MPa e módulo de elasticidade de 2,5 GPa que são comparáveis às propriedades do osso cortical humano.

O material ao ser submetido a cargas de compressão apresentará relações entre tensão e deformação, similares àquelas obtidas no ensaio de tração. Até o limite da tensão de escoamento o material terá um comportamento elástico, sendo aplicável a lei de Hooke. Ultrapassado esse valor, poderá ocorrer uma deformação plástica, e nesse caso, com o avanço da deformação, o material será endurecido por deformação a frio ou encruamento. À medida que o corpo é comprimido na direção longitudinal, espera-se ocorrer um aumento no diâmetro da seção transversal do corpo de prova (G. AMAURI, 2012).

A. DU PLESSIS *et al* em 2018, analisaram a resistência a compressão de peças em forma de andaimes, com estruturas colunares rômbricas e diagonais das células unitárias. Os diâmetros das colunas foram respectivamente 1,32 e 1,7 mm. O módulo de elasticidade encontrado para a estrutura rômbrica foi pouco maior que 20 GPa, enquanto a resistência a compressão ficou próximo a 210 Mpa. Já a estrutura diagonal obteve valor para o módulo de elasticidade perto de 11 GPa e pouco menos de 200 MPa para resistência a compressão.

As propriedades como densidade e dureza estão associadas ao processamento do material. A densidade de energia utilizada no processo será fundamental para obter as propriedades desejadas. A densidade de energia pode ser representada pela equação 7, onde E (em Jm^{-3}) é uma medida da energia média aplicada por volume de material durante a varredura de uma camada, P é a potência do laser (em Js^{-1}), v é a velocidade de varredura (em ms^{-1}), h é o espaçamento do feixe (em m) e t é a espessura da camada (em m) (L. THIJS *et al.*, 2010). L. THIJS *et al.* demonstraram ainda, que ao diminuir a velocidade da varredura do feixe laser, ocorre aumento da microdureza Vickers, bem como da porosidade, com conseqüente diminuição da densidade. Em relação ao espaçamento (h), seu aumento diminuiu a microdureza. As durezas obtidas nos experimentos variaram entre 381 e 479 HV. A conclusão dos autores foi que quanto maior a densidade da energia aplicada ao material, maior sua dureza.

$$E = \frac{P}{vht}$$

Equação

E. BRANDL. E D. GREITEMEIER em 2012, mostraram experimentalmente a influência de diversos ciclos de tratamento térmico na dureza Vickers. Foram realizados resfriamentos em água e em forno, obtendo resultados que variaram entre 301 HV e 346 HV. Os menores valores encontrados foram nas amostras resfriadas no forno.

J. SIENIAWSKI *et al.*, em 2013 demonstraram que o diâmetro médio das lamelas α' tem influência na dureza Vickers, porém ao contrário do esperado, não de forma linear (tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas Ti6Al4V, J. SIENIAWSKI *et al.*, em 2013

Diâmetro média das lamelas α'	Tensão de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Limite de fadiga (MPa)	HV

2,4	970	1115	565	326
3,0	928	1068	580	330
5,5	916	1056	570	325
7,6	908	1038	560	336

K-M. HONG E Y.C. SHIN em 2016, desenvolveram um modelo matemático para predição da dureza Vickers baseado no percentual de fase α' presente no objeto manufaturado, como mostra a equação 8, onde α'_f é a fração volumétrica de α' , $H_{\alpha'}$ e H_{α} correspondem a HV de α' e α respectivamente.

$$H = \alpha'_f H_{\alpha'} + (1 - \alpha'_f) H_{\alpha} \quad \text{Equação 8}$$

Em relatos recentes sobre a relação entre dureza e temperatura de pré e pós processamento, o aumento da dureza foi atribuído a uma quantidade crescente de partículas nano- β entre as fases α e α' , e a diminuição da dureza em altas temperaturas foi atribuída a um aumento no tamanho das ripas α , apesar do aumento no conteúdo β (Z. WHANG *et al.*, 2019). Informação semelhante foi prestada por M. WANG *et al.* em 2016, quando relataram um aumento no tamanho das ripas e apesar disso constataram aumento da dureza e módulo de elasticidade.

A plasticidade da liga de Ti6Al4V forjada é melhor que a da liga processada por sinterização a laser, pois consome mais energia durante a formação de cavacos. Portanto, é necessário utilizar uma força de corte na usinagem da liga forjada maior do que na liga sinterizada. No entanto para a liga sinterizada, o efeito de amolecimento térmico será aprimorado aumentando a temperatura e aumentando a taxa de deformação. Dessa forma, alta temperatura e alta taxa de deformação podem reduzir bastante a tensão residual do material e a força de corte na usinagem. Já na liga forjada, a taxa de deformação não apresenta um efeito significativo nas propriedades mecânicas dinâmicas a alta temperatura (W. MING *et al.*, 2019).

A presença das lamelas α' também influencia diretamente a resistência a corrosão, quando comparado a liga convencional (N. DAI *et al.*, 2016). A quantidade de α' varia de acordo com o plano analisado, tendo predominância no plano XZ na comparação com o plano XY, fazendo com que este último se mostre com maior resistência a corrosão (N. DAI *et al.*, 2016).

F. ABE *et al.* em 2000, avaliaram as propriedades de implantes dentais confeccionados em Ti G1. Obtiveram densidade média de 87% e resistência à tração da ordem de 150 MPa. Dois anos após, os mesmos autores juntamente com E. Santos, após aplicarem tratamento térmico, conseguiram no mesmo material uma densidade de 95%, bem como testaram e obtiveram melhorias em diversas outras propriedades (E. SANTOS *et al.*, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

No presente trabalho foram utilizadas amostras da liga Ti6Al4V na forma de discos, cilindros e implantes sinterizados a laser (Tabela 2). As informações referentes aos parâmetros de processamento, como diâmetro e potência do feixe do laser, velocidade da varredura e a atmosfera protetora não foram fornecidas pela empresa fabricante (Plenum Implantes, Jundiai-SP). Os discos e cilindros foram

identificados por numerações no momento da fabricação. Os implantes não receberam nenhuma identificação.

Tabela 2 - Materiais utilizados, tipos de amostras e dimensões.

Amostras	Quantidade	Diâmetro (mm)	Espessura ou comprimento (mm)
Disco	13	11	1
Cilindro	25	5	11
Cilindro	25	3	10-13
CP seção circular	03	7,79	25
Implante	16	3,3 (cervical) 1,5 (ápice)	14

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Para as cvaracterizações das amostras foram utilizadas as etapas a seguir mencionadas:

- a) Caracterização da morfologia e microestrutura com auxílio de imagens obtidas através de MO e MEV.
- b) Análise da composição química por fluorescência de raios X.
- c) Caracterização das fases cristalinas por difração de raios X.
- e) Análise térmica através do método DSC.
- f) Quantificação da rugosidade por interferometria.
- g) Determinação da molhabilidade.
- h) Análise da influência do tratamento térmico de recozimento na microdureza Vickers.

i) Determinação da resistência a tração.

j) Determinação da resistência a compressão.

Algumas das técnicas convencionais utilizadas para caracterizar os materiais no presente trabalho, serão descritas com mais detalhes.

As amostras foram divididas em três grupos de acordo com a tabela 4.1. Cada grupo foi submetido às mesmas condições de processamento e classificadas da seguinte forma:

- Como recebidos → (Tipo de amostra) + ST
- Tratamento térmico a 400 °C → (Tipo de amostra) + 400
- Tratamento térmico a 450 °C → (Tipo de amostra) + 450
- Tratamento térmico a 500 °C → (Tipo de amostra) + 500

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar a morfologia da superfície bem como a microestrutura das amostras como recebidas, após decapagem e após preparação metalográfica. As imagens foram produzidas no Inmetro, com o MEV FEI Quanta FEG 450 e no IME MEV FEI Quanta FEG 250.

4.2.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As composições químicas semiquantitativas foram efetuadas com uso de microsonda EDS (Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia por Energia Dispersiva) com o detector Bruker, controlado com o software EDAX Genesis, acoplado ao MEV FEG 450.

A análise da composição química das amostras foi realizada por fluorescência de raios-X no espectômetro Epsilon 3 XLE (PANalytical, Almelo, Holanda), do Laboratório de Espectrofotometria de FTIR, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

4.2.3 TRATAMENTO TÉRMICO SUB-BTRANS PARA ALÍVIO DAS TENSÕES

Foram analisadas as influências de diferentes tratamentos térmicos na microestrutura das amostras produzidas por manufatura aditiva, além da influência nas propriedades mecânicas. Foram realizados tratamentos térmicos com objetivo de promover alívio de tensões a 400, 450 e 500 °C em uma atmosfera de nitrogênio, em um forno NBD01200, com uma taxa de aquecimento de 6 °C/min, manutenção na temperatura por 60 minutos e resfriamento no próprio forno a uma taxa de 10 °C/min, representado graficamente na FIG. 4.1.

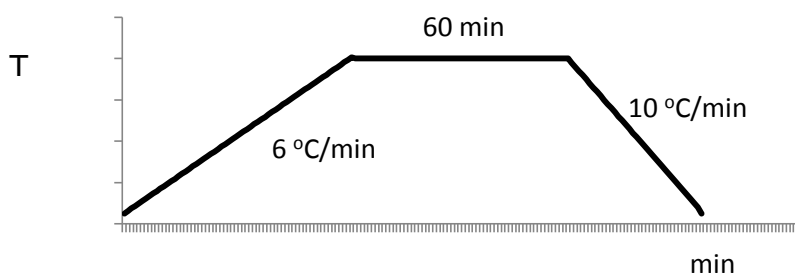


FIG. 4.1- Ciclo de aquecimento e resfriamento para alívio das tensões.

4.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Caracterização das fases cristalinas por difração de raios X no Laboratório de difração de raios X do Instituto Militar de Engenharia, com emprego do difratômetro PANalytical X'Pert Pro (PANalytical, Almelo, Holanda), modelo MRD Pro, com anodo de cobalto e filtro de ferro, com faixa de operação de 40 kV e 45 mA. Este equipamento movimenta o porta amostras nos eixos x, y e z; além dos ângulos phi, psi e theta, induzidos pelo goniômetro modelo PW3050/60 (Theta/2Theta). O aparelho é controlado pelo software X'Pert Data Collector versão 2.2j, de 2010. Para determinar as fases cristalinas o equipamento opera em foco linha.

Para este ensaio as amostras em forma de discos, cilindros e implantes, com e sem tratamento térmico foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas, para aumentar a área de análise e redução de ruídos.

4.2.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Para esse estudo foi utilizado o equipamento da marca Netzsch DSC 404F1. As amostras foram reduzidas com solução ácida, até a obtenção de um peso de 28 mg. A análise foi feita na faixa de temperatura de 300 a 1000 °C, sob a atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e resfriamento.

4.2.6 METALOGRAFIA

As amostras foram embutidas em baquelite utilizando uma embutidora Fortel digital 40, do laboratório de ensaios mecânicos da faculdade de odontologia da universidade Unigranrio e submetidas à preparação metalográfica convencional. Na preparação foram utilizadas lixas de carboneto de silício com granulação sequencial de 80, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000. Para o polimento foi utilizado uma solução aquosa contendo 6% de HNO₃ a 65% e 2% de HF a 40%. Para revelar a microestrutura foi utilizada a solução de Kroll. As amostras foram observadas no microscópio óptico Zeiss modelo AX10 para identificar se o preparo metalográfico ficou adequado antes das análises por microscopia eletrônica de varredura.

4.2.7 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado segundo a norma NBR ISO 6892:2013/Ti6Al4V, em um equipamento da marca Emic DL10000 pertencente ao laboratório de ensaios mecânicos do IME. Foram utilizados 3 corpos de prova sem tratamento térmico com 25 mm de comprimento e seção circular de 7,79 mm² e velocidade de ensaio de 1,2 mm/min, com célula de carga de 10000 KN.

Nos ensaios foram determinadas a tensão de escoamento e limite de resistência, bem como as deformações.

4.2.8 ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS

Os ensaios de microdureza Vickers (HV) foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Militar de Engenharia com o microdurômetro Shimadzu MV-G21 (Shimadzu, Kyoto, Japão). O ensaio foi realizado segundo a Norma ABNT NBR-6672, com uma carga de 200 gf por 15 segundos.

Para este ensaio foram utilizadas duas amostras de cada grupo com e sem tratamento térmico, embutidas em baquelite utilizando uma embutidora Fortel digital 40, do laboratório de ensaios mecânicos da faculdade de odontologia da universidade Unigranrio e submetidas à preparação metalográfica convencional. Na preparação foram utilizadas lixas de carboneto de silício com granulação sequencial de 80, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000, mas sem o ataque ácido exigido na preparação metalográfica.

Foram realizadas medições da microindentação em 10 pontos no sentido longitudinal de cada peça. Para minimizar a incerteza das medições relacionadas ao equipamento e ao operador foi utilizada uma planilha de análise de incerteza dos resultados. Após a inserção dos dados e determinação dos parâmetros individuais relacionados a cada medida em cada amostra, foi obtido o erro da medição chamado de U95. Esse erro refere-se a diferença entre os valores obtidos no equipamento em relação ao equipamento padrão do INMETRO. Desta forma o valor considerado para cima ou para baixo, fornece uma região de 95% de confiabilidade no resultado de cada amostra. Os resultados foram submetidos ao teste de Tukey com nível de significância de 95%.

4.2.9 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Testes de compressão axial foram realizados nos cilindros para avaliar a rigidez das amostras conforme a norma ASTM E9-09. Para o ensaio foi utilizada a máquina eletromecânica universal EMIC DL10000 (Instron Brasil Equipamentos Científicos LTDA, São José dos Pinhais, Brasil) disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Instituto Militar de engenharia. Um teste de compressão foi realizado com velocidade de 0,5 mm / min. A célula de carga utilizada foi de 20 kN e

a direção do carregamento na direção do eixo da amostra. A carga compressiva em tempo real versus deslocamento foi monitorada e registrada continuamente. As curvas tensão-deformação foram geradas para cada conjunto de amostras.

Os valores obtidos através do ensaio de compressão foram a força máxima de compressão e deformação máxima. Essas informações foram utilizadas para calcular a tensão convencional e real, deformação convencional e real, e o módulo de elasticidade convencional e real.

As principais precauções que foram tomadas na realização do ensaio foram o controle das dimensões do corpo de prova, atrito entre a peça com a placa da máquina e o paralelismo entre as placas do equipamento. A relação entre comprimento e seção transversal deve ser adequada para resistir à flambagem, ou seja, o encurvamento do corpo de prova devido ao efeito de flexão. Dependendo da ductilidade do material testado, a razão comprimento/diâmetro (L_0/D_0) deve ser de 3 a 8 e para materiais frágeis esse valor deve estar entre 2 e 3 (G. Amauri, 2012). Os corpos de prova disponíveis para este ensaio possuíam diâmetro variando entre 3,0 e 3,2 mm e comprimento variando entre 10,5 e 13,3 mm. Dessa forma a razão L_0/D_0 foi superior a 3. Para minimizar o problema, todos os corpos de prova tiveram seu comprimento reduzido para 9,0 mm, por meio de um disco de corte.

No ensaio, as tensões e as deformações atuantes foram determinadas da seguinte maneira:

Tensão convencional:
$$\sigma_c = \frac{P}{S_0} = \frac{4.P}{\pi.D_0^2}$$
 Equação 9

Tensão real:
$$\sigma_r = \frac{P}{S} = \frac{4.P}{\pi.D^2}$$
 Equação 10

Onde D_0 é o diâmetro inicial da amostra, D o diâmetro final, P é a carga aplicada e S_0 é a área da seção transversal inicial da amostra.

Admitindo que o volume da amostra permaneça constante durante todo o ensaio, tem-se que:

$$V_0 = V \rightarrow S_0 \cdot L_0 = S \cdot L \rightarrow \frac{\pi \cdot D_0^2}{4} \cdot L_0 = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot L$$
 Equação 11

Onde V_0 é o volume inicial, V o volume final, L_0 o comprimento inicial e L o comprimento final da amostra.

Em virtude da dificuldade de monitorar a variação do diâmetro é possível relacionar essa variação em função dos comprimentos do corpo de prova:

$$D^2 = D_0^2 \cdot \left(\frac{L_0}{L}\right) \quad \text{Equação 12}$$

Para calcular a tensão real (σ_r) foi utilizada a equação 13:

$$\sigma_r = \frac{4.P.L}{\pi.D_0^2.L_0} \quad \text{Equação 13}$$

A deformação convencional (ϵ_c) foi obtida com o emprego da equação 14:

$$\epsilon_c = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1 \rightarrow \frac{L}{L_0} = \epsilon_c + 1 \quad \text{Equação 14}$$

e a deformação real (ϵ_r) foi obtida com o uso da equação 15:

$$\epsilon_r = \int_{L_0}^L \frac{\partial L}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \rightarrow \epsilon_r = \ln(\epsilon_c + 1) \quad \text{Equação 15}$$

Finalmente, para calcular o módulo de elasticidade convencional (E_c) e real (E_r), foram utilizadas as equações 16 e 17, respectivamente:

$$E_c = \frac{\sigma_c}{\epsilon_c} \quad \text{Equação 16}$$

$$E_r = \frac{\sigma_r}{\epsilon_r} \quad \text{Equação 17}$$

A deformação elástica máxima dos metais varia com o estado termomecânico e com a composição, entre outras variáveis. Normalmente, nos metais policristalinos, o comportamento elástico sob compressão é equivalente ao comportamento em condições de tração. Desta forma, a curva tensão-deformação em compressão tem

a forma semelhante à curva de tração, conforme mostra a Fig. 4.2, embora o limite de escoamento em compressão normalmente se apresente mais elevado que o equivalente em tração (G. AMAURI, 2012).

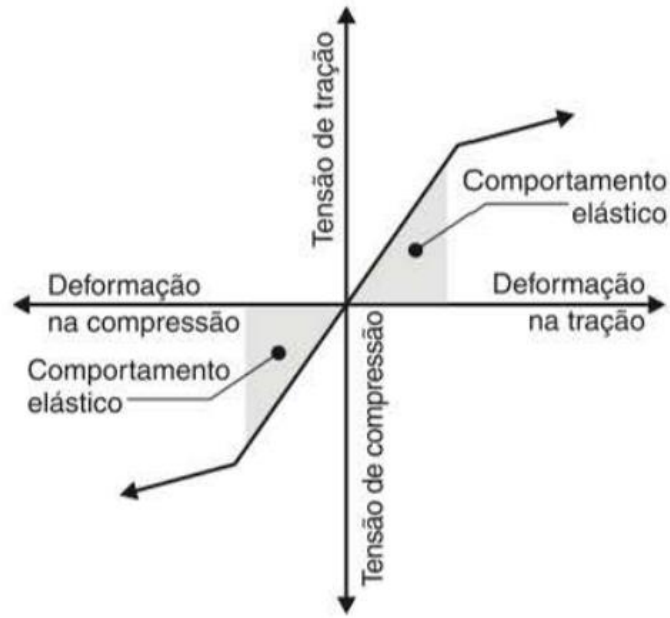


FIG. 4.2 – Representação da curva compressão-tração/deformação dos metais policristalinos. Adaptado (G. AMAURI, 2012).

Os dados coletados no ensaio foram transpostos para uma planilha Excel e através das equações acima citadas, foram calculados a tensão máxima convencional e verdadeira (σ_c , σ_r), bem como o módulo de elasticidade convencional e verdadeiro (E_c , E_r).

4.2.10 MOLHABILIDADE

Os ensaios de molhabilidade foram realizados com emprego do goniômetro First TEN Angstroms, modelo FTA 100 (FIG. 4.3) do Laboratório de Biomateriais do IME. Os ensaios foram realizados com a metodologia da gota de água destilada. Através dos ângulos de contato obtidos, pode-se calcular a energia de superfície da amostra. Por meio de modificações superficiais, é possível alterar a molhabilidade e

a energia de superfície de um material e com isso influenciar a adsorção de proteínas e adesão celular.

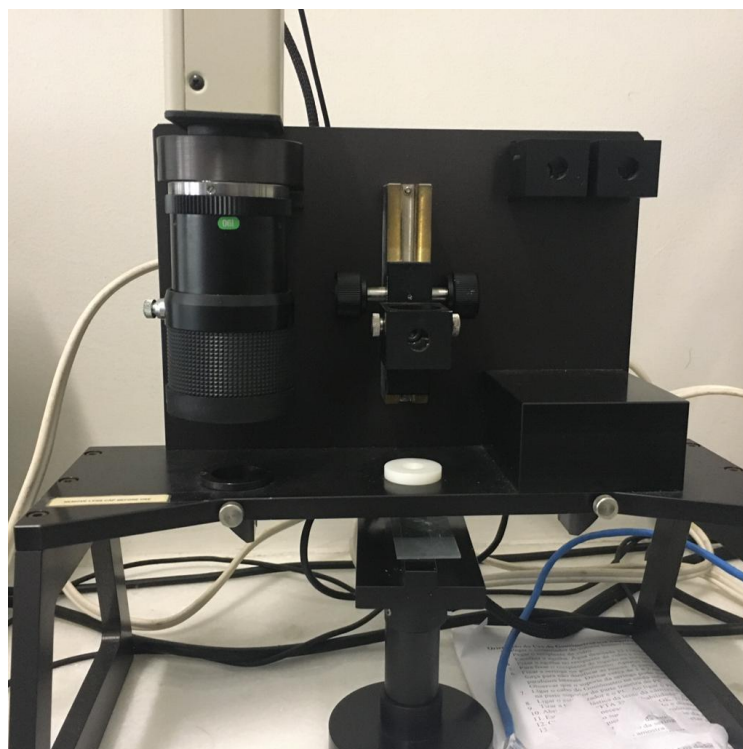


FIG. 4.3 - Goniômetro First TEM Angstroms, modelo FTA 100 Angstroms.

Para o estudo da molhabilidade foram utilizadas apenas as amostras em forma de discos. As amostras foram decapadas com solução aquosa contendo 10% de HF a 40%, 40% de HNO_3 a 65% e 50% de H_2O , por 10 minutos, conforme descrito por J.J DAMBORENEA *et al.* em 2017.

A área dos discos permitiu que fossem realizadas duas medidas em cada amostra. Considerando a existência de apenas dois discos para cada teste e com base na metodologia, seriam obtidas apenas 4 medidas para cada tratamento, dificultando uma análise estatística. Sendo assim, após cada medida, as amostras foram lavadas no ultrassom, secadas e novamente medidas, até atingir um total de dez medidas de molhabilidade para cada tipo de tratamento. O valor da medida refere-se ao ângulo de contato formado entre a gota e a superfície do corpo de prova. Quanto menor o ângulo, mais hidrofílica é a superfície.

Em um estudo prévio, algumas amostras em forma de disco foram imersas em soluções salinas de NaCl e KCl com diversas concentrações. A comparação da molhabilidade através do teste de Tukey, mostrou que todas as amostras tratadas nas soluções melhoraram a molhabilidade. Porém na comparação entre os tratamentos, não foram obtidas diferenças estatísticas significativas. A menor concentração de KCl apresentou molhabilidade semelhante à solução de NaCl a 0,9%. Sendo assim, para esta análise foram utilizados os discos denominados:

- Discos sem tratamento térmico e sem imersão em solução salina → Disco ST
- Discos imersos sem tratamento térmico em solução de KCl a 2,5% → Disco KCl
- Discos tratados termicamente a 400 °C → Disco 400
- Discos tratados termicamente a 500 °C → Disco 500

4.2.11 RUGOSIDADE

A análise de rugosidade da superfície foi realizada com emprego do equipamento Zygo 3D system modelo NewView 7100, do laboratório de Biomateriais do IME. Foram analisados 3 discos sem tratamento térmico e sem tratamento de superfície. Os parâmetros utilizados para as análises foram Ra, RMS, Rz e R3z.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas utilizando-se planilhas do Excel, além do software Past 3.26, para a conferência dos resultados obtidos nas planilhas.

A análise estatística, teve como objetivo verificar possível existência de uma diferença significativa entre as médias e se os tratamentos térmicos exerceram influência em alguma variável dependente. Foi utilizada a análise de variância (ANOVA) unidirecional. Essa análise foi realizada através de uma ferramenta incluída no Excel. Dentro dos resultados fornecidos pela ferramenta, os mais importantes para esse trabalho são o valor F-calculado que corresponde a razão

entre o modelo e o erro da pesquisa, o F-crítico, que corresponde a distribuição de Fisher com nível de significância de 1, 5 e 10%, e o valor-p que corresponde a probabilidade de significância, ou seja, é a probabilidade de se observar um valor da estatística de teste maior ou igual ao encontrado. Em termos gerais, um valor-p pequeno significa que a probabilidade de obter um valor da estatística de teste como o observado é muito improvável. Nesse trabalho foi adotado um nível de significância de 5%. Sendo assim o F calculado precisa ser maior que o F crítico fornecido pela tabela e o valor-p tem que ser inferior a 0,05, para concluir que as médias encontradas são diferentes.

Como foi verificada uma variância significativa das médias entre os grupos, foi utilizado o Teste de Tukey para comparação das médias individuais. Este teste determina um valor denominado de DMS (diferença mínima significativa). A partir desse ponto calcula-se a diferença entre as médias das amostras, duas a duas. Caso este valor seja maior que o DMS, tem-se a confirmação que o tratamento aplicado promoveu uma diferença significativa entre essas amostras na variável analisada. Os testes de Tukey foram aplicados com nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MORFOLOGIA DA SUPERFÍCIE E MICROESTRUTURA

5.1.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As superfícies das amostras foram analisadas no estado como recebidas (FIG. 5.1 e 5.2b), ou seja, sem tratamento térmico. Pode-se observar que todas as amostras apresentam a presença de partículas fracamente aderidas na superfície. A morfologia da superfície é semelhante a dos antigos implantes revestidos com partículas de Ti por plasma *spray*. É possível verificar a presença de poros na

interface entre as camadas oriundas do processo de sinterização. Estes resultados estão compatíveis com a literatura pesquisada (M. JAMSHIDINIA *et al.*, 2013). A razão da presença de partículas fracamente aderidas é inerente ao processo de sinterização a laser. A região onde o laser incide diretamente corresponde a zona de fusão (ZF), ao se afastar teremos a zona afetada pelo calor (ZAC). As partículas que se encontram fora da ZF, não são totalmente fundidas e inevitavelmente possuem baixa adesão ao material fundido, constituindo a ZAC, a qual irá apresentar esferas em variados graus de fusão, como mostram as FIG. 5.2 e 5.3.

Uma forma de controlar a quantidade de partículas aderidas na superfície das peças confeccionadas por manufatura aditiva a laser é através do ângulo de incidência do feixe de laser. Quanto menor o ângulo de incidência, menor será a aderência das partículas na superfície da peça (A. SARKER *et al.*, 2019). Com base nesta informação, é possível supor que o feixe de laser utilizado na confecção das amostras analisadas foi perpendicular ao leito de pó.

Os diâmetros das partículas do pó utilizado na manufatura aditiva foram medidos no MEV. O mesmo procedimento foi adotado para determinar o diâmetro das partículas que ficaram fracamente aderidas. Foram contadas 44 partículas em cada grupo. Os diâmetros variaram entre 7 e 42 μm no pó e 9 e 61 μm nas partículas aderidas. A FIG. 5.2 mostra as partículas de ambos os grupos.

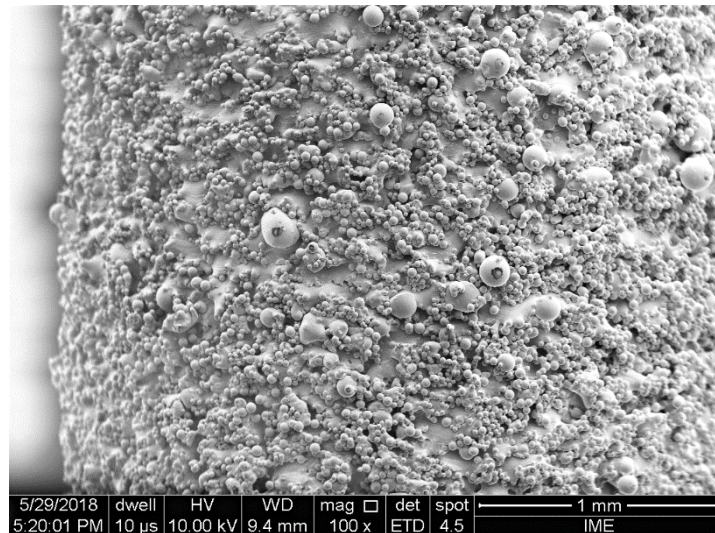


FIG. 5.1 - Morfologia da superfície do cilindro no estado como recebido após a manufatura aditiva com laser. Presença de partículas fracamente aderidas.

Mostra-se na tabela 3 os valores e as médias dos diâmetros das partículas usadas na sinterização e a FIG. 5.3 mostra a distribuição destas partículas. Foram encontradas partículas menores que as relatadas por **R. Ramakrishnaiah *et al.* em 2017**, que obtiveram diâmetros entre 45 e 100 µm, enquanto **B. Zhou *et al.* em 2018**, trabalharam com partículas variando na faixa de 13 a 55 µm. Na técnica SLM, quanto menor o tamanho das partículas, melhor é o acabamento da superfície, em virtude de um menor efeito escada que ocorre pela diferença de altura proporcionada em função da variação do diâmetro.

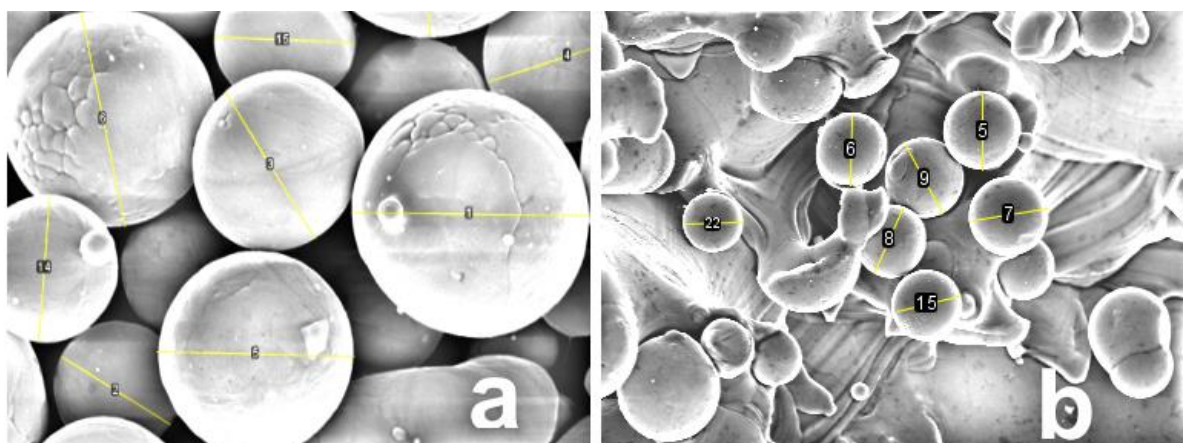


FIG. 5.2 – Morfologia das partículas usadas na manufatura aditiva. A esquerda (5.2a) observa-se as partículas livres do pó e a direita (5.2b) as partículas aderidas nas amostras sinterizadas.

Tabela 3 – Diâmetro (D) das partículas (μm), usadas na manufatura aditiva e das fracamente aderidas na superfície.

Pó (partículas livres)				Partículas aderidas nas amostras			
Número da partícula	D (μm)	Número da partícula	D (μm)	Número da partícula	D (μm)	Número da partícula	D (μm)
1	35	23	21	1	15	23	21
2	42	24	39	2	23	24	49
3	41	25	19	3	30	25	17
4	32	26	23	4	25	26	23
5	29	27	35	5	29	27	16
6	32	28	15	6	26	28	19
7	26	29	15	7	29	29	12
8	28	30	15	8	26	30	15
9	10	31	17	9	29	31	19
10	20	32	20	10	35	32	11
11	20	33	20	11	61	33	11
12	7	34	13	12	42	34	22
13	18	35	12	13	37	35	22
14	21	36	30	14	37	36	13
15	21	37	13	15	25	37	11
16	21	38	16	16	29	38	14
17	27	39	19	17	22	39	11
18	21	40	25	18	24	40	14
19	19	41	13	19	24	41	9
20	25	42	25	20	21	42	9
21	25	43	22	21	25	43	14
22	20	44	33	22	22	44	12
Média		23		Média		23	
Desvio padrão		8		Desvio padrão		11	

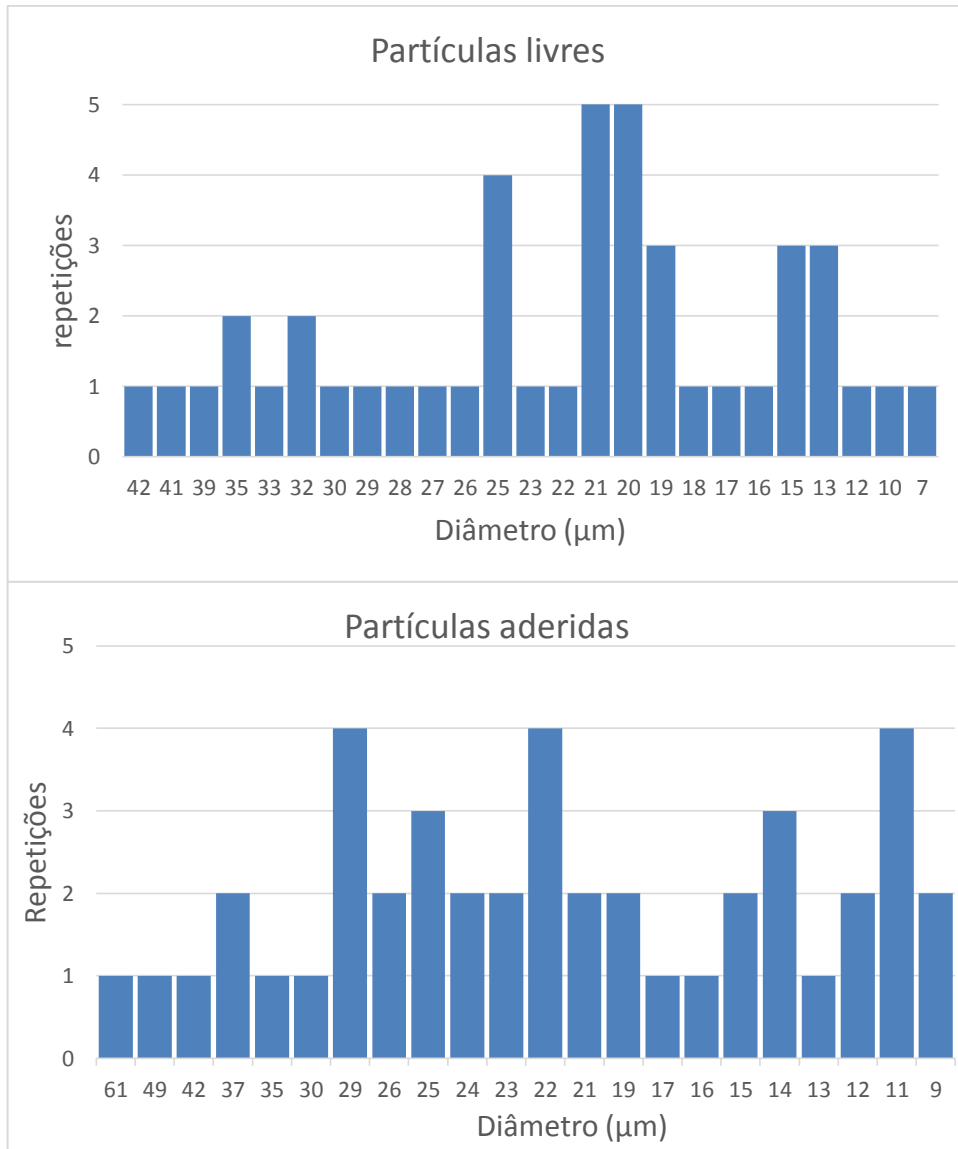


FIG. 5.3 - Distribuição do diâmetro das partículas.

Com base nas imagens mostradas nas FIG.s 5.4a e 5.4b, pode-se classificar a categoria de sinterização como fusão total, mediante a presença de camadas completamente fundidas e sobrepostas.

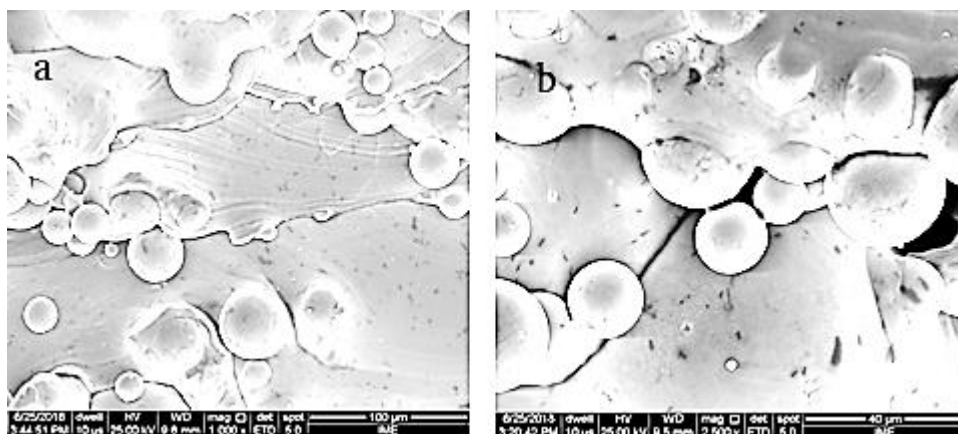


FIG. 5.4 - Morfologia da superfície da amostra sinterizada. a) Aumento de 1000x, observa-se a fusão total das camadas. b) Aumento de 2500x, observa-se a fusão total das camadas, fusão parcial das esferas periféricas e a interface entre as camadas.

O processo de decapagem das amostras para remoção das partículas fracamente aderidas na superfície foi realizado com solução contendo 10% de HF a 40% e 40% de HNO₃ a 65% em dois estágios de cinco minutos. Após o primeiro estágio foi observado uma remoção parcial das esferas (FIG. 5.5) e no segundo estágio a remoção aumentou (FIG. 5.6).

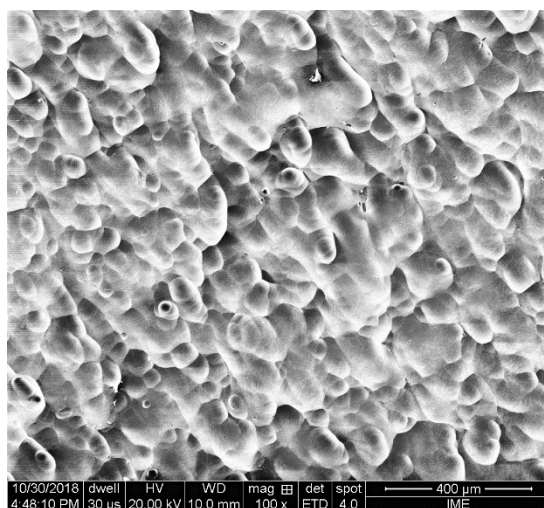


FIG. 5.5 - Morfologia da superfície da amostra produzida por MA após a primeira imersão em solução HF-HNO₃ para remoção das partículas fracamente aderidas.

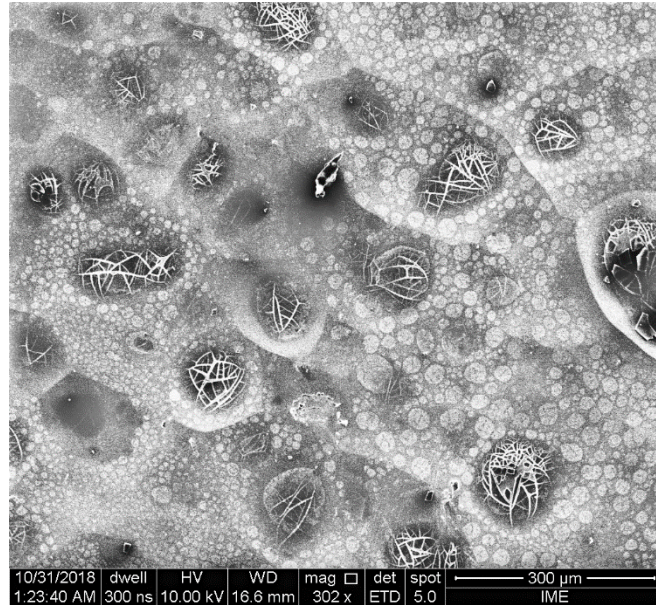


FIG. 5.6 - Morfologia da superfície da amostra produzida por MA após a segunda imersão em solução HF-HNO₃ para remoção das partículas fracamente aderidas.

5.1.2 MICROESTRUTURA - MICROSCOPIA ÓPTICA

Mostra-se nas FIG. 5.7 a morfologia da superfície polida de um cilindro sem tratamento térmico e antes do ataque ácido para análise metalográfica. O objetivo foi analisar a possível presença de porosidades oriundas da sinterização. Os pontos escuros sugerem a presença dos poros na superfície. Possivelmente, os poros foram formados durante a liberação de gás retido no interior da peça. Na FIG. 5.8 é possível visualizar a superfície das amostras tratadas a 400 °C, polidas e sem tratamento químico. As imagens sugerem que houve um aumento na quantidade de poros, resultado contrário ao apresentado por S. LEUDERS *et al.* em 2013.

Após o ataque metalográfico com ácido em solução aquosa para revelar a microestrutura, foi possível identificar diversas bandas com um padrão que segue a direção da varredura do laser. Na FIG. 5.9 é possível observar que os grãos

apresentam a forma colunar com diferentes orientações. Alguns pontos escuros na imagem sugerem a presença de poros, que aparecem em maior quantidade na amostra com tratamento térmico. Além deste fato, não foram verificadas diferenças significativas nas morfologias das amostras.

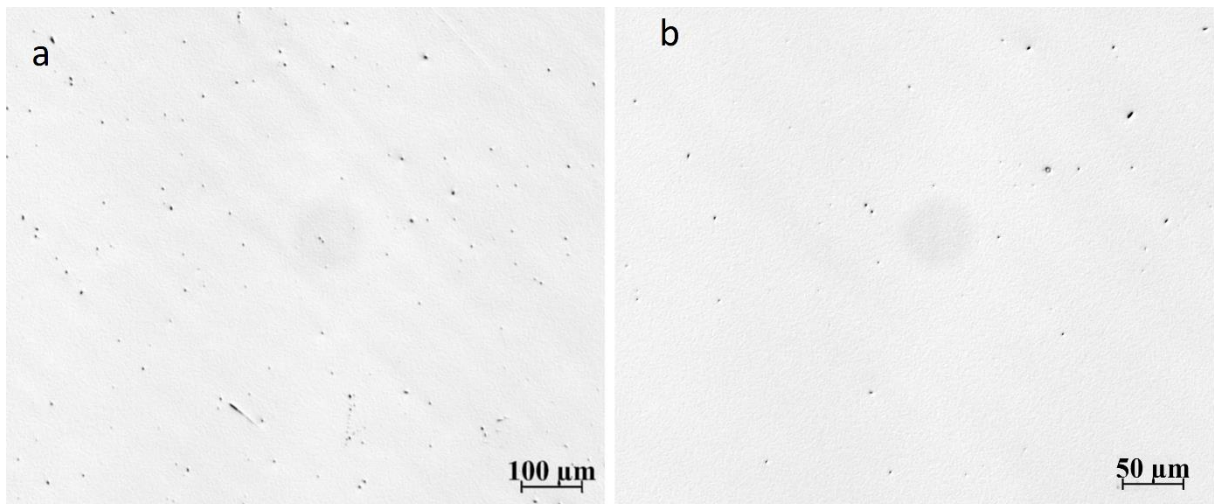


FIG. 5.7 – Morfologia da superfície apenas polida. Os pontos escuros sugerem presença de poros. a) Aumento de 50x. b) Aumento de 100x.

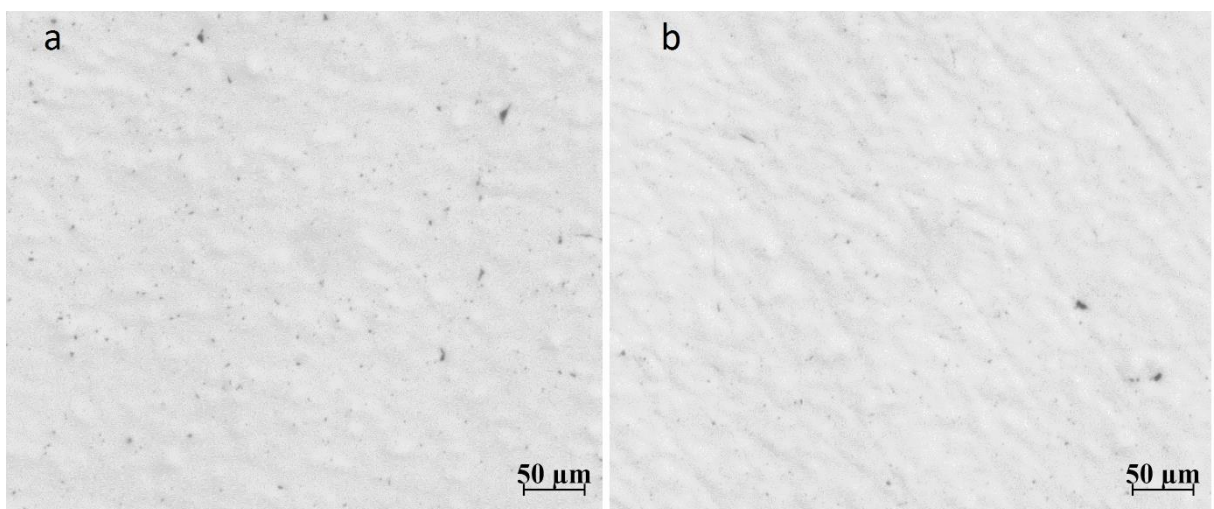


FIG. 5.8 - Morfologia da superfície polida e com tratamento térmico a 400 °C. Os pontos escuros sugerem presença de poros. Aumento de 100x.

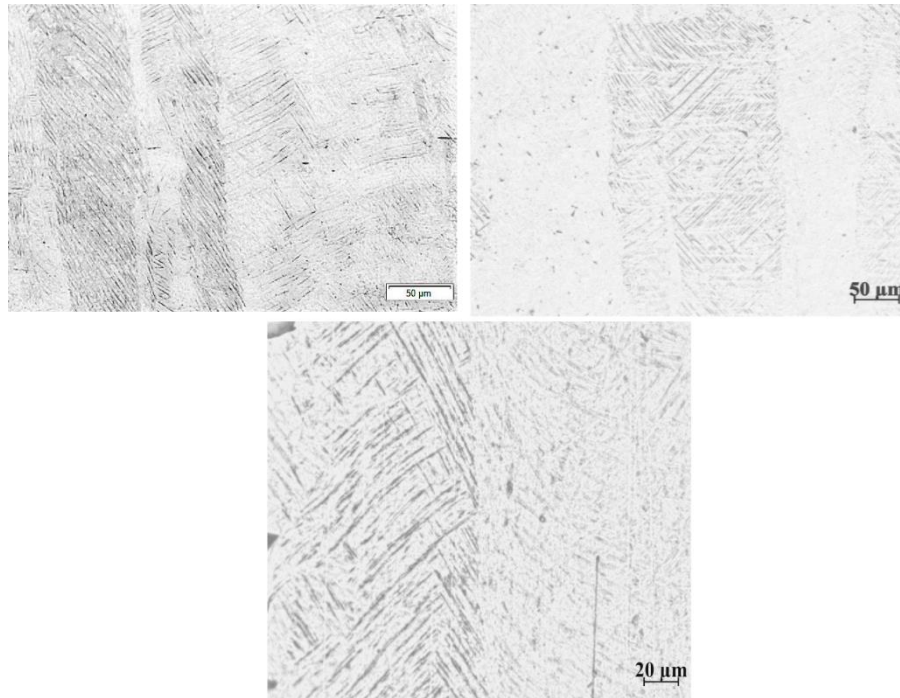
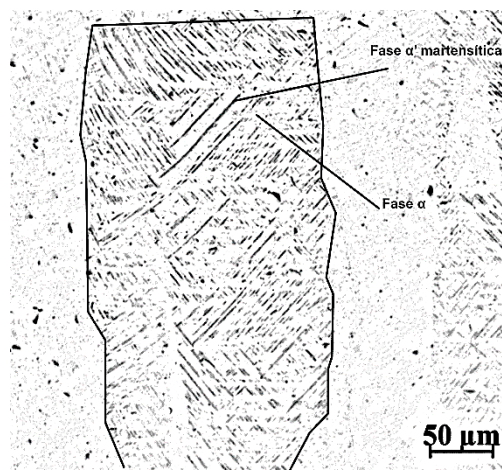


FIG. 5.9 - A microestrutura das amostras sinterizadas com grãos colunares alongados e orientados. a) Amostra sem tratamento térmico. 100x. b) Amostra após tratamento térmico a 400 °C. 100x. c) Amostra após tratamento térmico a 400 °C. 200x.

A microestrutura apresenta ausência de grãos β remanescentes da transformação da fase α em α' . Na FIG. 5.10 é mostrado o contorno do grão β primário, bem como a fase α' martensítica na forma de agulhas, dispostas na matriz



α.

FIG. 5.10 – Morfologia da amostra sinterizada e submetida ao tratamento térmico para alívio de tensões a 400 oC. Pode-se observar as fases α e α' .

5.1.3 MICROESTRUTURA – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Mostra-se na FIG. 5.11 imagens do cilindro ST obtidas com duas voltagens de operação do MEV. Na FIG. 5.11a, é possível observar a presença de maior número de microporos e partículas precipitadas, em relação à 5.11b. É possível observar a formação acicular da fase α' martensítica. Variando-se a voltagem usada nas análises, foi possível observar que com o aumento da voltagem as agulhas martensíticas são mais nítidas.

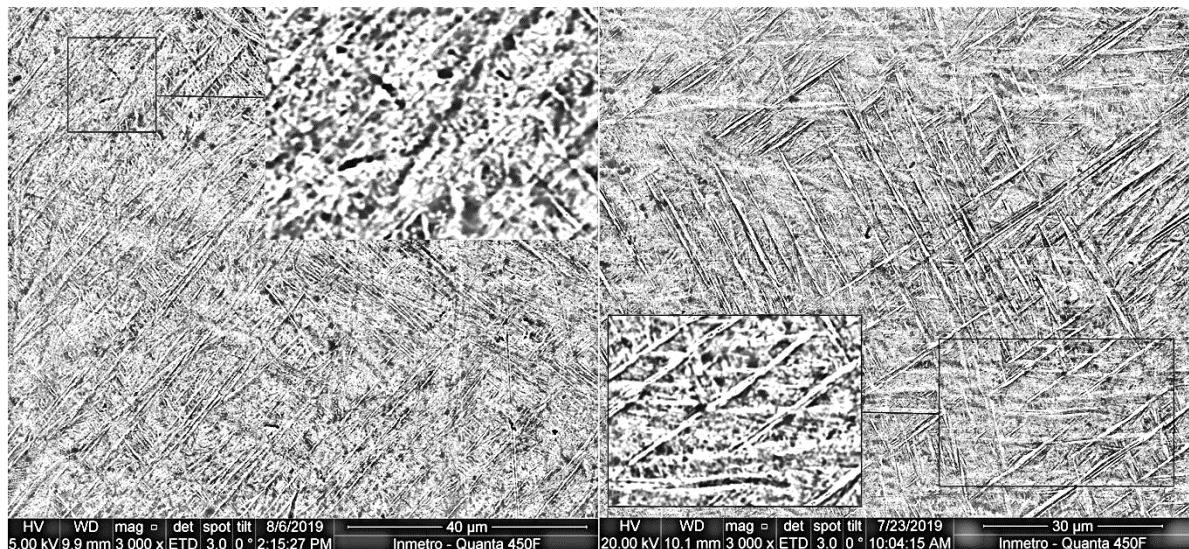
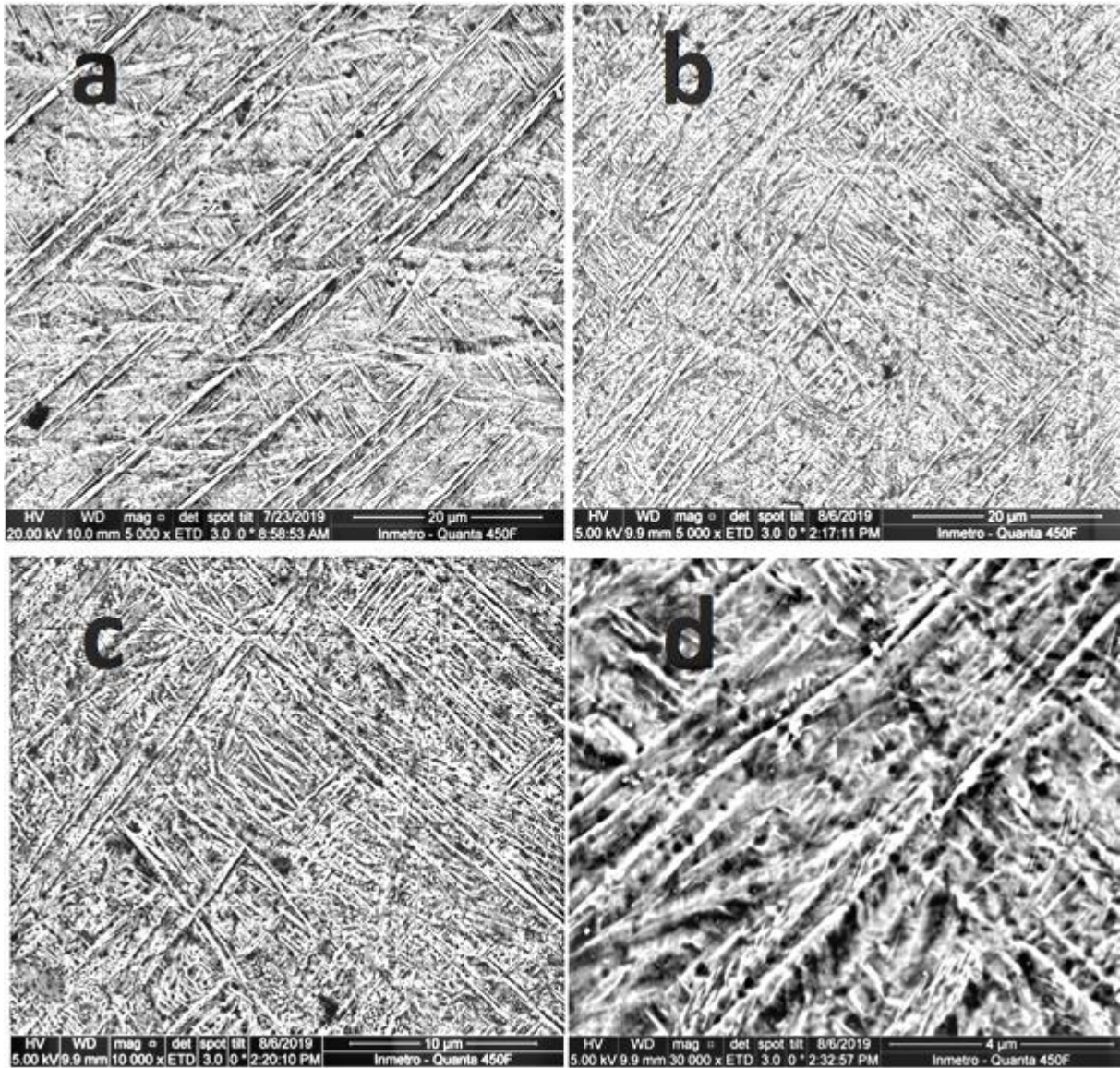


FIG. 5.11 – Morfologia do cilindro ST. a) Voltagem de 5kV. b) 20 kV mostra grãos mais bem definidos.

Foi utilizado um aumento de 5000x na FIG. 5.12a e 5.12b em diferentes voltagens, para observação dos poros e microporos. Foram identificados poros arredondados formados com a liberação de gás aprisionado, bem como poros alongados formados por fusão insuficiente, corroborando resultados de Y. ZHAI, H.

GALARRAGA E D.A. LADOS em 2016. Além da estrutura acicular orientada e a presença de poros foi possível identificar precipitados em aumentos de 10.000x e



30.000x (FIG. 5.12c e 5.12d). Mais uma vez foi constatado a influencia da voltagem na observação microestrutural. A maior voltagem facilitou a visualização dos precipitados, porém dificultou a observação de microagulhas orientadas e agrupadas ao longo da matriz.

FIG. 5.12 - Morfologia do cilindro ST. As imagens a) e b) foram utilizadas para visualização de poros e microporos em diferentes voltagens, c) e d) magnificação de 10k e 30k para visualizar microagulhas e precipitados.

Alguns trabalhos citam que os tratamentos térmicos para alívio de tensões até a temperatura de 500 °C induzem o envelhecimento e promovem a precipitação de partículas (G. LÜTJERING, 1998; E. SALLICA-LEVA *et al.*, 2016). No presente trabalho foram identificados precipitados entre as lamelas da fase α . Possivelmente, a precipitação ocorreu durante ou após a transformação da fase β para a fase α' (FIG. 5.13).

Segundo alguns autores como F.X. GIL MUR *et al.*, 2012, M. WANG *et al.*, 2016, Z. WHANG *et al.*, 2019, a presença das microagulhas é devido a fase β remanescente.

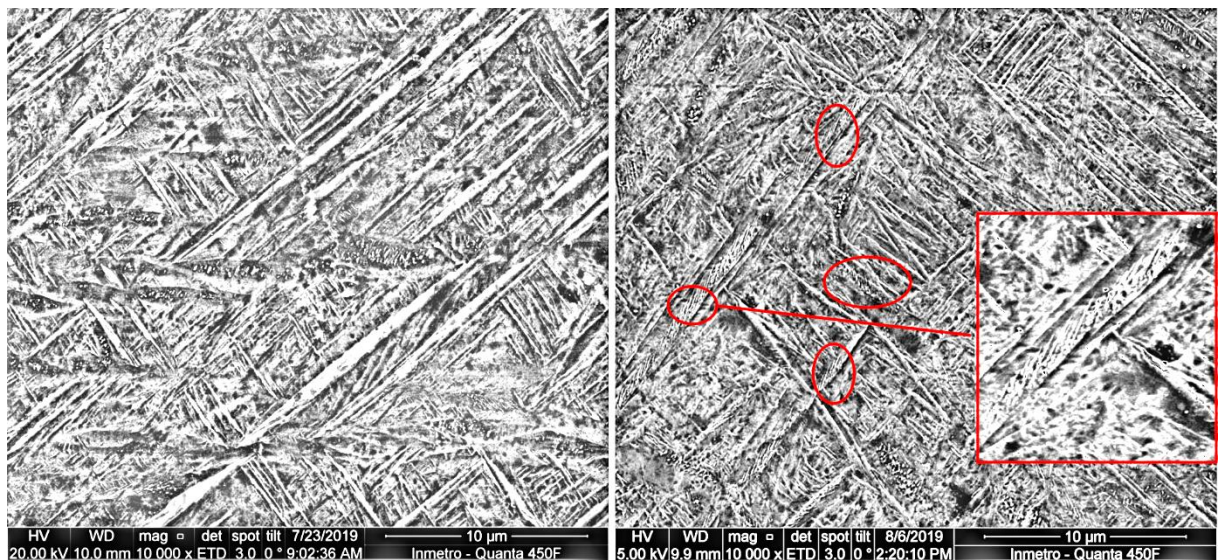


FIG. 5.13 – Morfologia da amostra após tratamento térmico. Na figura a esquerda com voltagem de 20 kV observa-se precipitados, porém as microagulhas que aparecem sob menor voltagem utilizada na figura da direita não são observadas.

Após o tratamento térmico as amostras foram analisadas para registrar as mudanças na microestrutura. Para esse objetivo optou-se pela magnificação de 10.000x nas voltagens de 5 e 20 kV. Na FIG. 5.14 mostra-se a variação da morfologia com o tratamento térmico. O tratamento de 400 °C promoveu ligeiro aumento no número dos precipitados, com uma aparente redução na quantidade de agulhas. Na temperatura de 450 °C houve um consistente aumento no número de lamelas da fase α , redução no número de precipitados e aumento no diâmetro das agulhas α' .

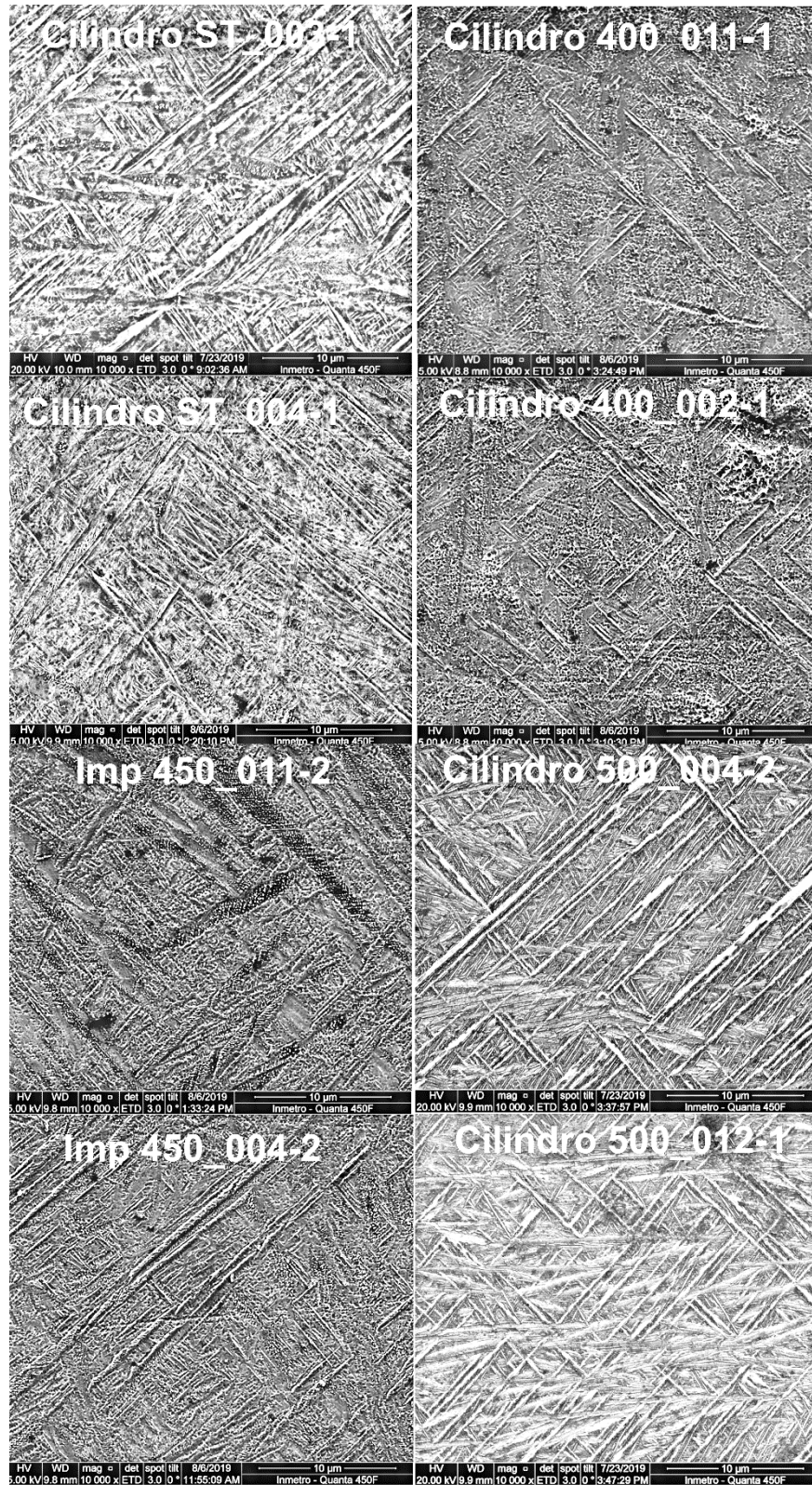


FIG. 5.14 – Morfologia das amostras após diferentes tratamentos térmicos para alívio das tensões.

Com o tratamento térmico a 500 °C foi observado o equilíbrio nos percentuais das fases α e α' com forte presença das lamelas e a formação dos precipitados. Foram observadas regiões claras ao redor da fase α' acicular, que correspondem a fase β , segundo S. LIU *et al.*, 2019, que receberam um melhor destaque na FIG. 5.15.

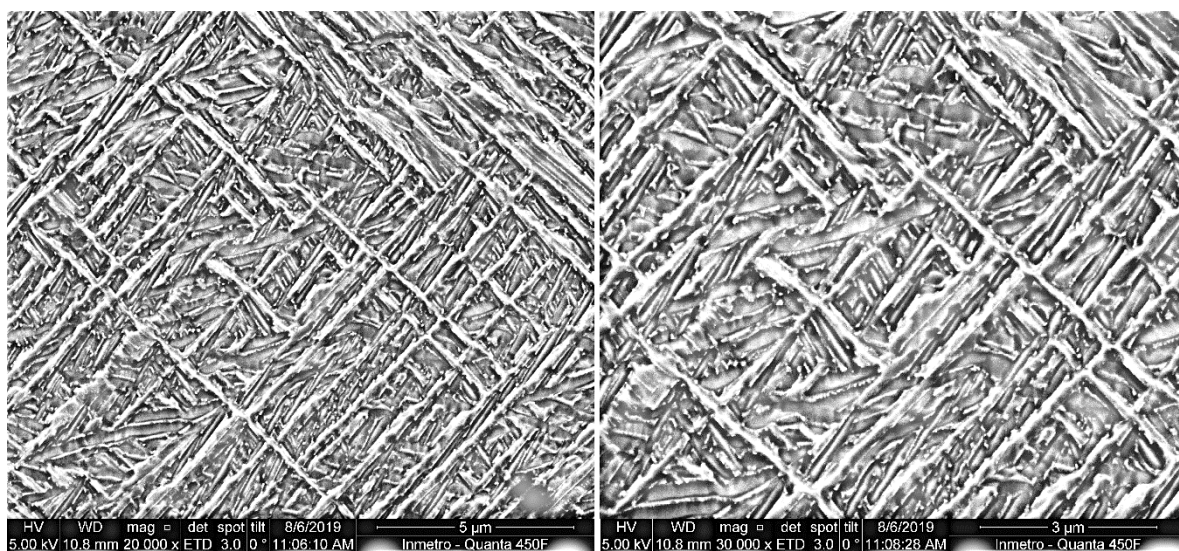


FIG. 5.15 - Morfologia da amostra após tratamento térmico a 500 °C. a) Grande quantidade de lamelas α e grãos β ao redor da fase α' acicular. b) Mesma região observada com aumento de 30000x com melhor identificação da fase α na forma de lamelas.

Com aumento de 50000x é possível visualizar precipitados próximos as lamelas. Foi empregada a técnica de EDS para a determinação da composição química semiquantitativa das amostras. Foram analisados três pontos, sendo o ponto 1 correspondente a lamela, o ponto 2 a agulha e o ponto 3 a partícula. A FIG. 5.16 representa um mosaico didático com os principais dados da análise. Na região inferior da figura mostra-se os picos sobrepostos, evidenciando que as três regiões coletadas apresentaram os mesmos componentes químicos.

Com emprego do software imageJ, os grãos foram identificados, separados, contados e tiveram sua área calculada. Para esta análise foram escolhidas amostras cilíndricas, sem tratamento térmico e com tratamento de 500 °C. Foram analisadas 3 imagens de cada amostra, as quais foram obtidas nas mesmas condições de voltagem e aumento. A voltagem adotada foi de 20 kV, já que permite uma boa

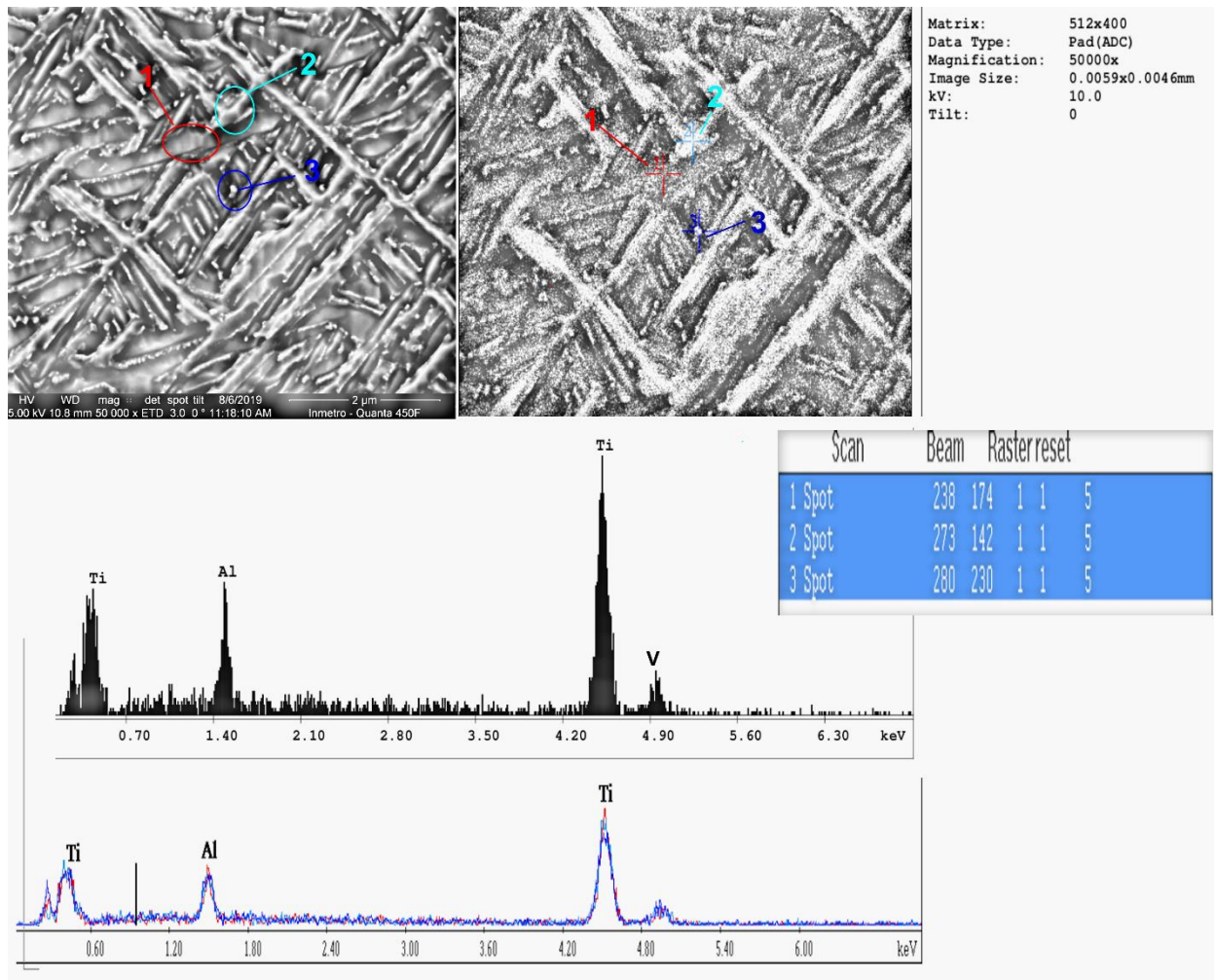


FIG. 5.16 - Mosaico da análise de EDS, mostrando 3 pontos coletados e sobreposição dos picos.

grãos e a magnificação de 10000x (FIG. 5.17). Nos cilindros submetidos ao tratamento térmico foram analisados 265 grãos e no sem tratamento térmico 336 grãos. A diferença entre os números denota o aumento de área dos grãos. Foi calculada a média e os resultados são apresentados na tabela 4. É possível verificar o aumento percentual de quase 83% no tamanho dos grãos.

Tabela 4 – Número de grãos analisados e área da fase acicular nas amostras antes e depois do tratamento térmico.

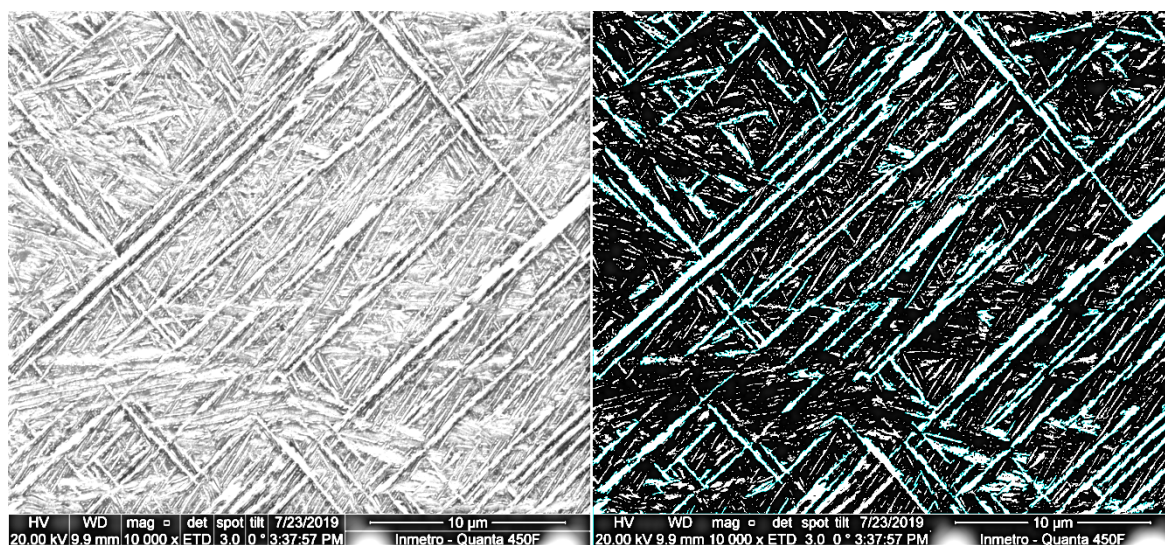
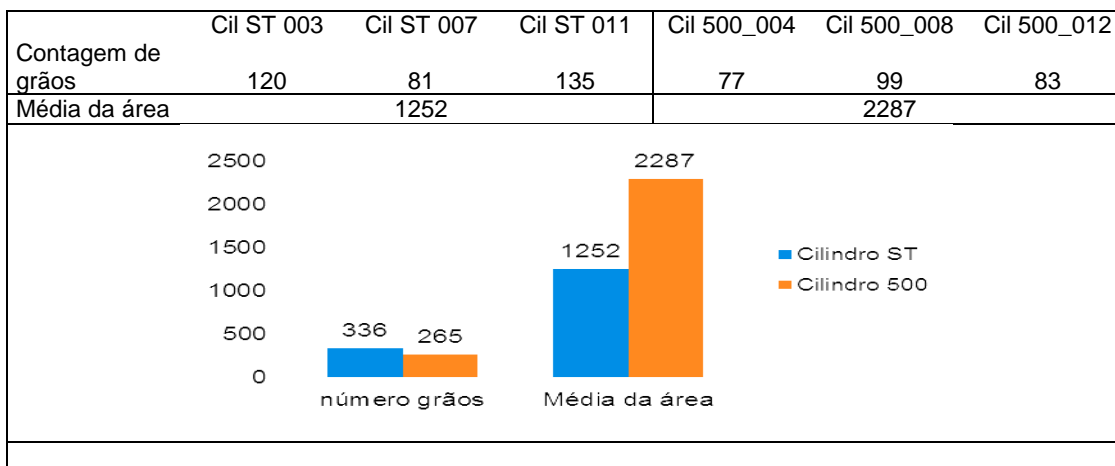
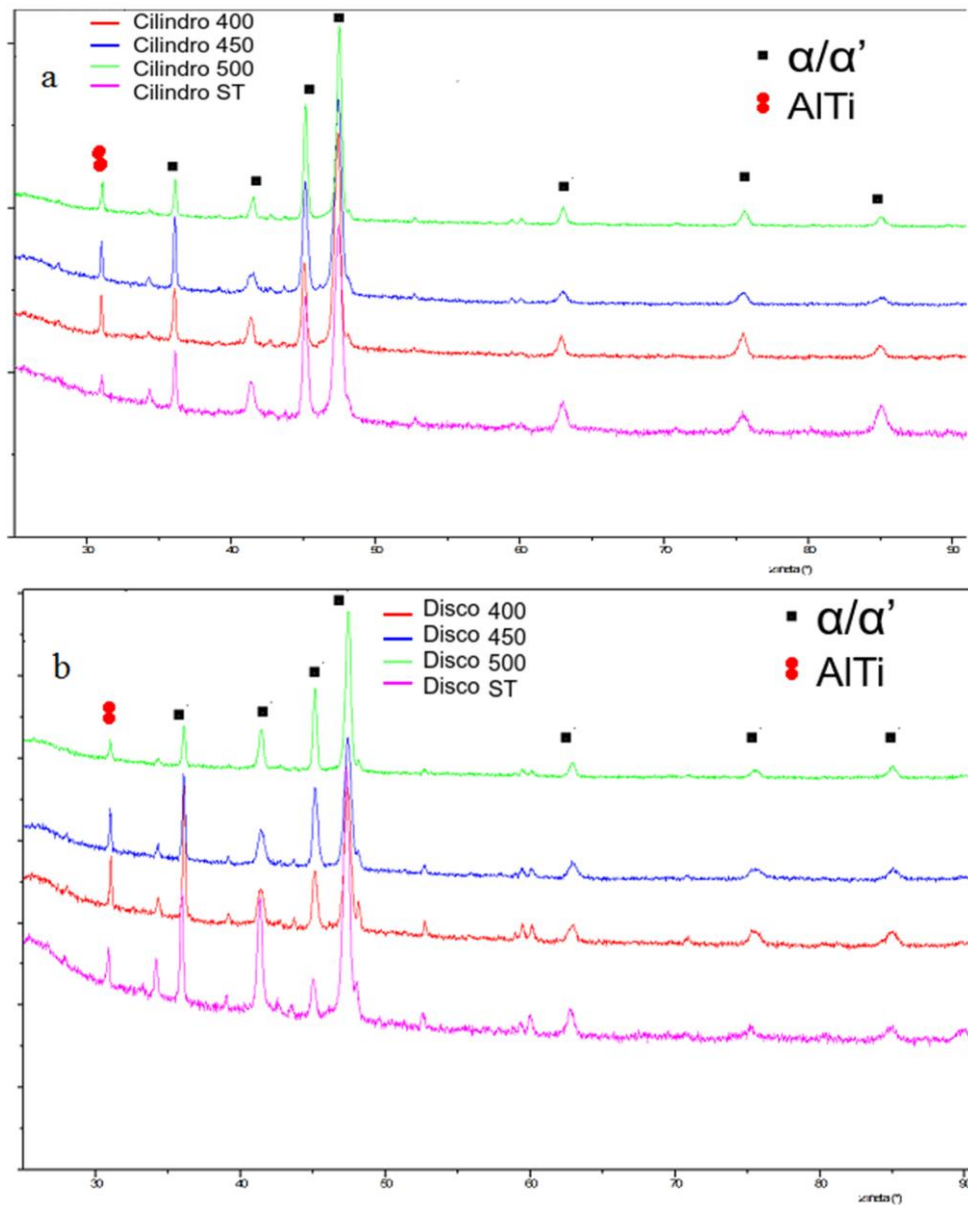


FIG. 5.17 – Morfologia dos cilindros após tratamento térmico usados no cálculo de área da fase acicular.

5.2 ANÁLISE REALIZADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os padrões de DRX antes e após todos os tratamentos térmicos são mostrados na FIG. 5.18. Todas as amostras foram submetidas à análise e apresentaram semelhanças, não sugerindo diferenças que pudessem ser atribuídas às geometrias. Para facilitar a análise, foi realizado um empilhamento dos padrões encontrados, permitindo uma melhor comparação. Em todas as amostras, foi

identificada a estrutura cristalina hexagonal compacta do titânio, correspondente as fases α e α' , porém não foi identificado nenhum pico que correspondesse a fase β .



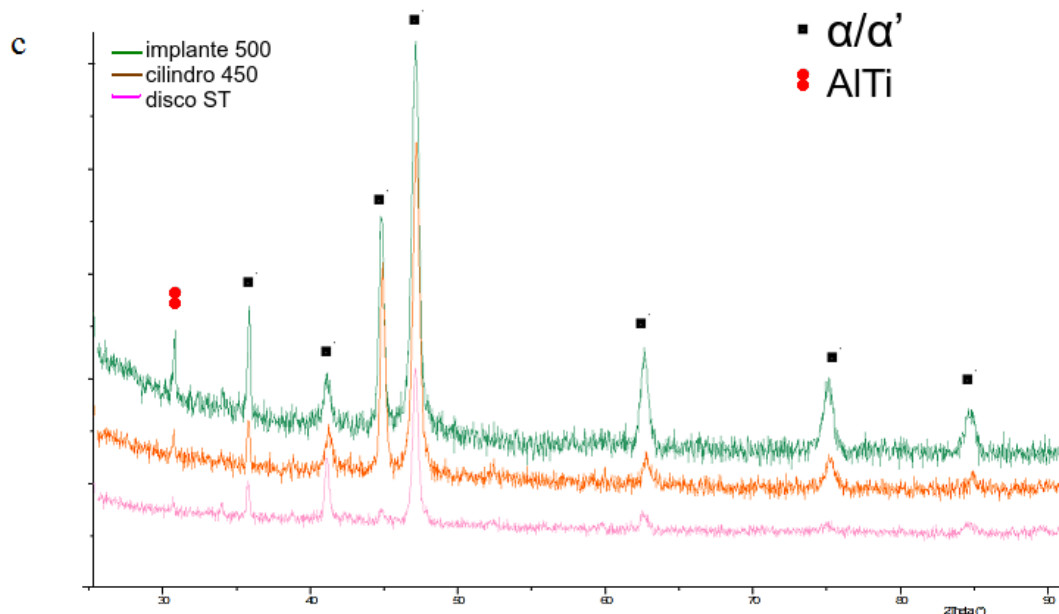


FIG. 5.18 – Gráficos comparativo da difração das amostras. a) Amostras na forma de cilindros. b) Amostras na forma disco. c) Comparação do padrão de difração entre as geometrias e tratamentos.

Os picos foram identificados como α/α' já que ambas as fases possuem a mesma estrutura e o padrão da difração determina picos em posições angulares semelhantes. A diferença entre α e α' é basicamente o percentual de soluto em solução na estrutura cristalina. A difusão do soluto durante o resfriamento rápido é limitada, proporcionando uma maior quantidade de vanádio na fase α' martensítica, em comparação com a fase α de equilíbrio (E. SALLICA-LEVA *et al.*, 2016).

As distorções nas redes cristalinas com a difusão heterogênea dos solutos, tornam inviável a quantificação das fases com precisão, por intermédio da difração de raio x.

5.3 FLUORESCÊNCIA

Os valores encontrados pela análise da composição química por fluorescência das amostras estão compatíveis com a literatura e são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Composição química dos discos (fluorescência de raios X).

Elementos	Concentração (peso)	(%	Ti G5 (ASTM B348)	Ti G23 (ASTM F136)
Al	6,174		5,50 - 6,75	5,5 – 6,5
Ti	89,651		saldo	saldo
V	4,035		3,5 – 4,5	3,5 – 4,5
C	0,021		0,08	0,08
N	0,023		0,05	0,05
O	0,096		0,20	0,13

5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As curvas encontradas no primeiro ciclo de aquecimento foram colocadas em um mesmo gráfico para facilitar a análise e são mostradas na FIG. 5.19. A área hachurada corresponde a um pico endotérmico e representa a transformação da fase α em β . Todas as amostras iniciaram a transformação um de 700 °C e terminaram em aproximadamente 800 °C. O pico das curvas ficou em torno de 770 °C apresentando uma pequena variação entre as amostras. A área hachurada corresponde a entalpia da transformação de fase. Considerando a diferença das áreas encontradas entre as amostras, é possível sugerir a interferência da geometria na microestrutura do material. A maior energia de entalpia foi registrada para o cilindro e a menor para o disco. Entre 480 e 500 °C, é possível verificar um pequeno pico exotérmico, mais evidente na amostra na forma de disco. Este pico segundo E. SALICA *et al.* em 2016, pode estar relacionado à movimentação e rearranjo das discordâncias, proporcionando um alívio de tensões. A análise da microdureza no **subtítulo 5.5.1**, mostrou que o grupo disco foi o único que obteve redução de dureza com o tratamento térmico.

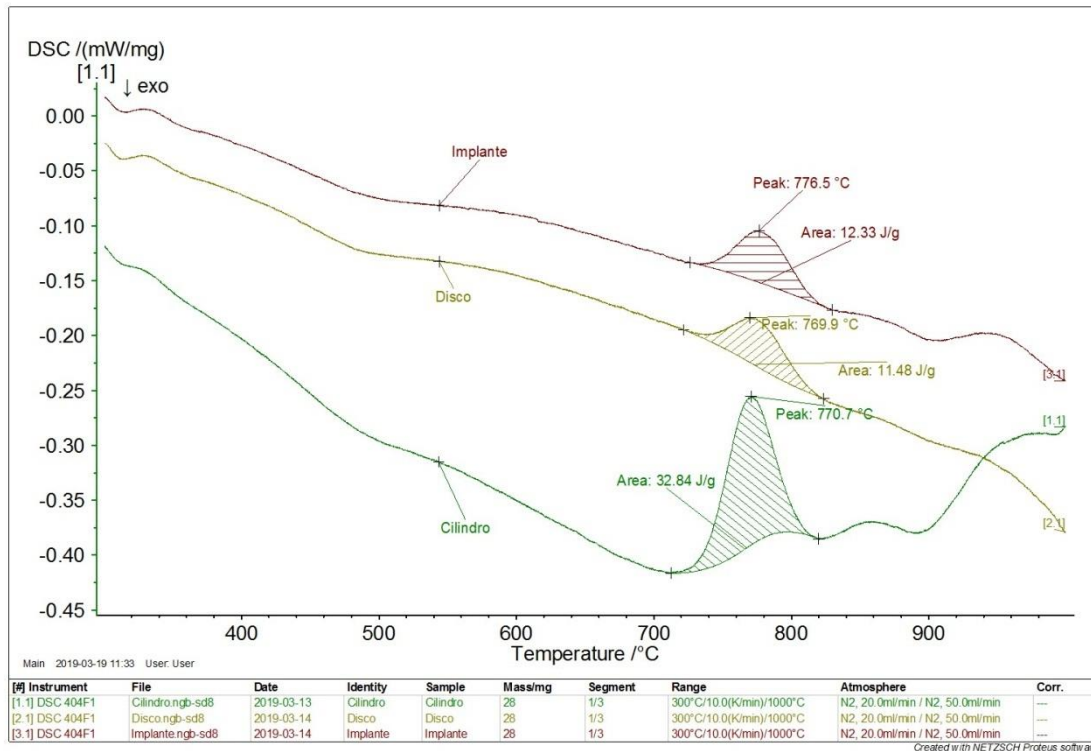


FIG. 5.19 – Curvas do primeiro ciclo de aquecimento obtidas na análise DSC. A área hachurada em cada curva representa a entalpia da transformação de fase.

Na FIG. 5.20 são mostrados os picos para o segundo ciclo de aquecimento. Não foram verificadas novas curvas endotérmicas, o que sugere a estabilização da fase β . As curvas próximas a temperatura de 400 °C, estão relacionadas ao erro do equipamento e devem ser desconsideradas. A FIG. 5.21 mostra a sobreposição das curvas de aquecimento e de resfriamento nos dois ciclos realizados, para possibilitar a visualização completa do processo.

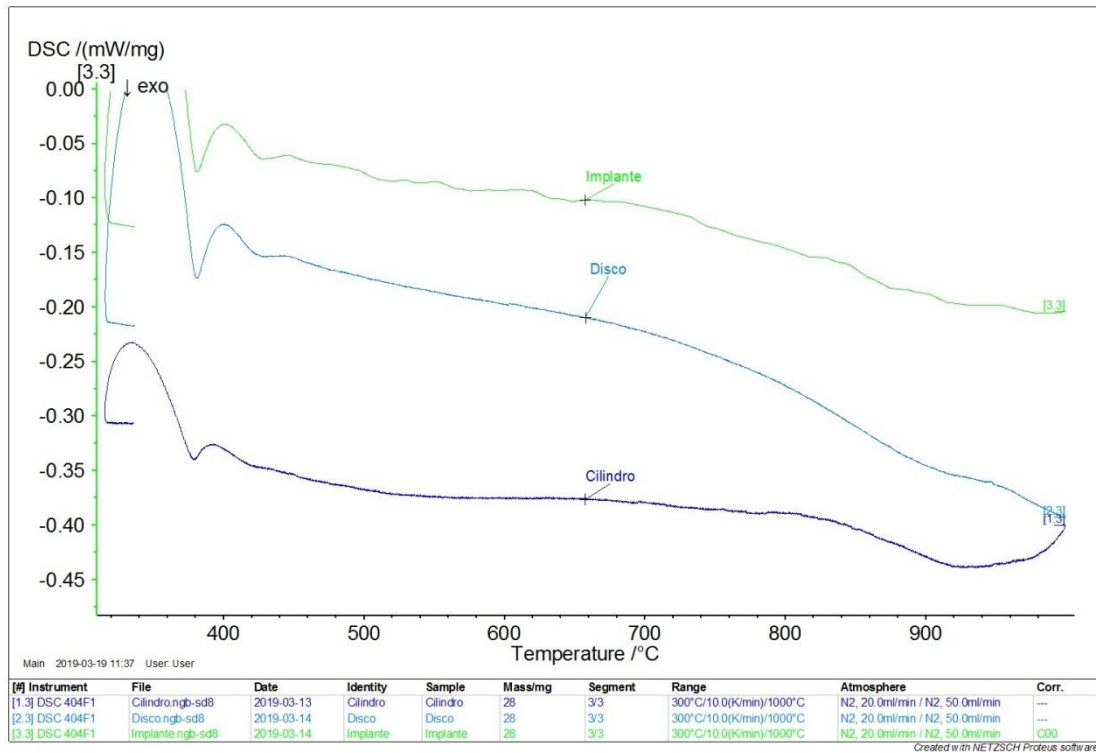


FIG. 5.20 – Curvas obtidas na de análise DSC. A ausência de curvas formadas entre 700 e 800 °C, sugere a estabilidade do material e não houve transformação de fases.

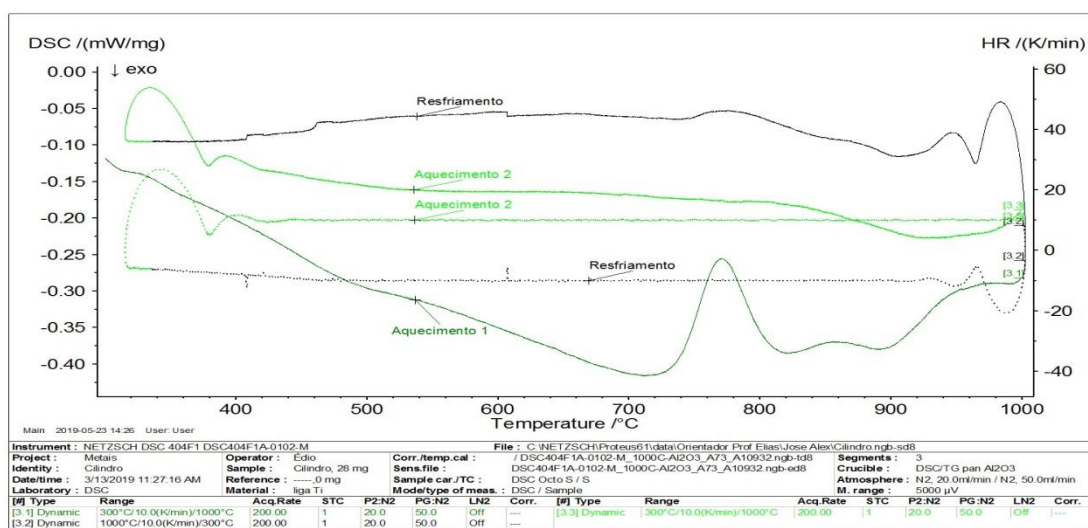


FIG. 5.21 - Curvas obtidas na análise DSC. Sobreposição das curvas de aquecimento e resfriamento nos dois ciclos realizados.

5.5 MICRODUREZA VICKERS

As diferenças entre as médias de microdureza quando apresentam um valor com até dez pontos, podem estar relacionadas ao erro da metodologia, já que a medida é feita manualmente usando como referência os vértices da microindentação. Ou seja, dois operadores podem encontrar valores distintos de microdureza, ao medir a mesma marcação. Desta forma torna-se impossível afirmar se existe ou não diferença entre médias quando as diferenças são pequenas. Na análise estatística este erro é classificado como erro aleatório. Todos os grupos analisados após a realização das medidas e determinação das médias mostraram que houve diferença na microdureza entre as amostras tratadas, estabelecida através do cálculo da variância, já que o F calculado foi maior que o F crítico (tabela 6). O teste de Tukey foi utilizado para determinar a existência ou não de diferenças significativas entre as médias das amostras dentro de cada grupo. Uma característica deste teste, é que em virtude do número de medições o erro aleatório torna-se irrelevante.

Tabela 6 – Variação entre as microdurezas dos grupos. O valor do F calculado quando maior que F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.

Análise da variância			
	F calculado	F crítico	Valor-P
Implantes	20,17	2,14	$1,04 \times 10^{-14}$
Discos	29,42		$9,68 \times 10^{-19}$
Cilindros	13,99		$2,63 \times 10^{-11}$

5.5.1 MICRODUREZA DOS GRUPOS

Grupo Implantes

As médias das microdurezas Vickers de cada amostra, bem como a variação dos valores medidos estão representadas graficamente na FIG. 5.22, 5.23, e na tabela 7 são apresentados os valores numéricos da diferença das médias. A diferença mínima significativa (DMS), encontrada foi de 25,73. As medidas, as médias e o erro calculado, foram obtidos por intermédio da planilha descrita no capítulo 4.27. Nesse grupo, após os tratamentos térmicos realizados, todas as amostras tiveram a microdureza Vickers aumentada, de forma significativa. No entanto, a análise das médias entre o grupo após tratamento térmico, não mostrou diferença entre as amostras. De fato, não foram observadas mudanças relevantes na microestrutura deste grupo, após tratamento térmico. Em virtude do resfriamento rápido durante a manufatura aditiva, é esperado um acúmulo de tensões que serão aliviadas com o tratamento térmico. Dos três grupos analisados, o grupo implante foi o único que teve uma dureza das amostras sem tratamento inferior as amostras

tratadas. A geometria de manufatura dos implantes foi planejada para promover alívio de tensões sem a necessidade do tratamento térmico.

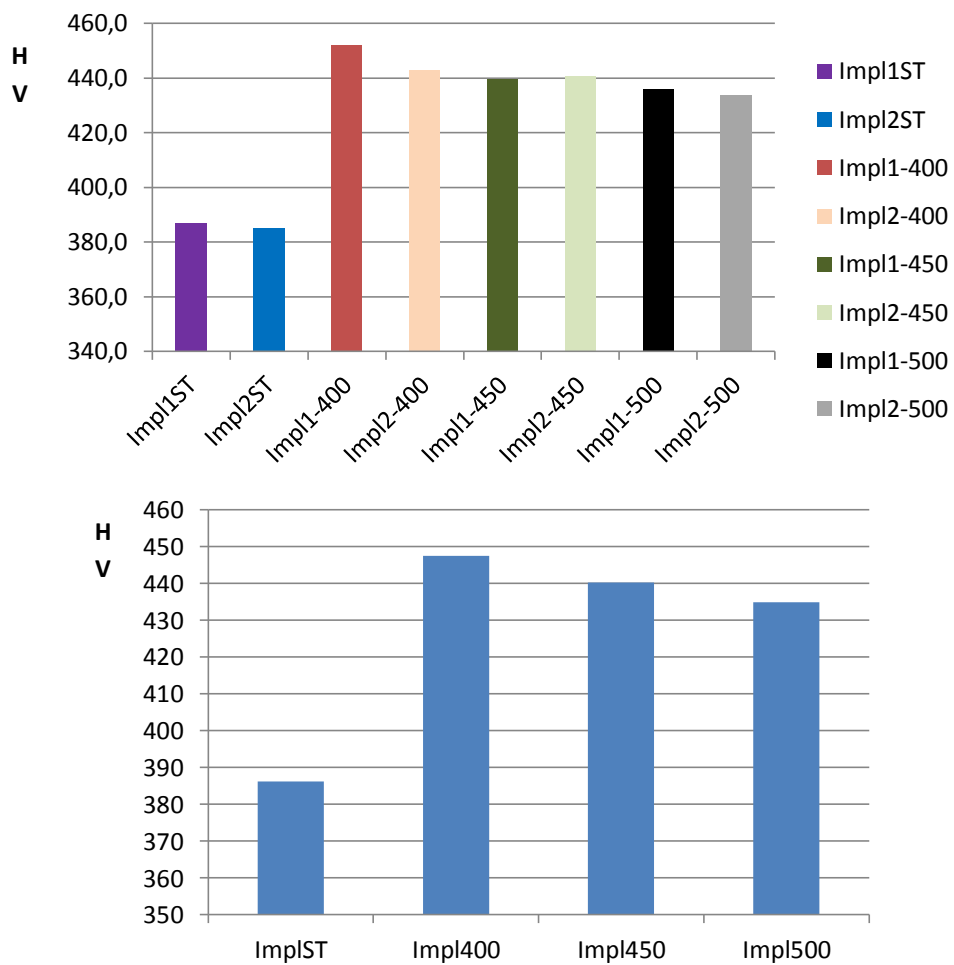


FIG. 5.22 - Variação das médias dos diferentes grupos de implantes.

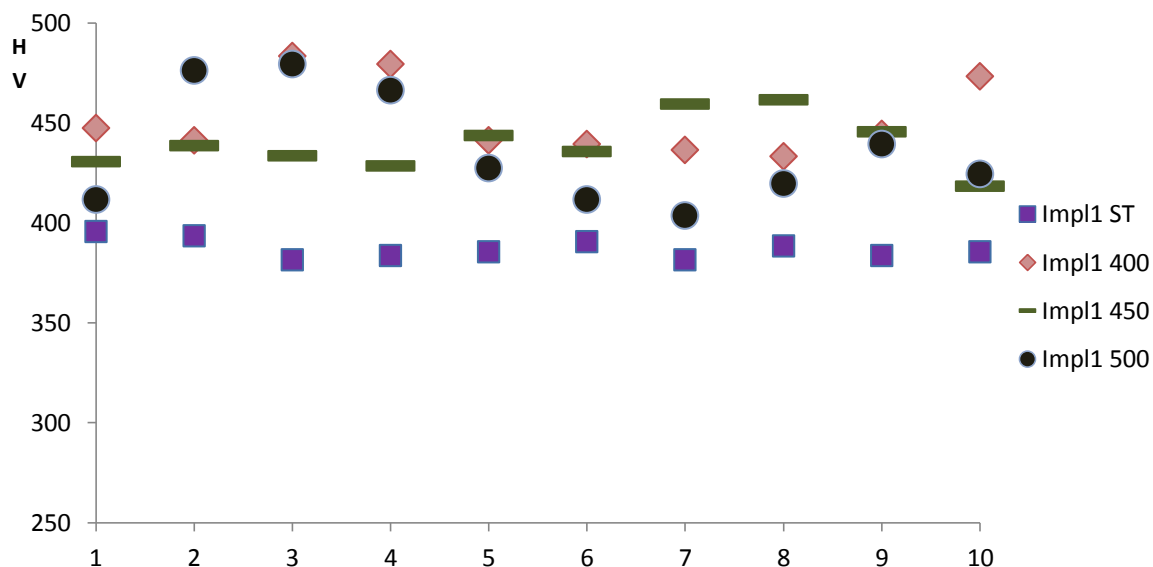


FIG. 5.23 - Variação da microdureza dos implantes ao longo do comprimento.

As amostras sem tratamento térmico apresentaram comportamento homogêneo quanto a microdureza. Isso indica um aparente controle no processo de fabricação, considerando as observações realizadas por L. THIJS *et al.* em 2010.

Tabela 7 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos implantes em relação a média DMS.

	Impl1ST	Impl2ST	Impl1-400	Impl2-400	Impl1-450	Impl2-450	Impl1-500	Impl2-500
Impl1ST	0,0	1,7	65,0	56,0	52,6	53,8	49,0	46,9
Impl2ST	1,7	0,0	66,7	57,7	54,3	55,5	50,7	48,6
Impl1-400	65,0	66,7	0,0	9,0	12,4	11,2	16,02	18,1
Impl2-400	56,0	57,7	9,0	0,0	3,4	2,2	7,02	9,1
Impl1-450	52,6	54,3	12,4	3,4	0,0	1,2	3,6	5,72
Impl2-450	53,8	55,5	11,2	2,2	1,2	0,0	4,84	6,96
Impl1-500	49,0	50,7	16,02	7,02	3,6	4,84	0,0	2,12
Impl2-500	46,9	48,6	18,14	9,14	5,72	6,96	2,12	0,0
Média	387	385,3	452	443	439,6	440,8	436	433,9
Erro ±	9	12	25	20	21	27	33	30
DP	4,9	9,3	19,0	11,7	13,5	20,7	28,2	25,4
			F calc	dms				
			20,17	25,73				

Grupo Discos

Os valores encontrados para a microdureza do disco 1 ST (sem tratamento), foram compatíveis com os encontrados nas amostras dos demais grupos não tratados. No entanto a média do disco 2 ST foi maior, mesmo comparando com os demais grupos ST, sugerindo diferença no processo de manufatura, sendo assim para efeito didático foi desconsiderado o resultado individual do disco 2 ST.

As médias de cada amostra, bem como a variação dos valores medidos são apresentadas graficamente na FIG. 5.24 e 5.25. Na tabela 8, são mostrados os valores numéricos da diferença das médias. A diferença mínima significativa (DMS), encontrada foi de 14,51. É possível verificar que houve uma diminuição da dureza com os tratamentos de 400 e 450 °C, sugerindo que as temperaturas utilizadas foram eficazes na promoção do alívio de tensões. No entanto, com o tratamento a 500 °C, houve um aumento na dureza. A variação da microdureza nos discos apresentou comportamento diferente em relação aos implantes. As amostras sem tratamento apresentaram diferença significativa entre si. Na FIG. 5.23 mostram-se as médias das microdurezas das amostras agrupadas pelo tipo de tratamento.

Na revisão de literatura realizada por B. SONG *et al.* em 2015, foi descrito que nas técnicas de manufatura aditiva a laser, existe uma variação significativa das propriedades mecânicas entre os lotes de peças produzidas. Essa inconsistência é atribuída ao controle menos preciso das características microestruturais e da arquitetura do projeto, que é altamente dependente de moldes e processamento manual. No entanto, todas as amostras do presente trabalho pertencem ao mesmo lote, apesar disso a diferença entre os dois discos não pode ser ignorada. Uma causa provável para essa variação talvez seja a posição na plataforma de fabricação, sugerindo que o afastamento da peça em relação ao centro da plataforma influencie de alguma forma nas propriedades mecânicas em virtude do acúmulo de tensões. Sendo assim, considerando alguma alteração em decorrência do processamento e descartando, portanto a diferença encontrada entre os discos ST. A análise dos dados da tabela 8 mostra que os resultados obtidos no teste de Tukey, indicam que o tratamento térmico de 400 e 450 °C reduziram a microdureza das amostras com alívio das tensões de forma homogênea. Enquanto que no tratamento a 500 °C a diferença não foi significativa em comparação com as

amostras não tratadas. Ou seja, considerando que a posição da peça tenha tido alguma influência no acúmulo de tensões, o tratamento térmico homogeneizou as amostras, eliminando as possivelmente as eventuais diferenças.

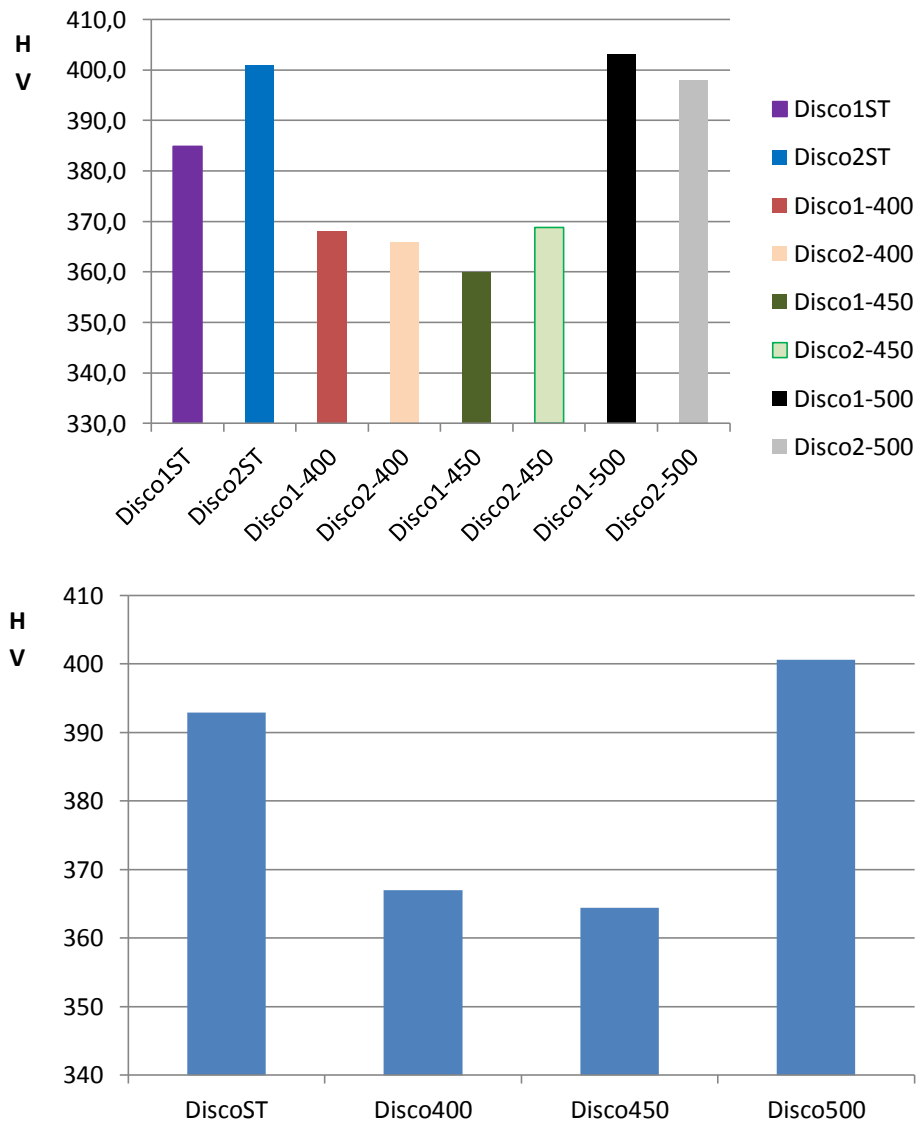


FIG. 5.24 - Variação das médias das microdurezas dos discos com o tratamento térmico.

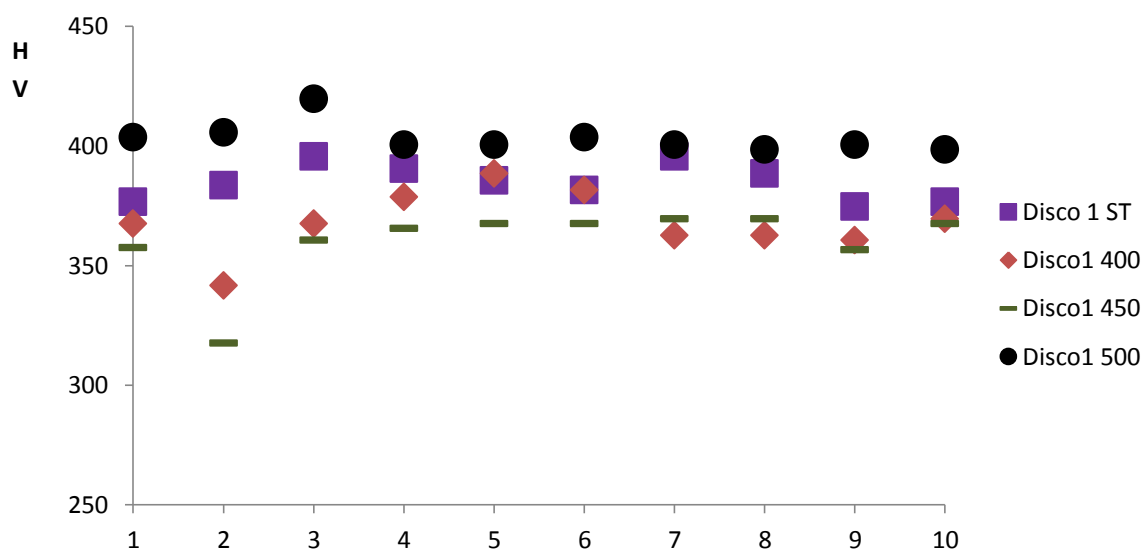


FIG. 5.25 - Variação da microdureza dos discos ao longo do diâmetro antes e após o tratamento térmico.

Tabela 8 - Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos discos em relação a média DMS

	Disco1ST	Disco2ST	Disco1-400	Disco2-400	Disco1-450	Disco2-450	Disco1-500	Disco2-500
Disco1ST	0,0	16,1	16,8	19,0	24,9	16,1	18,3	13,1
Disco2ST	16,1	0,0	32,9	35,1	41,0	32,2	2,2	3,0
Disco1-400	16,8	32,9	0,0	2,2	8,1	0,7	35,1	29,9
Disco2-400	19,0	35,1	2,2	0,0	5,9	2,9	37,3	32,1
Disco1-450	24,9	41,0	8,1	5,9	0,0	8,8	43,2	38
Disco2-450	16,1	32,2	0,7	2,9	8,8	0,0	34,4	29,2
Disco1-500	18,3	2,2	35,1	37,3	43,2	34,4	0,0	5,2
Disco2-500	13,1	3,0	29,9	32,1	38	29,2	5,2	0,0

	Disco 1 ST	Disco 2 ST	Disco1 400	Disco2 400	Disco1 450	Disco2 450	Disco1 500	Disco2 500
Média	384,9	401	368,1	365,9	360	368,8	403,2	398
Erro ±	11	11	15	10	17	30	10	10
DP	7,7	8,7	13,1	6,7	15,7	13,3	6,2	6,0

F calc	dms
29,42	14,51

Grupo Cilindros

Os valores das microdurezas das amostras cilíndricas são mostrados nas FIG. 5.26 e 5.27 e na tabela 9. A diferença mínima significativa (DMS), encontrada foi de 28,84. Neste grupo foi obtido um pequeno aumento na dureza, com os tratamentos de 400 e 450 °C, porém não foi considerado significativo. Mesmo assim é apresentada a sugestão que a geometria influencia no acúmulo de tensões residuais. O tratamento a 500 °C aumentou a microdureza do material.

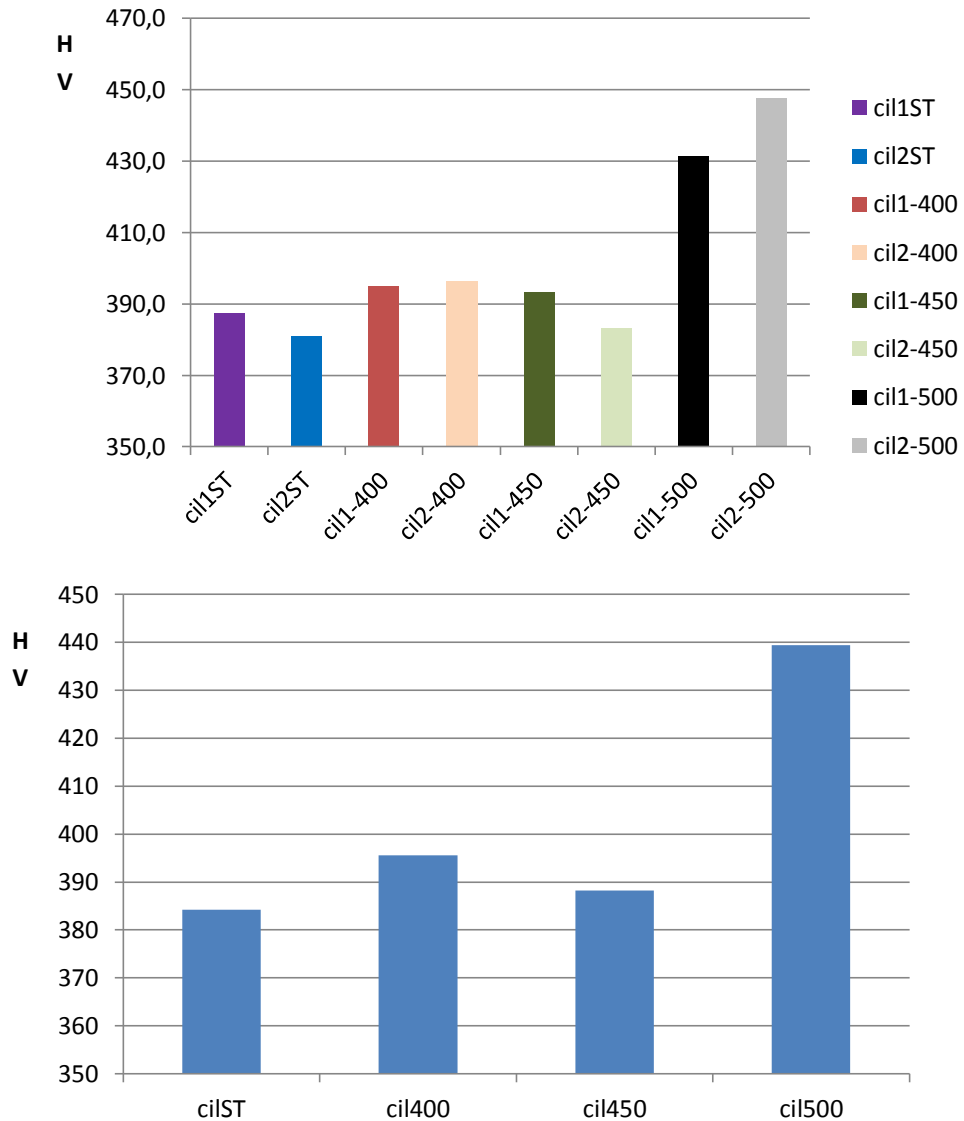


FIG. 5.26 - Variação das médias dos valores obtidos na medida da microdureza dos diferentes grupos de cilindros antes a após tratamento térmico.

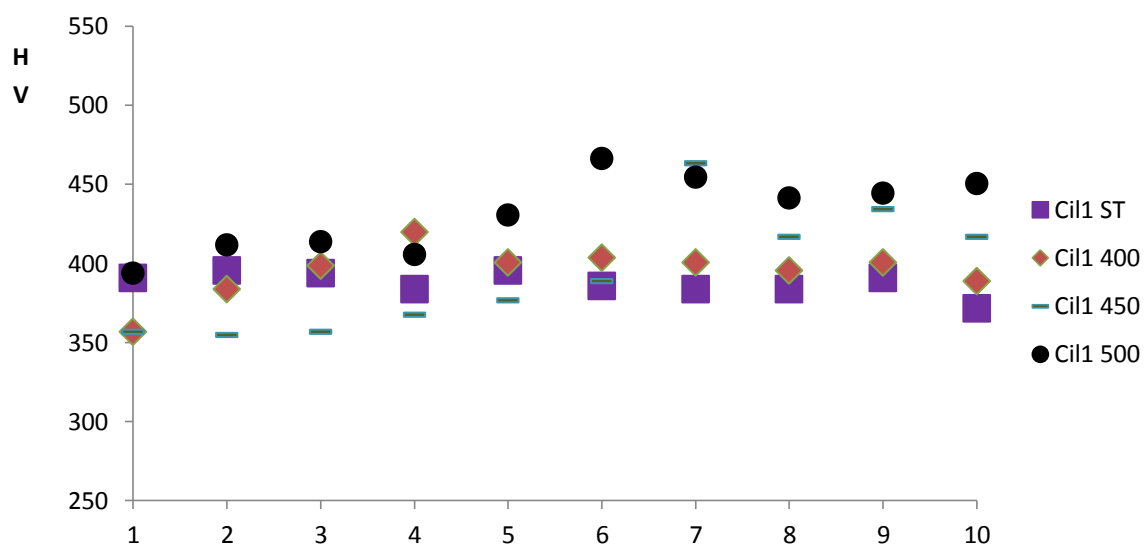


FIG. 5.27 - Variação dos valores obtidos na medida da microdureza dos cilindros ao longo do comprimento antes e após o tratamento térmico.

Tabela 9 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas dos cilindros em relação a média DMS.

	cil1ST	cil2ST	cil1-400	cil2-400	cil1-450	cil2-450	cil1-500	cil2-500
cil1ST	0,0	6,3	7,4	9,0	5,8	4,2	43,8	60,2
cil2ST	6,3	0,0	13,7	15,3	12,1	2,1	50,1	66,5
cil1-400	7,4	13,7	0,0	1,6	1,6	11,6	36,38	52,8
cil2-400	9,0	15,3	1,6	0,0	3,2	13,2	34,78	51,2
cil1-450	5,8	12,1	1,6	3,2	0,0	10,0	38,02	54,44
cil2-450	4,2	2,1	11,6	13,2	10,0	0,0	47,98	64,4
cil1-500	43,8	50,1	36,38	34,78	38,02	47,98	0,0	16,42
cil2-500	60,2	66,5	52,8	51,2	54,44	64,4	16,42	0,0

	cil1ST	cil2ST	cil1-400	cil2-400	cil1-450	cil2-450	cil1-500	cil2-500
Média	387,4	381,1	394,8	396,4	393,2	383,2	431,2	447,6
Erro ±	10	10	18	16	39	21	29	26
DP	7,4	6,4	16,4	14,6	37,8	19,4	24,0	19,7

F calc	DMS
13,99	28,84

Todos os cilindros tratados a 500 °C apresentaram aumento significativo da microdureza em comparação aos grupos sem tratamento ou como

recebidos. Considerando a evolução da microestrutura (capítulo 5.1.3) que mostrou o aumento no tamanho dos grãos, era de se esperar uma diminuição da dureza. No entanto J. SIENIAWSKI *et al.* em 2013, citaram que apesar do tamanho dos grãos influenciar na microdureza, outras variáveis também influenciam. M. WANG *et al.* em 2016, observaram o aumento no tamanho das agulhas martensíticas e apesar disso constataram o aumento da dureza e módulo de elasticidade. Z. WANG *et al.* em 2019, atribuíram o aumento da dureza ao aumento do número de partículas da fase β que surgem entre as fases α e α' . No presente trabalho, pode-se observar na FIG. 5.13 é possível verificar partículas entre as fases α e α' .

Comparando os dados das FIGs. 5.22, 5.24 e 5.26, pode-se concluir que existe diferença da influência da temperatura na microdureza. Este resultado pode ser associado a dimensão e forma das amostras. As dimensões das amostras influenciam na microestrutura final e fases.

5.5.2 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA MICRODUREZA

Com base no cálculo da variância (F calculado foi maior que o F crítico, (tabela 10), pode-se observar que existe diferença da microdureza obtida entre os diversos grupos.

Tabela 10 – Dados da análise da variância das médias dos grupos. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.

Análise da variância			
	F calculado	F crítico	Valor-P
Amostras ST	8,29	2,38	$7,27 \times 10^{-06}$
Amostras 400	67,24		$5,89 \times 10^{-22}$
Amostras 450	25,78		$3,38 \times 10^{-13}$
Amostras 500	9,45		$1,63 \times 10^{-06}$

Amostras como recebidas ou sem tratamento térmico (ST)

Entre as amostras sem tratamento, a dureza variou entre 381 (cil2ST) e 401 (disco2ST), correspondendo a uma diferença de 5% entre o maior e menor valor (FIG. 5.28). A pequena diferença permite desconsiderar essa variação. Porém, ao submeter as médias ao teste de Tukey, foi possível verificar que o disco2ST tem maior dureza com confiabilidade de 95% da análise.

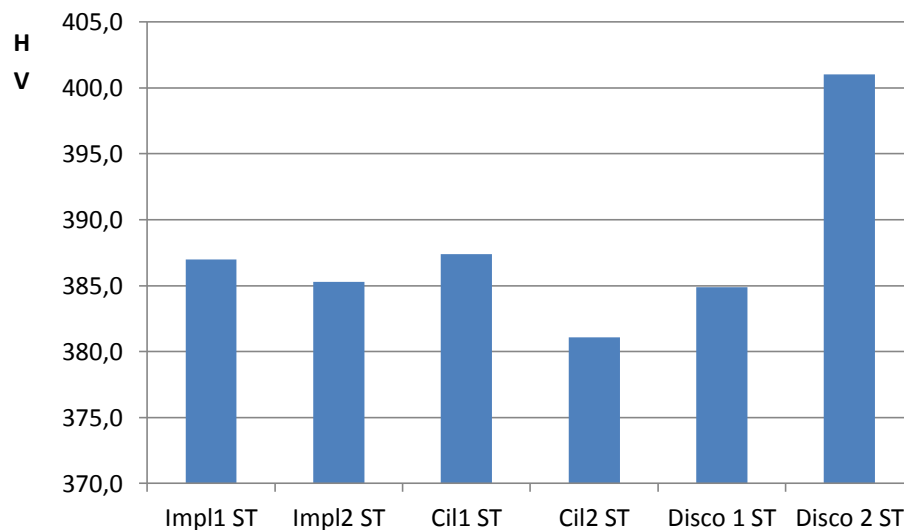


FIG. 5.28 - Média das amostras sem tratamento térmico.

Após análise da variância foi calculado um valor de DMS de 9,92. Na tabela 11 são mostrados os valores obtidos pelo teste de Tukey, indicando que todas as amostras apresentam dureza similar, podendo, portanto, serem consideradas iguais, exceto a amostra disco2ST. Essa discrepância pode ser um indicativo de uma alteração nos parâmetros de manufatura da peça.

Em virtude do ciclo térmico de aquecimento e à alta taxa de resfriamento característica do processo de manufatura aditiva com laser, o substrato do material funciona como meio de extração de calor e promove o resfriamento e a solidificação da poça de fusão. Em consequência as peças produzidas apresentam tensão residual, grãos refinados e a fase martensita hexagonal (α') como microestrutura final (L. THIJS *et al.*, 2010; L. FACCHINI *et al.*, 2010).

Tabela 11 - Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras sem tratamento térmico em relação a média DMS.

	Impl1 ST	Impl2 ST	Cil1 ST	Cil2 ST	Disco 1 ST	Disco 2 ST
Impl1 ST	0,0	1,7	0,4	5,9	2,1	14,0
Impl2 ST	1,7	0,0	2,1	4,2	0,4	15,7
Cil1 ST	0,4	2,1	0,0	6,3	2,5	13,6
Cil2 ST	5,9	4,2	6,3	0,0	3,8	19,9
Disco 1 ST	2,1	0,4	2,5	3,8	0,0	16,1
Disco 2 ST	14,0	15,7	13,6	19,9	16,1	0,0

	Impl1 ST	Impl2 ST	Cil1 ST	Cil2 ST	Disco 1 ST	Disco 2 ST
Média	387,0	385,3	387,4	381,1	384,9	401,0
Erro ±	9	12	10	10	11	11
DP	4,9	9,3	19,0	11,7	13,5	20,7

F calc	DMS
8,29	9,92

Os resultados obtidos no presente trabalho mostram que a dureza das peças em em todas as geometrias recebidas no estado como sinterizadas, possuem microdureza em torno de 385 HV. Em 2010 L. THIS *et al.*, realizaram a análise de microdureza em peças de mesma geometria, variando apenas os parâmetros relacionados à potência (W), energia (J/m) espaçamento da varredura (μm) e velocidade (mm/s). Eles encontraram dureza entre 381 e 479 HV e o menor valor foi para amostras produzidas com menor energia enquanto o maior valor para amostras produzidas com maior energia.

Amostras tratadas a 400 e 450 °C

Os valores das microdurezas desse grupo são mostrados na FIG. 5.29. O comportamento das amostras foi linear indicando clara influência da geometria da peça na resposta ao tratamento térmico. Os discos apresentaram melhor comportamento no tratamento térmico para alívio de tensões sua microdureza foi reduzida, obtendo resultados com valores semelhantes aos encontrados por E. BRANDL. E D. GREITEMEIER em 2012, cujas amostras com geometria cúbica, foram aquecidas a temperatura acima de 1200 °C, ficando a dureza entre 301 HV e 346 HV. Na análise obtida no DSC, foi possível observar que a liga na forma de disco, apresentou menores valores de entalpia para mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$, o que

pode sugerir alguma relação com a geometria. Sendo assim uma melhor compreensão da influência da geometria no tratamento, pode proporcionar uma economia considerável no tratamento pós processamento.

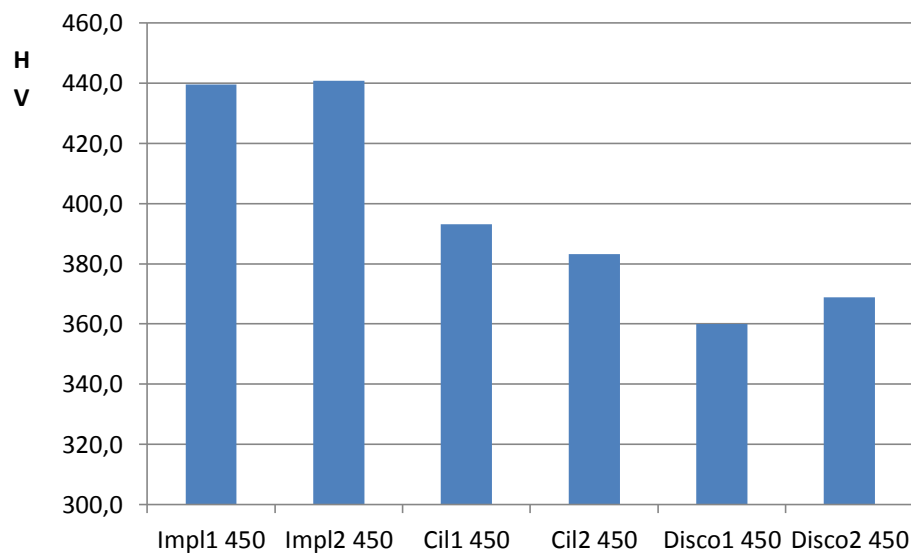
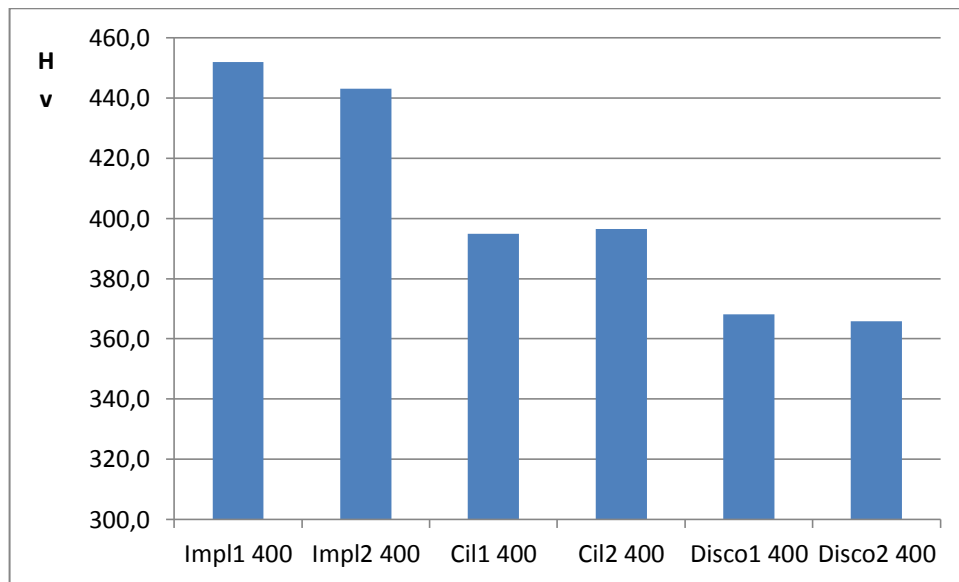


FIG. 5.29 - Média das microdurezas das amostras tratadas a 400 e 450 °C.

Após a análise da variância o valor da DMS foi de 18,62 para o grupo tratado a 400 °C. Na tabela 12 mostra-se os valores obtidos pelo teste de Tukey indicando que os implantes aumentaram a microdureza em relação aos discos e cilindros, todos com diferença significativa. Um comportamento semelhante foi observado no

grupo tratado a 450 °C, que teve um DMS com valor de 28,69. Os resultados são mostrados na tabela 13.

Tabela 12 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 400 °C em relação a média DMS.

	Impl1 400	Impl2 400	Cil1 400	Cil2 400	Disco1 400	Disco2 400
Impl1 400	0,0	9,0	57,2	55,6	83,9	86,1
Impl2 400	9,0	0,0	48,2	46,6	74,9	77,1
Cil1 400	57,2	48,2	0,0	1,6	26,7	28,9
Cil2 400	55,6	46,6	1,6	0,0	28,3	30,5
Disco1 400	83,9	74,9	26,7	28,3	0,0	2,2
Disco2 400	86,1	77,1	28,9	30,5	2,2	0,0
Média	452,0	443,0	394,8	396,4	368,1	365,9
Erro ±	25	20	18	16	15	10
DP	4,9	9,3	19,0	11,7	13,5	20,7

F calc	DMS
67,24	18,62

Tabela 13 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 450 oC em relação a média DMS.

	Impl1 450	Impl2 450	Cil1 450	Cil2 450	Disco1 450	Disco2 450
Impl1 450	0,0	1,2	46,4	56,4	79,6	70,8
Impl2 450	1,2	0,0	47,7	57,6	80,8	72,0
Cil1 450	46,4	47,7	0,0	10,0	33,2	24,4
Cil2 450	56,4	57,6	10,0	0,0	23,2	14,4
Disco1 450	79,6	80,8	33,2	23,2	0,0	8,8
Disco2 450	70,8	72,0	24,4	14,4	8,8	0,0
Média	439,6	440,8	393,2	383,2	360,0	368,8
Erro ±	21	27	39	21	17	30
DP	4,9	9,3	19,0	11,7	13,5	20,7

F calc	DMS
25,78	28,69

Amostras tratadas a 500 °C

As amostras com geometrias semelhantes (implantes e cilindros) tiveram comportamento similar (FIG. 5.30). Todas as durezas das amostras após tratamento a 500 °C, foram superiores ao estado como sinterizado.

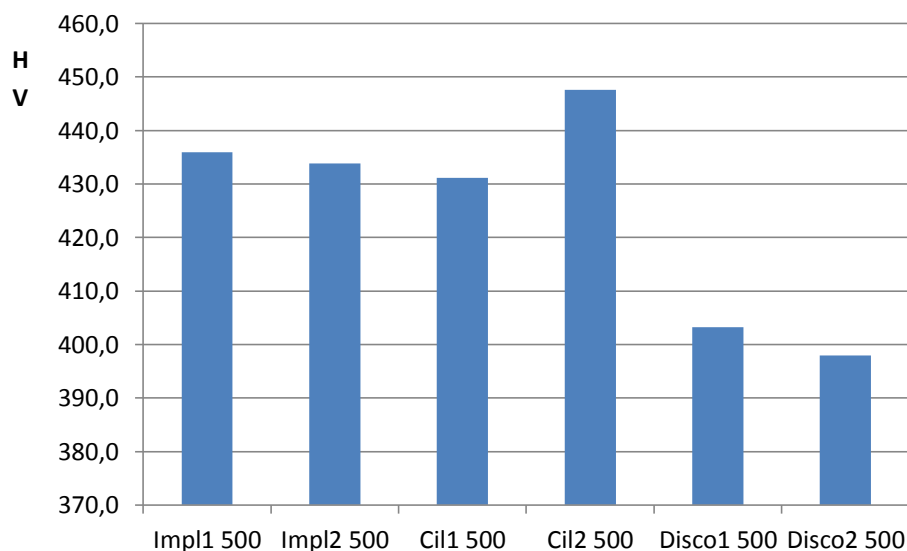


FIG. 5.30 - Média da dureza HV das amostras tratadas a 500 °C.

Para este grupo o teste de Tukey confirmou que os implantes e cilindros não apresentaram diferença significativa na dureza encontrada, quando comparados aos discos, como mostra a tabela 14.

O único grupo que apresentou redução da dureza, sugerindo um alívio de tensões, foi o de geometria em forma de disco e com resultados restritos a temperaturas inferiores a 500 °C. As demais geometrias não apresentaram redução significativa da microdureza. Em 2016, M. WANG *et al.*, realizaram tratamento térmico a 820 °C, obtendo aumento tanto da microdureza como do módulo de elasticidade das amostras, não obstante terem constatado aumento do tamanho dos grãos e formação de fase β . Eles atribuíram estas alterações ao endurecimento por solução sólida pelo vanádio da liga Ti6Al4V.

Tabela 14 – Teste de Tukey dos valores das diferenças das microdurezas das amostras tratadas a 500 oC em relação a média DMS.

Diferença de médias						
	Impl1 500	Impl2 500	Cil1 500	Cil2 500	Disco1 500	Disco2 500
Impl1 500	0,0	2,1	4,8	11,6	32,8	38,0
Impl2 500	2,1	0,0	2,7	13,7	30,7	35,9
Cil1 500	4,8	2,7	0,0	16,4	28,0	33,2
Cil2 500	11,6	13,7	16,4	0,0	44,4	49,6
Disco1 500	32,8	30,7	28,0	44,4	0,0	5,2
Disco2 500	38,0	35,9	33,2	49,6	5,2	0,0
Média	436,0	433,9	431,2	447,6	403,2	398,0
Erro ±	33	30	29	26	10	10
DP	4,9	9,3	19,0	11,7	13,5	20,7
		F calc		DMS		
		9,45		26,81		

5.6 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Todos os corpos de prova apresentaram flambagem, apesar de possuírem a relação L/D dentro das especificações. De acordo com a norma ASTM F136, corpos de prova com menos de 4,76 mm são classificados como fios ou arames. Os diâmetros reduzidos das amostras as colocam nesta categoria. Sendo assim a força máxima considerada, foi determinada imediatamente antes do ponto de queda abrupta e aumento brusco da deformação. Este ponto corresponde ao início da flambagem. Nas tabelas 15 a 18 são apresentados os dados obtidos no ensaio e os resultados calculados. Os símbolos L_0 e D_0 correspondem ao comprimento e diâmetro inicial; L ao comprimento final, D corresponde ao diâmetro final, ϵ e E correspondem a deformação e módulo de elasticidade, respectivamente.

Tabela 15 – Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros sem tratamento térmico.

L_0 (mm)	D_0 (mm)	F Max (kN)	$L_0 - L$	Equac 12 D^2 (mm)	Equac 9 σ_c (MPa)	Equac 10 σ_r (MPa)
9	3,1	8,51	0,93	10,72	1128,07	1010,86
9	3,15	8,87	0,99	11,15	1138,76	1012,85
9	3,15	8,85	0,97	11,12	1136,19	1013,09
9	3,05	8,43	0,91	10,40	1154,40	1037,02
9	3,05	8,57	0,95	10,40	1136,02	1015,46
Equac 14 ϵ	Equac 15 ϵ_r	Equac 16 E_c (GPa)	Equac 17 E_r (GPa)			
-0,10333	-0,10907	10916,82	9267,9			
-0,11	-0,11653	10352,38	8691,493			
-0,10778	-0,11404	10542,01	8883,654			
-0,10111	-0,1066	11417,19	9728,535			
-0,10556	-0,11155	10762,34	9103,017			

Tabela 16 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 400 °C.

L_0 (mm)	D_0 (mm)	F Max (kN)	$L_0 - L$	Equac 12 D^2 (mm)	Equac 9 σ_c (Mpa)	Equac 10 σ_r (Mpa)
9	3,1	9,88	0,95	10,74	1309,68	1170,69
9	3,2	9,49	0,89	11,36	1180,58	1063,16
9	3,1	9,56	0,93	10,72	1267,26	1135,58
9	3,2	9,53	0,91	11,39	1185,56	1065,01
9	3,2	9,46	0,88	11,35	1176,85	1061,11
Equac 14 ϵ	Equac 15 ϵ_r	Equac 16 E_c (GPa)	Equac 17 E_r (GPa)			
-0,10556	-0,11155	12,41	10,49			
-0,09889	-0,10413	11,94	10,21			
-0,10333	-0,10907	12,26	10,41			
-0,10111	-0,1066	11,73	9,99			
-0,09778	-0,10289	12,03	10,31			

Tabela 17 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 450 °C.

L_0 (mm)	D_0 (mm)	F Max (KN)	$L_0 - L$	Equac 12 D^2 (mm)	Equac 9 σ_c (Mpa)	Equac 10 σ_r (Mpa)
9	3	9,01	0,93	10,04	1275,30	1142,79
9	3,1	8,78	0,91	10,69	1163,86	1045,56
9	3,1	8,66	0,9	10,68	1147,95	1032,50
9	3,2	8,75	0,91	11,39	1088,53	977,84
9	3	9,01	0,92	10,02	1275,30	1144,21
Equac 14 ϵ	Equac 15 ϵ_r	Equac 16 E_c (GPa)	Equac 17 E_r (GPa)			
-0,10333	-0,10907	12,34	10,48			
-0,10111	-0,1066	11,51	9,81			
-0,1	-0,10536	11,48	9,89			
-0,10111	-0,1066	10,76	9,23			
-0,10222	-0,10783	12,47	10,61			

Tabela 18 - Limite de resistência de engenharia (σ_c) e real (σ_r) obtidos no ensaio de compressão dos cilindros tratados a 500 °C.

L_0 (mm)	D_0 (mm)	F Max (KN)	$L_0 - L$	Equac 12 D^2 (mm)	Equac 9 σ_c (MPa)	Equac 10 σ_r (MPa)
9	3,2	10,5	0,83	11,28	1306,23	1185,01
9	3,2	9,89	0,8	11,24	1230,34	1120,27
9	3	9,95	0,86	9,95	1408,35	1272,96
9	3,15	10,47	0,82	10,91	1344,18	1220,93
9	3,15	10,5	0,88	11,0	1348,03	1215,45
Equac 14 ϵ	Equac 15 ϵ_r	Equac 16 E_c (GPa)	Equac 17 E_r (GPa)			
-0,09222	-0,09676	14,16	12,25			
-0,08889	-0,09309	13,84	12,03			
-0,09556	-0,10043	14,74	12,67			
-0,09111	-0,09553	14,75	12,78			
-0,09778	-0,10289	13,79	11,81			

Para facilitar a análise dos dados obtidos nos ensaios de compressão, nas FIG.s 5.31 e 5.32 são mostradas as médias das propriedades. Nas FIG.s é possível observar as diferenças entre o limite de resistência de engenharia e verdadeiro. Na

FIG. 5.31 observa-se uma pequena variação no limite de resistência nos diferentes tratamentos. Baseado apenas nestes dados é possível sugerir que o tratamento térmico proporcionou aumento da resistência do material, porém não de forma linear como esperado.

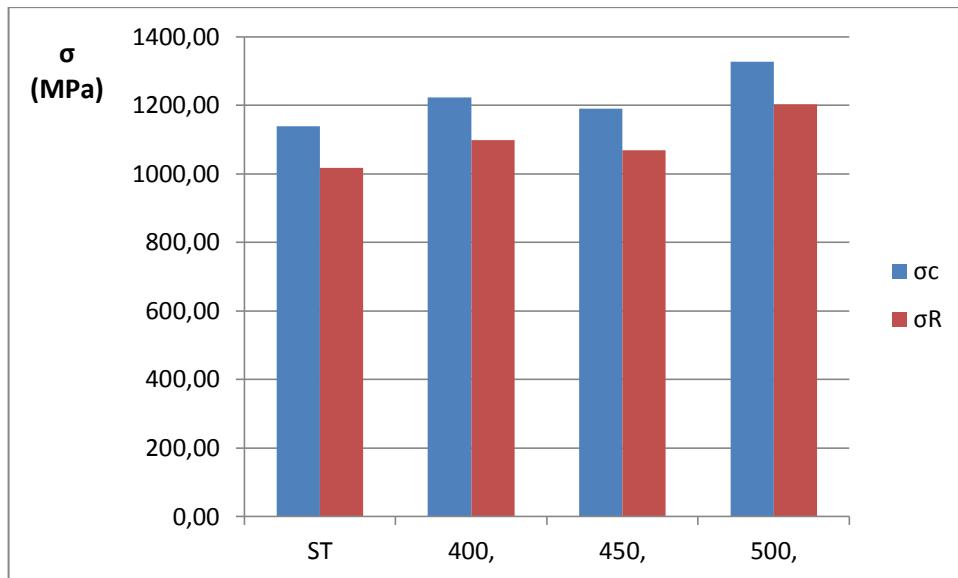


FIG. 5.31 – Limite de resistência de engenharia e verdadeiro das amostras submetidas as ensaio de compressão.

Os valores do limite de resistência apresentam comportamento semelhante aos de microdureza do grupo cilindro, ou seja, ocorreu um incremento dos valores após o tratamento a 400 °C e aumento da temperatura (FIG. 5.31). A evolução do módulo de elasticidade seguiu a mesma tendência, sugerindo um incremento na ductilidade do material, quando comparado a amostra sem tratamento térmico (FIG. 5.32).

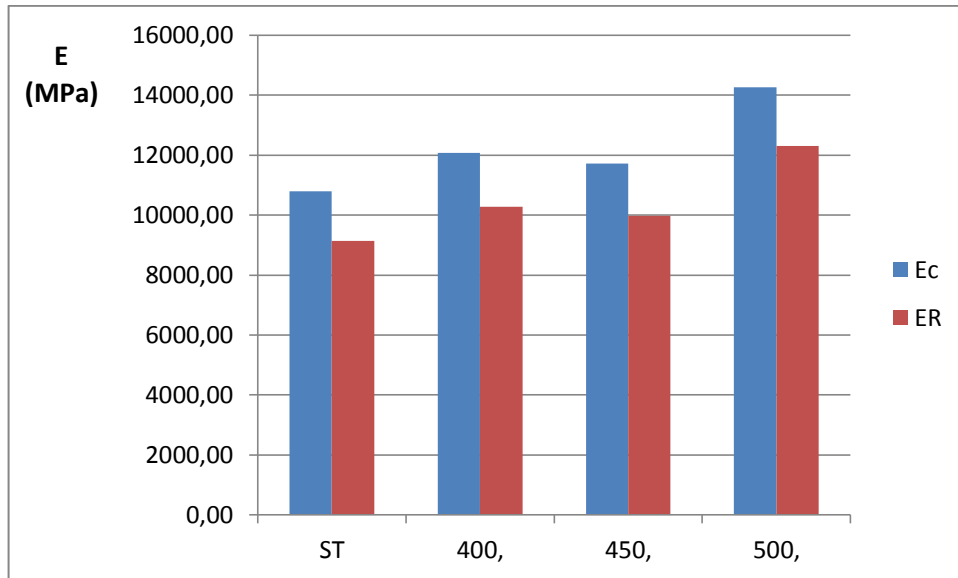


FIG. 5.32 - Módulo de elasticidade das amostras após tratamento térmico.

A análise de variância dos dados da tensão de escoamento indicou a existência de diferença entre os tratamentos térmicos. Os resultados são mostrados na tabela 19.

Tabela 19 – Dados da análise da variância das médias do limite de resistência. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica uma diferença significativa entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F calc</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	91478,85	3	30492,95	10,92522	0,000377	3,238872
Dentro dos grupos	44656,95	16	2791,06			
Total	136135,8	19				

A diferença mínima significativa (DMS), encontrada foi de 95,69. Segundo o teste de Tukey, apenas as amostras que foram tratadas a 500 °C apresentaram aumento na resistência, em relação as amostras sem tratamento (tabela 20). Resultado idêntico foi encontrado na análise de microdureza do grupo cilindro.

Tabela 20 – Dados do teste de Tukey realizado no grupo submetido ao ensaio de compressão, para avaliar a influência dos tratamentos na resistência. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias do limite de resistência real maiores que a DMS.

	ST	400	450	500
ST	0,0	81,3	50,7	185,1
400	81,3	0,0	30,5	103,8
450	50,7	30,5	0,0	134,4
500	185,1	103,8	134,4	0,0

O módulo de elasticidade variou entre de 9 e 12 GPa. Em 2018, A. DU PLESSIS *et al*, realizaram ensaios de compressão em peças com diâmetros de 1,7 mm, encontrando módulo de elasticidade em torno de 11 GPa, no entanto não foi relatado a realização ou não de tratamento térmico.

A análise de variância dos valores obtidos para o módulo de elasticidade é mostrada na tabela 21, constatando a existência de diferença significativa entre as médias. O teste de Tukey indicou que a diferença é significativa. A observação da tabela 22 mostra que todos os tratamentos térmicos aumentaram o módulo de elasticidade do material. No entanto este aumento entre as temperaturas de 400 e 450 °C, não apresentou diferenças entre si. No caso das amostras tratadas a 500 °C, houve aumento em relação a todas as amostras avaliadas.

Tabela 21 – Dados da análise da variância das médias do módulo de elasticidade. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica uma diferença significativa entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	27200727,05	3	9066909	51,387498	1.95271×10^{-08}	3,238871517
Dentro dos grupos	2823070,782	16	176441,9			
Total	30023797,83	19				

Tabela 22 - Teste de Tukey realizado no grupo submetido ao ensaio de compressão, para avaliar a influência dos tratamentos no módulo de elasticidade. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias maiores que a DMS.

		Diferença de médias			
		ST	400	450	500
ST		0,0	1149,0	839,0	3174,9
400		1149,0	0,0	310,0	2025,8
450		839,0	310,0	0,0	2335,9
500		3174,9	2025,8	2335,9	0,0

5.7 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados obtidos no ensaio de tração são apresentados na tabela 5.23. Diversos autores relatam limites de resistência com valores em torno de 1200 MPa, para corpos de prova sem nenhum tipo de tratamento térmico para alívio de tensões e quando submetidos a algum tipo de tratamento, os valores são reduzidos para uma faixa compreendida entre 900 e 1100 MPa (J. LIU *et al.*, 2019; S. LIU *et al.*, 2019; X. D. Z. YANGLI *et al.*, 2019). Os resultados encontrados nas amostras sem nenhum tratamento térmico apresentaram uma média de 1096 MPa, sugerindo menores tensões internas.

Tabela 23 - Valores obtidos no ensaio de tração.

	Limite de resistência	Deformação (%)
CP 1	1082,14	14,1%
CP 2	1122,30	16,3%
CP 3	1083,44	15,7%
Média	1095,96	15,4%

O alongamento percentual médio encontrado neste trabalho foi de 15%, enquanto, na mesma liga, G. KASPEROVICH *et al.* em 2015, encontraram valores variando entre 11 e 13% para amostras como sinterizadas e as amostras após tratamento térmico e usinagem, os valores variaram entre 8 e 12%. E segundo B. VRANCKEN *et al.* em 2012, após o tratamento térmico o alongamento aumentou de 7,4 para 14%.

A análise microscópica da superfície fraturada mostrou a presença de micro cavidades características de fratura do tipo dúctil (FIG. 5.33).

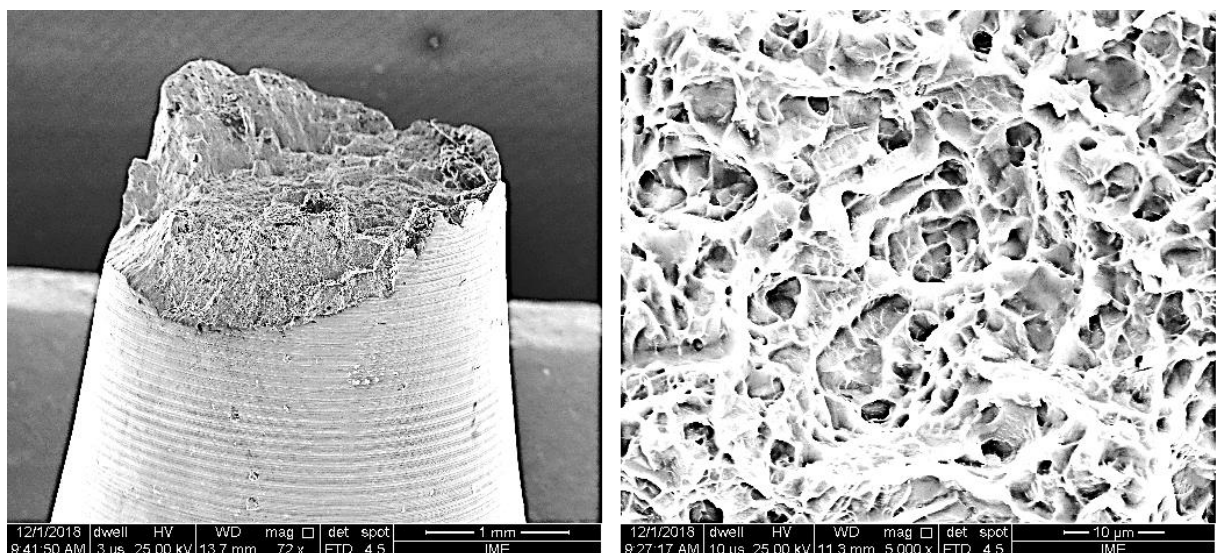


FIG. 5.33 - Superfície da fratura observado por MEV. A direita em um aumento de 5k é possível verificar a presença de micro cavidades.

5.8 MOLHABILIDADE

Após a realização das medidas e determinação das médias, através do cálculo da variância foi constatado que houve diferença significativa entre as amostras tratadas, já que o F calculado foi maior que o F crítico e o valor-P foi menor que 0,05 (tabela 24).

Tabela 24 – Dados da análise da variância das médias da molhabilidade por grupo. O valor do F calculado quando maior que o F crítico, indica diferença entre as médias e o Valor-P quando menor que 0,05 indica significância na diferença.

Anova: fator único – Resumo

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Disco ST	10	587,1	58,71	11,5254444
Disco KCl	10	378,8	37,88	22,2795556
Disco 400	10	411	41,1	28,1955556
Disco 500	10	406	40,6	23,7933333

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	2724,97475	3	908,324917	42,3491663	6.7576×10^{-12}	2,86626555
Dentro dos grupos	772,145	36	21,4484722			
Total	3497,11975	39				

Todas as superfícies tiveram ângulos de contato inferior a 90 graus, portanto todas são classificadas como hidrofílicas. Os tratamentos tornaram a superfície das amostras mais hidrofílicas. Dentre os tratamentos realizados, as amostras imersas na solução de KCl apresentaram menores ângulos de contato, indicando o maior potencial hidrofílico. Os discos tratados a 400 °C apresentaram os maiores ângulos de contato. No entanto, a diferença entre as médias das amostras tratadas apresentou pequena diferença, como mostra a FIG. 5.34.

Após a realização da análise de variância foi determinado uma diferença mínima significativa (DMS) de 5,95. Segundo o teste de Tukey, os três tratamentos aumentaram a molhabilidade, quando comparados as amostras sem tratamento (como fabricadas). A maior média encontrada foi para as amostras tratadas a 400 °C. No entanto os tratamentos, não influenciaram nas diferenças da molhabilidade (tabela 25).

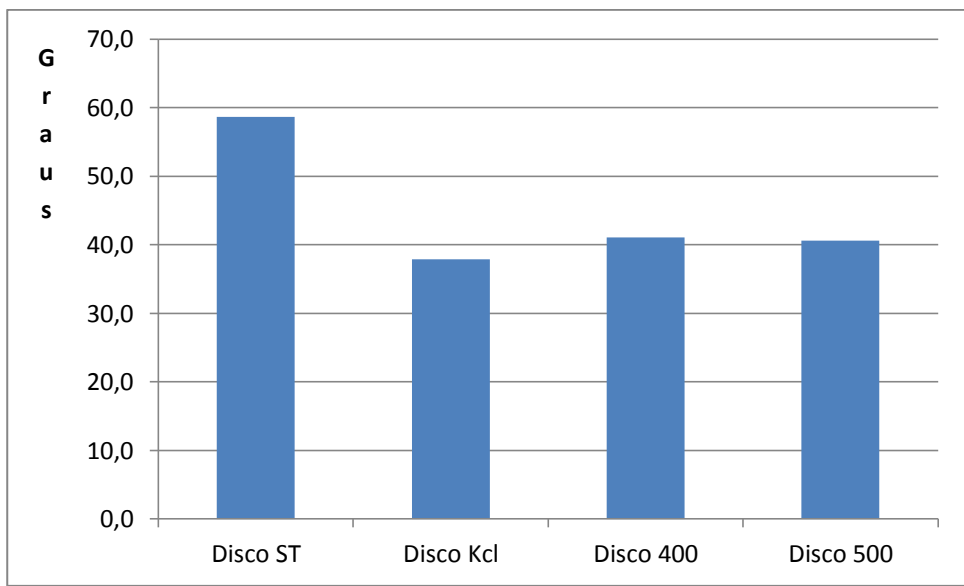


FIG. 5.34 - Média dos ângulos de contato obtidos no ensaio de molhabilidade.

Optou-se pela não utilização de solução salina NaCl, já que a mesma apresenta elevada capacidade de corrosão da liga de Ti6Al4V (J.J. DAMBORENEA *et al.*, 2017). Considerando, que de modo geral as soluções de KCl possuem menor poder corrosivo nos metais que as soluções com NaCl e com base nos resultados encontrados nos testes de molhabilidade preliminares, o emprego da imersão em KCl torna-se bastante encorajador como alternativa simples e econômica para aumento da molhabilidade e armazenamento das amostras. No entanto, a comparação entre o tratamento com KCl, não mostrou diferença significativa, já que a diferença entre as médias foi inferior a diferença mínima significativa. Com base nestes resultados, sabendo-se da necessidade do tratamento térmico, a imersão em solução salina torna-se desnecessária.

Tabela 25 - Teste de Tukey realizado no grupo disco para molhabilidade. A parte destacada corresponde a diferença entre as médias maiores que a DMS.

		Diferença de médias			
		Disco ST	Disco Kcl	Disco 400	Disco 500
Disco ST	0,0	20,8	17,6	18,1	
Disco Kcl	20,8	0,0	3,2	2,7	
Disco 400	17,6	3,2	0,0	0,5	
Disco 500	18,1	2,7	0,5	0,0	

5.9 RUGOSIDADE

As morfologias observadas são características das peças obtidas por manufatura aditiva. As superfícies analisadas apresentaram morfologia com elevada rugosidade, poros, estrutura superficial irregular e heterogênea e picos e vales de geometria variada. Os dados da rugosidade são mostrados na tabela 26. Superfícies usinadas normalmente precisam ser submetidas a tratamento ácido, para obter uma rugosidade esperada para obtenção da osseointegração, já que apresentam rugosidade inferior a 1 μm (A. B. NOVAES *et al.*, 2010; C. E. MISH, 1999; A. SHAOKI *et al.*, 2016). Na tabela 27 são apresentadas as médias das rugosidades avaliadas neste trabalho em comparação com as médias encontradas na literatura.

Tabela 26 - Resultados obtidos na análise de rugosidade.

	Ra (μm)	RMS (μm)	Rz (μm)	R3z (μm)
1	13,92	17,56	77,85	70,38
2	14,98	18,24	85,59	80,78
3	13,01	16,41	78,89	77,33
Média	13,97	17,40	80,78	76,16

Tabela 27 - Comparação das médias dos parâmetros de rugosidade do presente trabalho com a literatura.

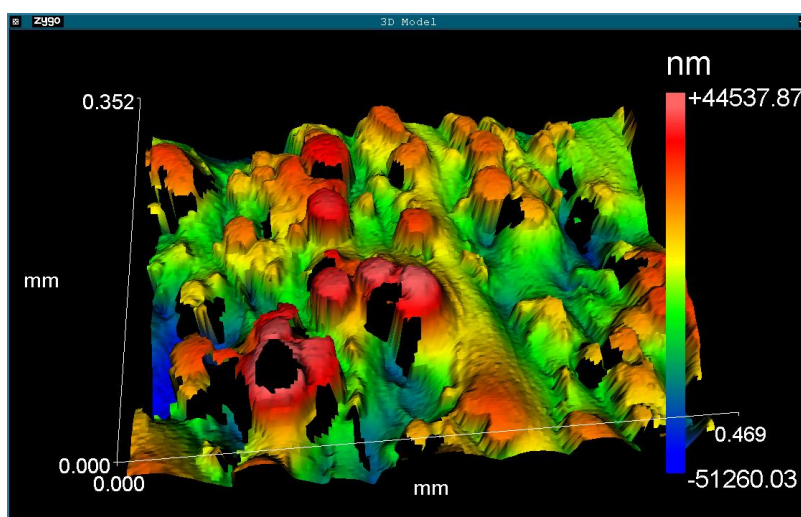
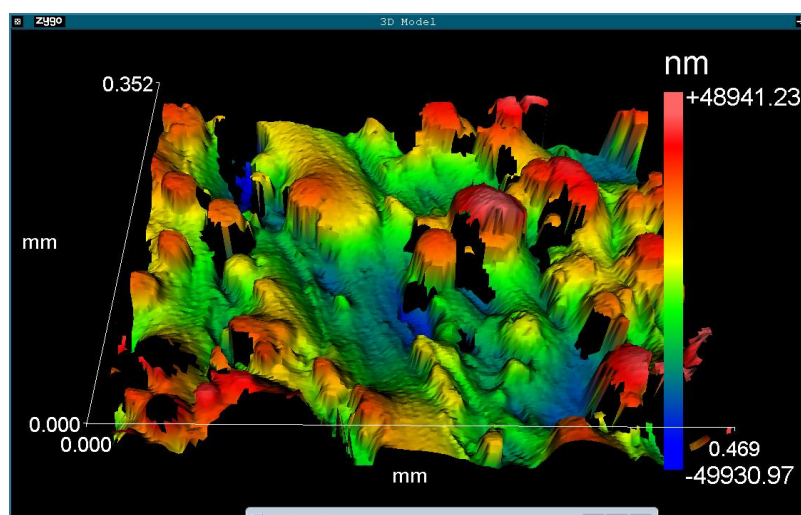
	Ra	RMS (Rq)	Rz	R3z
Este trabalho	13,97	17,40	80,78	76,16
D.J.Cohen 2017	2,66	-----	24,22	-----
R. Ramakrishnaiah 2017	3,398	4,65	39,37	-----
A. Shaoki 2016	10,65	13,05	-----	-----

Os elevados valores mostrados na tabela 26 são associados à aderência de partículas parcialmente aderidas à superfície, pela existência de poros abertos e por regiões que não foram completamente fundidas (S. LIU *et al.*, 2019). A irregularidade da superfície das peças sinterizadas a laser, constitui uma desvantagem da técnica e implica na necessidade de algum tipo de pós-processamento para melhorar a qualidade da superfície, como usinagem para estruturas simples (E. BRINKSMEIER

et al., 2010) e tamboreamento associado a agentes químicos para geometrias complexas (J. H. SHAIKH *et al.*, 2013).

As três áreas analisadas da superfície da amostra são mostradas na FIG. 5.35.

À morfologia da amostra no estado como sinterizada, é inadequada para a osseointegração. Para melhorar é necessário tratamento de superfície.



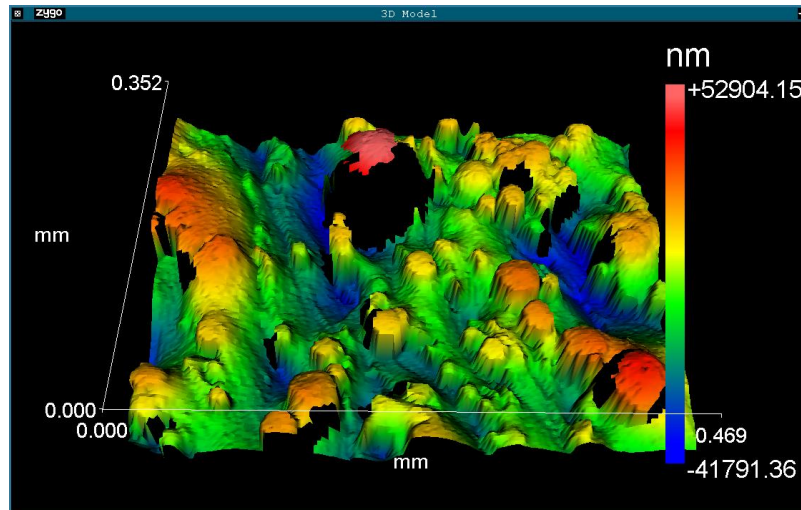


FIG. 5.35 - Morfologia da superfície de 3 áreas da amostra na forma de disco.

Diversos trabalhos sugerem que a rugosidade tem grande influência na diferenciação e produção de osteoblastos a partir de células mesenquimais, em virtude da promoção da adsorção de proteínas específicas (K. DAS *et al.*, 2007; C. ERIKSSON *et al.*, 2001; J. LINCKS *et al.*, 1998; J. Y. MARTIN *et al.* 1995). No entanto, rugosidades muito acima de 1,5 μm , podem ter efeito contrário no mecanismo de proliferação celular, afetando negativamente a osseointegração (L. PONSONNET *et al.* em 2003; C. E. MISH, 1999).

6 CONCLUSÕES

Esse trabalho teve como objetivo a caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas de amostras de Ti G23 (ASTM F136) produzidas por manufatura aditiva a laser, antes e depois do tratamento térmico. Além disto, o estudo objetivou apresentar um método alternativo e complementar para aumentar a molhabilidade das amostras. Com base nos resultados, foi possível concluir que:

- Após a sinterização as amostras apresentaram as fases α' martensítica e uma matriz α .

- O aumento da temperatura de tratamento térmico para alívio das tensões residuais proporcionou o crescimento do percentual de transformação da fase α' para α .
- A metodologia de sinterização seletiva a laser de peças com diferentes volumes influencia na dureza.
- A microdureza Vickers média das peças produzidas por manufatura aditiva foi de 385 HV.
- A microdureza das amostras em forma de disco diminuiu após tratamento térmico abaixo de 500 °C, sugerindo o alívio de tensões.
- O tratamento térmico a 500 °C proporcionou um aumento na resistência à compressão, na dureza e no módulo de elasticidade.
- O tratamento térmico entre 400 e 500 °C e a imersão em solução salina aumentaram significativamente a molhabilidade (37 a 41 graus) das amostras sinterizadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamento de superfície para otimizar a rugosidade.
- Realizar ensaios de corrosão.
- Realizar ensaios de fadiga.

8 REFERÊNCIAS

- A. du Plessis, I. Yadroitsav, I. Yadroitsev. **Ti6Al4V lightweight lattice structures manufactured by laser powder bed fusion for load-bearing applications**. Optics & Laser Technology. Volume 108, December 2018, Pages 521-528.
- A. B. Novaes; S. L. Souza; R. R. Barros, K. K. Pereira; G. Iezzi; A. Piattelli. **Influence of implant surfaces on osseointegration**. Braz Dent J 2010; 21:471-81.
- A. F. Obaton, J. Fain, M. Djemaï, D. Meinel, F. Léonard, E. Mahé, B. Lécuelle, J.J. Fouchet, G. Bruno. **In vivo XCT bone characterization of lattice structured implants fabricated by additive manufacturing**. Heliyon Volume 3, Issue 8, August 2017, e00374.
- A. K. Mishra, A. Kumar. **Numerical and experimental analysis of the effect of volumetric energy absorption in powder layer on thermal- fluidic transport in selective laser melting of Ti6Al4V**. Opt. Laser Technol., 111 (2019), pp. 227-239.
- A. Lerebours, P. Vigneron, S. Bouvier, A. Rassineux, M. Bigerelle, C. Egles. **Additive manufacturing process creates local surface roughness modifications leading to variation in cell adhesion on multifaceted TiAl6V4 samples**. Bioprinting Volume 16, December 2019, e00054.
- A. M. Aboutaleb, L. Bian, A. Elwany, N. Shamsaei, S.M.Thompson, G. Tapia. **Accelerated process optimization for laser-based additive manufacturing by leveraging similar prior studies**. IIE Trans, 49 (1) (2016), pp. 1-14.
- A. P. P. Praxedes. **Dinâmica de umedecimento de fluidos em filmes de quitosana dopada com dansilas**. Dissertação de mestrado (2010).
- A. Sarker, N. Tran, A. Rifai, J. Elambasseril, M. Brandt, R.Williams, M. Leary, K. Fox. **Angle defines attachment: switching the biological response to titanium interfaces by modifying the inclination angle during selective laser melting**. Mater. Des. (2018).
- A. Sarker, N. Tran, A. Rifai, M. Brandt, P. A. Tran, M. Leary, K. Fox, R. Williams. **Rational design of additively manufactured Ti6Al4V implants to control Staphylococcus aureus biofilm formation**. Materialia, Volume 5, March 2019, 100250.
- A. Shaoki, J. Xu, H. Sun, X. Chen, J. Ouyang, X. Zhuang, F. Deng. **Osseointegration of three-dimensional designed titanium implants manufactured by selective laser melting**. Published 27 October 2016 • © 2016 IOP Publishing Ltd Biofabrication, Volume 8, Number 4.
- A. Vance, K. Bari, A. Arjunan. **Compressive performance of an arbitrary stiffness matched anatomical Ti64 implant manufactured using Direct Metal Laser Sintering**. Materials & Design. Volume 160, 15 December 2018, Pages 1281-1294.
- A. Wennerberg, R. Jimbo, S. Stübinger, M. Obrecht, M. Dard, S. Berner. **Nanostructures and hydrophilicity influence osseointegration: a biomechanical study in the rabbit tibia**. Clinical Oral Implants Research (2013).
- A. Yadollahi, N. Shamsaei. **Additive manufacturing of fatigue resistant materials: challenges and opportunities**. Int J Fatigue, 98 (2017), pp. 14-31.
- B. Onuiké, B. Heer, A. Bandyopadhyay. **Additive manufacturing of Inconel 718 - Copper alloy bimetallic structure using laser engineered net shaping (LENS™)**. Additive Manufacturing Volume 21, May 2018, Pages 133-140.

- B. Song, X. Zhao, S. Li, C. Han, Q. Wei, S. Wen, J. Liu, Y. Shi. **Differences in microstructure and properties between selective laser melting and traditional manufacturing for fabrication of metal parts: a review.** *Front. Mech. Eng.*, 10 (2) (2015), pp. 111-125
- B. Van der Schueren. **“Basic contributions to the development of the selective metal powder sintering process PhD thesis”** (1996) University of Leuven, Leuven.
- B. Vayssette, N. Saintier, C. Brugger, M. Elmay, E. Pessard. **Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life.** *Procedia Engineering* Volume 213, 2018, Pages 89-97.
- B. Vrancken, L. Thijs, J.P. Kruth, J. Van Humbeeck. **Heat treatment of Ti6Al4V produced by selective laser melting: microstructure and mechanical properties.** *J. Alloy. Compd.*, 541 (2012), pp. 177-185.
- B. Wysocki , P. major , A. Krawczynska , K. Roźniatowski , J. Zdunek , KJ Kurzydłowski , W. Świąszkowski. **Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM).** *J. Mater. Process. Technol.*, 241 (2017), pp. 13-23
- B. Xiao, Y. Zhang. **Analysis of partial melting in a metal powder bed with constant heat flux.** *International Journal of Heat and Mass Transfer* Volume 50, Issues 11–12, June 2007, Pages 2161-2169.
- B. Zhou, J. Zhou, H. Li, F. Lin. **A study of the microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V fabricated by SLM under vacuum.** *Materials Science and Engineering: A* Volume 724, 2 May 2018, Pages 1-10.
- C. Chen, Y. Hao, X. Bai, J. Ni, S-M. Chung, F. Liu, I.-S. Lee. **3D printed porous Ti6Al4V cage: Effects of additive angle on surface properties and biocompatibility; bone ingrowth in Beagle tibia model.** *Materials & Design.* Volume 175, 5 August 2019, 107824.
- C. Chen, D. Gu, D. Dai, L. Du, R. Wang, C. Ma, M. Xia. **Laser additive manufacturing of layered TiB2/Ti6Al4V multi-material parts: Understanding thermal behavior evolution.** *Optics & Laser Technology.* Volume 119, November 2019, 105666.
- C. E. Misch. **Implant design considerations for the posterior regions of the mouth.** *Imp Dent* 1999; 8:376-85.
- C. Eriksson, J. Lausmaa, H. Nygren. **Interactions between human whole blood and modified TiO₂-surfaces: influence of surface topography and oxide thickness on leukocyte adhesion and activation.** *Biomaterials*, 22 (2001), pp. 1987-1996.
- C. G. Zimmer. **Influência da oxidação térmica sobre as propriedades de fadiga da liga Ti-6Al-4V.** 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- C. H. Fu, Y. B. Guo. **Three-dimensional temperature gradient mechanism in selective laser melting of Ti-6Al-4V.** *J. Manuf. Sci. Eng.*, 136 (2014), Article 061004.
- C. H. Yang, Y.T. Wang, W.F. Tsai, C.F. Ai, M.C. Lin, H.H. Huang. **Effect of oxygen plasma immersion ion implantation treatment on corrosion resistance and cell adhesion of titanium surface.** *Clin Oral Implants Res.*, 22 (12) (2011), pp. 1426-1432.
- C. H. Yan, L. Hao, A. Hussein, P. Young. **Ti-6Al-4V triply periodic minimal surface structures for bone implants fabricated via selective laser melting.** *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 51 (2015), pp. 61-73.

- C. R. Sokey; R. C. Tokimatsu; I. Ferreira; V. A. Ventrella.; D. Delforge; R. S. Zanelatti. **Micromecanismos da fratura decorrentes da ruptura por impacto de um aço inoxidável ISO 5832-9.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 20., 2012, Joinville. Anais... Joinville: [s. n.], 2012. p. 6559-6566.
- D. C. Smith, S. Lugowski, A. McHugh, D. Deporter, P.A. Watson, M. Chipman. **Systemic metal ion levels in dental implant patients.** *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 12 (6) (Nov 1997), p. 828.
- D. J. Cohen, A. Cheng, K. Sahingur, R. M. Clohessy, L. B. Hopkins, B. D. Boyan, Z. Schwartz. **Performance of laser sintered Ti-6Al-4V implants with bone-inspired porosity and micro/nanoscale surface roughness in the rabbit femur.** Published 28 April 2017 • © 2017 IOP Publishing Ltd. *Biomedical Materials*, Volume 12, Number 2.
- E. Alp, F. Cevahir, S. Ersoy, A. Guney. **Incidence and economic burden of prosthetic joint infections in a university hospital: a report from a middle-income country.** *J. Infect. Public Health*, 9 (2016), pp. 494-498.
- E. Brandl. and D. Greitemeier. **Microstructure of additive layer manufactured Ti-6Al-4V after exceptional post heat treatments.** *Materials Letters*. Volume 81, 15 August 2012, Pages 84-87.
- E. Brinksmeier , G. Levy , D. Meyer , AB Spierings. **Integridade da superfície de componentes seletivos derretidos por laser CIRP Ann.**, 59 (1) (2010) , pp. 601 – 606.
- E. Chlebus, B. Kuźnicka, T. Kurzynowski, B. Dybała. **Microstructure and mechanical behaviour of Ti-6Al-7Nb alloy produced by selective laser melting Mater. Char.**, 62 (5) (2011), pp. 488-495.
- E.S.N. LOPES, **Correlação entre transformações de fases e comportamento mecânico de ligas Ti-Nb-Sn e sua aplicação na concepção de implantes ortopédicos com propriedades otimizadas. 2009.** 142 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- E. Sallica-Leva, A. L. Jardini, J.B. Fogagnolo. **Microstructure and mechanical behavior of porous Ti-6Al-4V parts obtained by selective laser melting.** *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 26 (2013), pp. 98-108.
- E. Sallica-Leva, R. Caram, A. L. Jardini, J. B. Fogagnolo. **Ductility improvement due to martensite α' decomposition in porous Ti-6Al-4V parts produced by selective laser melting for orthopedic implants.** *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. Volume 54, February 2016, Pages 149-158.
- E. Santos, F. Abe, Y. Kitamura, K. Osakada and M. Shiomi. **Mechanical properties of pure titanium models processed by selective laser melting.** *Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium (2002)*, pp.180-186.
- F. Abe, K. Osakada, Y. Kitamura, M. M. Shiomi. **Manufacturing of titanium parts for medical purposes by selective laser melting,** *Proc. 8th Int. Conf. Rapid Prototyping*. 288-293 (2000).
- F. Brenne, T. Niendorf, H. J. Maier. **Additively manufactured cellular structures: Impact of microstructure and local strains on the monotonic and cyclic behavior under uniaxial and bending load.** *J. Mater. Process. Tech.*, 213 (2013), pp. 1558-1564.
- F. Klocke and H. Wirtz. **Selective laser sintering of ceramics,** *Proc. LANE'97 Conf., Laser Assisted Net Shape Eng.* (1997), Vol. 2, pp. 589-96.

- F.X. Gil Mur, D. Rodríguez, J.A. Planell. **Influence of tempering temperature and time on the α' -Ti-6Al-4 V martensite.** J. Alloy. Compd., 234 (1996), pp. 287-289.
- F. Iwasa, H. Nueno. **Enhancement of osteoblast adhesion to UV-photofunctionalized titanium via an electrostatic mechanism.** Biomaterials, 31 (10) (2010), pp. 2717-2727
- G. Amauri. **Ensaaios dos Materiais.** 2a edição 2012.
- G. Brunello, S. Sivoilella, R. Meneghello, L. Ferroni, C. Gardin, A. Piattelli, et al.. **Powder-based 3D printing for bone tissue engineering Biotechnol. Adv.,** 34 (2016), pp. 740-753.
- G. E. Dieter. **Mechanical metallurgy.** London: McGraw-Hill Book Company, 1988. 751p.
- G. H. van Lenthe, M.C. de Waal Malefijt, R. Huiskes. **Stress shielding after total knee replacement may cause bone resorption in the distal femur.** J. Bone Jt. Surg., 79 (1997), pp. 117-122
- G. Kasperovich, J. Hausmann. **Improvement of fatigue resistance and ductility of TiAl6V4 processed by selective laser melting.** J. Mater. Process. Technol., 220 (2015), pp. 202-214.
- G. Lütjering. **Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) titanium alloys.** Mater. Sci. Eng. A, 243 (1998), pp. 32-45.
- G. Lütjering, J.C. Williams. **Titanium** - Springer, Berlin Heidelberg (2007)
- G. Strano, L. Hao, R.M. Everson, K.E. Evans. **Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting.** J. Mater. Process. Technol., 213 (4) (2013), pp. 589-597
- H. Ali , H. Ghadbeigi , K. Mumtaz. **“Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V”.** Mater. Sci. Eng. A , 712 (2018) , pp. 175 – 187.
- H. Attar, M. Bönisch, M. Calin, L.C. Zhang, S.Scudino, J. Eckert. **Selective laser melting of in situ titanium–titanium boride composites: processing, microstructure and mechanical properties.** Acta Mater., 76 (2014), pp. 13-22.
- H. Gong. **Generation and Detection of Defects in Metallic Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting and Their Effects on Mechanical Properties (Ph.D. thesis).** Department of Industrial Engineering, University of Louisville, Louisville, Kentucky (2013).
- H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, B. Stucker. **Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes.** Addit Manuf, 1–4 (2014), pp. 87-98.
- H. J. Niu, I.T.H. Chang. **Liquid phase sintering of M3/2 high speed steel by selective laser sintering.** ScriptaMaterialia Volume 39, Edição 1, 5 de junho de 1998, páginas 67-72.
- H. K. Rafi, N. V. Karthik, H. Gong, T. L. Starr, B. E. Stucker. **Microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V parts fabricated by selective laser melting and electron beam melting.** J. Mater. Eng. Perform., volume 22, Issue 12 (2013), pp. 3872-3883.
- I. A. J. van Hengel, M. Riool, L. E. Fratila-Apachitei, J. Witte-Bouma, E. Farrell, A. A. Zadpoor, S. A. J. Zaat, I. Apachitei. **Selective laser melting porous metallic implants with immobilized silver nanoparticles kill and prevent biofilm formation by methicillin-resistant Staphylococcus aureus.** Biomaterials, 140 (2017), pp. 1-15.

- I. A. Roberts, C. J. Wang, R. Esterlein, M. Stanford, D. J. Mynors. **A three-dimensional finite element analysis of the temperature field during laser melting of metal powders in additive layer manufacturing.** *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, 49 (12–13) (2009), pp. 916-923.
- I. Ferreira. **Mecânica e mecanismos de fratura.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1998.
- I. Yadroitsev, P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, A. du Plessis. **Qualification of Ti6Al4V ELI alloy produced by laser powder bed fusion for biomedical applications.** *JOM*, 70 (2018), pp. 372-377.
- J. J. Damborenea, M. A. Arenas, M.A. Larosa, A. L. Jardini, C. A. C. Zavaglia, A. Condea. **Corrosion of Ti6Al4V pins produced by direct metal laser sintering.** *Applied Surface Science.*, Volume 393, 30 January 2017, Pages 340-347.
- J. Forsgren, F. Svahn, T. Jarmar, H. Engqvist. **Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates.** *Acta Biomater.*, 3 (2007), pp. 980-984.
- J. H. Shaikh, N. K. Jain, V. C. Venkatesh. **Precision finishing of bevel gears by electrochemical honing.** *Mater. Manuf. Process.*, 28 (10) (2013), pp. 1117-1123.
- J. Lincks, B.D. Boyan, C.R. Blanchard, C.H. Lohmann, Y. Liu, D.L. Cochran, D.D. Dean, Z. Schwartz. **Response of MG63 osteoblast-like cells to titanium and titanium alloy is dependent on surface roughness and composition.** *Biomaterials*, 19 (1998), pp. 2219-2232.
- J. Liu, G. Han, S. Pan, Y. Ge, H. Feng, Z. Shen. **Biom mineralization stimulated perititanium implants prepared by selective laser melting.** *Journal of Materiomics* Volume 1, Issue 3, September 2015, Pages 253-261.
- J. Liu, Q. Sun, C. Zhou, X. Wang, Hu Li, K. Guo, J. Sun. **Achieving Ti6Al4V alloys with both high strength and ductility via selective laser melting.** *Materials Science and Engineering: A* Volume 766, 24 October 2019, 138319.
- J. P. Kruth, B. Van der Schueren, J. E. Bonse, B. Morren. **CIRP Annals** Volume 45, Issue 1, 1996, Pages 183-186.
- J. Sieniawski, W. Ziaja, K. Kubiak and M. Motyka. **Titanium Alloys - Advances in Properties Control, 2013. Chapter 4. Microstructure and Mechanical Properties of High Strength Two-Phase Titanium Alloys,** Pages 70-80.
- J. W. Park, Y. J. Kim, C. H. Park, D. H. Lee, Y. G. Ko, J. H. Jang, C. S. Lee. **Enhanced osteoblast response to an equal channel angular pressing-processed pure titanium substrate with microrough surface topography.** *Acta Biomater.*, 5 (2009), pp. 3272-3280.
- J. Y. Martin, Z. Schwartz, T.W. Hummert, D.M. Schraub, J. Simpson, J. Lankford, D.D. Dean, D.L. Cochran, B.D. Boyan. **Effect of titanium surface-roughness on proliferation, differentiation, and protein-synthesis of human osteoblast-like cells (Mg63).** *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 (1995), pp. 389-401.
- J. Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos. **Mechanical properties and the hierarchical structure of bone.** *Med. Eng. Phys.*, 20 (1998), pp. 92-102.
- J. Yang, H. Yu, J. Yin, M. Gao, Z. Wang, X. Zeng. **Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting.** *Materials & Design.* Volume 108, 15 October 2016, Pages 308-318.

- K. Antony, N. Arivazhagan. **Studies on energy penetration and marangoni effect during laser melting process.** J EngSciTechnol, 10 (4) (2015), pp. 509-525.
- K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay. **Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti.** Acta Biomater., 3 (2007), pp. 573-585.
- K. Kunze, T. Etter, J. Grässlin, V. Shklover. **Texture, anisotropy in microstructure and mechanical properties of IN738LC alloy processed by selective laser melting (SLM).** Mater. Sci. Eng. A, 620 (2015), pp. 213-222.
- K. Kuroda, M. Okido. **Osteoconductivity of protein adsorbed titanium implants using hydrothermal treatment.** Materials Science Forum, vol. 879, Trans Tech Publ (2017), pp. 1049-1052.
- K.-M. Hong, Y.C. Shin. **Analysis of microstructure and mechanical properties change in laser welding of Ti6Al4V with a multiphysics prediction model.** J. Mater. Process. Technol., 237 (2016), pp. 420-429.
- L. Facchin.; E. Magalini; P. Robotti; A. Molinari; S. Höges; K. Wissenbach. **Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders.** Rapid Prototyping Journal, v. 16, i. 6, p. 450-459, 2010.
- L. Ponsonnet, K. Reybier, N. Jaffrezic, V. Comte, C. Lagneau, M. Lissac, C. Martelet. **Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior.** Mat. Sci. Eng. C Biomim Supramol. Syst., 23 (2003), pp. 551-560.
- L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J.V. Humbeeck, J.P. Kruth. **A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V** Acta Mater., 58 (9) (2010), pp. 3303-3312.
- L. Yan, Y. Yuan, L. Ouyang, H. Li, A. Mirzasadeghi, L. Li. **Improved mechanical properties of the new Ti-15Ta- x Zr alloys fabricated by selective laser melting for biomedical application.** J Alloy Comp, 688 (2016), pp. 156-162.
- M. F. Ashby. **The properties of foams and lattices.** Royal Society. November 2005
- M. Figliuzzi, F. Mangano, C. Mangano. **A novel root analogue dental implant using CT scan and CAD/CAM: selective laser melting technology.** International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery Volume 41, Issue 7, July 2012, Pages 858-862.
- M. Jamshidinia, F. Kong, and R. Kovacevic. **Numerical Modeling of Heat Distribution in the Electron Beam Melting of Ti-6Al-4V,** J. Manuf. Sci. Eng., 2013, 135(6), p 061010
- M. Jamshidinia, L. Wangb, W. Tongb, R. Ajlounic, R. Kovacevica. **Fatigue properties of a dental implant produced by electron beam melting (EBM).** J. Mater. Process Technol., 226 (2015), pp. 255-263.
- M. Koike, K. Martinez, L. Guo, G. Chahine, R. Kovacevic, T. Okabe - **Evaluation of titanium alloy fabricated using electron beam melting system for dental applications** J. Mater. Process. Technol., 211 (8//2011), pp. 1400-1408
- M. Lowther, S. Louth, A. Davey, A. Hussain, P. Ginestra, L. Carter, N. Eisenstein, L. Grover, S. Cox. **Clinical, industrial, and research perspectives on powder bed fusion additively manufactured metal implants.** Additive Manufacturing. Volume 28, August 2019, Pages 565-584
- M. Munsch. 15 - Laser additive manufacturing of customized prosthetics and implants for biomedical applications A2** - Brandt, Milan - Laser Additive Manufacturing, Woodhead Publishing (2017), pp. 399-420

- M. Wang, Y. Wu, S. Lu, T. Chen, Y. Zhao, H. Chen, Z. Tang. **Fabrication and characterization of selective laser melting printed Ti–6Al–4V alloys subjected to heat treatment for customized implants design.** Progress in Natural Science: Materials International. Volume 26, Issue 6, December 2016, Pages 671-677. National Joint Registry, 2018.
- N. Dai, L.C. Zhang, J. Zhang, Q. Chen, M. Wu. **Corrosion behaviour of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution** Corros. Sci., 102 (2016), pp. 484-489.
- N. Dai, L. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, P. Ni, Y. Chen, et al.. **Distinction in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes.** Corrosão Sci., 111 (2016), pp. 703 – 710.
- N. Shamsaei, A. Yadollahi, L. Bian, S. M. Thompson. **An overview of direct laser deposition for additive manufacturing; Part II: mechanical behavior, process parameter optimization and control.** Addit Manuf, 8 (2015), pp. 12-35.
- P. G. Gennes. **Wetting: statics and dynamics.** Reviews of Modern Physics, v. 57, n. 3, Part I, p. 827-863, 1985
- P. Kwasniak, M. Muzyk, H. Garbacz, K.J. Kurzydowski. **Influence of oxygen content on the mechanical properties of hexagonal Ti—first principles calculations.** Mater. Sci. Eng. A, 590 (2014), pp. 74-79
- R. Fadida, A. Shirizly, D. Rittel. **The static and dynamic shear-tension mechanical response of AM Ti6Al4V containing spherical and prolate voids.** International Journal of Engineering Science. Volume 141, August 2019, Pages 1-15 August 2019, Pages 1-15.
- R. Huang, M. Riddle, D. Graziano, J. Warren, S. Das, S. Nimbalkar, et al.. **Energy and emissions saving potential of additive manufacturing: the case of lightweight aircraft components** J. Clean. Prod., 135 (2016), pp. 1559-1570
- R. Konečná, L. Kunz, A. Bača, G. Nicoletto. **Resistance of direct metal laser sintered Ti6Al4V alloy against growth of fatigue cracks.** Engineering Fracture Mechanics, Volume 185, November 2017, Pages 82-91.
- R. Lidiane Kumpell. **Influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e nos micro mecanismos de fratura da liga Ti-6Al-4V produzida por sinterização direta de metal por laser (DMLS).** 2015. Tese doutorado.
- R. Molaei, A. Fatemi, N. Phan. **Significance of hot isostatic pressing (HIP) on multiaxial deformation and fatigue behaviors of additive manufactured Ti-6Al-4V including build orientation and surface roughness effects.** Int. J. Fatigue, 117 (2018), pp. 352-370.
- R. M. Mahamood, E.T. Akinlabi. **Functionally Graded Materials** Springer International Publishing, Cham (2017).
- R. Ramakrishnaiah, A. kheraif, A. Mohammad, D. Divakar, S. BabuKotha, S. Celur, M. Hashem, P. Vallittu, I. Rehman. **Preliminary fabrication and characterization of electron beam melted Ti–6Al–4V customized dental implant.** Saudi Journal of Biological Sciences. Volume 24, Issue 4, May 2017, Pages 787-796.
- R. Wauthle, B. Vrancken, B. Beynaerts, K. Jorissen, J. Schrooten, J. P. Kruth, J. Van Humbeeck. **Effects of build orientation and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melted Ti6Al4V lattice structures.** Addit. Manuf., 5 (2015), pp. 77-84.

- S. A. Bello, I. de Jesús-Maldonado, E. Rosim-Fachini, P.A.Sundaram, N. Difffoot-Carlo. **In vitro evaluation of human osteoblast adhesion to a thermally oxidized γ -TiAl intermetallic alloy of composition Ti-48Al-2Cr-2Nb.** J. Mater. Sci. Mater. Med., 21 (2010), pp. 1739-1750.
- S. E. Naleway, M.M. Porter, J. McKittrick, M.A. Meyers. **Structural design elements in biological materials: application to bioinspiration.** Adv. Mater., 27 (2015), pp. 5455-5476
- S. K. Everton, M. Hirsch, P. Stravroulakis, R.K. Leach, A.T. Clare. **Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing.** Mater. Des., 95 (2016), pp. 431-445.
- S. Leuders, M. Thöne, A. Riemer, T. Niendorf, T. Tröster, H. A. Richard, H. J. Maier. **On the mechanical behaviour of titanium alloy TiAl6V4 manufactured by selective laser melting: fatigue resistance and crack growth performance.** Int. J. Fatig., 48 (2013), pp. 300-307.
- S. Liu, K-M. Hong, C. Katinas, Y. C. Shin. **Multiphysics modeling of phase transformation and microhardness evolution in laser direct deposited Ti6Al4V.** Journal of Manufacturing Processes. Volume 45, September 2019, Pages 579-587.
- S. Liu, Y.C. Shin. **Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review.** Materials & Design Volume 164, 15 February 2019, 107552.
- S. Pal, N. Gubeljak, R. Hudak, G. Lojen, V. Rajtukova, J. Predan, V. Kokol, I. Drstvensek. **Tensile properties of selective laser melting products affected by building orientation and energy density** Mater. Sci. Eng. A, 743 (2019), pp. 637-647
- T. Etter, K. Kunze, F. Geiger, H. Meidani. **Reduction in mechanical anisotropy through high temperature heat treatment of Hastelloy X processed by selective laser melting (SLM).** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing (2015).
- T. Ahmed, H.J. Rack. **Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys.** Materials Science and Engineering: A - Volume 243, Issues 1–2, 15 March 1998, Pages 206-211.
- T. M. Mower, M.J. Long. **Mechanical behavior of additive manufactured, powder-bed laser-fused materials.** Mater SciEng, A, 651 (2016), pp. 198-213.
- T. Nakano, T. Ishimoto, K. Hagihara. **Control of Morphological and Microstructural Anisotropy through Powder-Based Metal Additive Manufacturing.** J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., 64 (2019).
- W. Att, N. Hori, F. Iwasa, M. Yamada, T. Ueno, T. Ogawa. **The effect of UV-photofunctionalization on the time-related bioactivity of titanium and chromium-cobalt alloys.** Biomaterials, 30 (26) (2009), pp. 4268-4276
- W. Ming, J. Chen, Q. An, M. Chen. **Dynamic mechanical properties and machinability characteristics of selective laser melted and forged Ti6Al4V.** Journal of Materials Processing Technology Volume 271, September 2019, Pages 284-292.
- W. P. Syam, H.A. Al-Shehri, A.M. Al-Ahmari, K.A. I-Wazzan. **Preliminary fabrication of thin-wall structure of Ti6Al4V for dental restoration by electron beam melting** Rapid Prototyping J., 18 (2012), pp. 230-240.
- W. S. W. Harun, M.S.I.N. Kamariah, N.M.S.A.C. Ghani, F. Ahmad, Z.Mohamed. **A review of powder additive manufacturing processes for metallic biomaterials.** Powder Technology. Volume 327, March 2018, Pages 128-151.

- W. Xu, M. Brandt, S. Sun, J. Elambasseril, Q. Liu, K. Latham, K. Xia, M. Qian. **Additive manufacturing of strong and ductile Ti–6Al–4V by selective laser melting via in situ martensite decomposition** *Acta Mater.*, 85 (2015), pp. 74-84.
- V. Goriainov, R. Cook, M. Latham J, G. Dunlop D, R.O.C. Oreffo. **Bone and metal: an orthopedic perspective on osseointegration of metals.** *Acta Biomater.*, 10 (2014), pp. 4043-4057
- V. K. Truong, R. Lapovok, Y. S. Estrin, S. Rundell, J. Y. Wang, C. J. Fluke, R. J. Crawford, E. P. Ivanova. **The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium.** *Biomaterials*, 31 (2010), pp. 3674-3683.
- X. Li, C.-T. Wang, W.-G. Zhang, Y.-C. Li. **Properties of a porous Ti–6Al–4V implant with a low stiffness for biomedical application.** *Proc. Inst. Mech. Eng. H*, 223 (2) (Feb 1, 2009), p. 173.
- X. Li, C. Wang, W. Zhang, Y. Li. **Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process.** *Mater. Lett.*, 63 (2009), pp. 403-405.
- X. Liu, S. Chen, J.K.H. Tsoi, J.P. Matinlinna. **Binary titanium alloys as dental implant materials—a review.** *Regen Biomater*, 4 (5) (Oct 2017), p. 315.
- X. L. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, J. Geis-Gerstorfer. **Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses.** *Biomaterials*, 25 (2004), pp. 4087-4103.
- X. P. Tan, Y. J. Tan, C. S. L. Chow, S. B. Tor, W. Y. Yeong. **Metallic powder-bed based 3D printing of cellular scaffolds for orthopaedic implants: A state-of-the-art review on manufacturing, topological design, mechanical properties and biocompatibility.** *Materials Science and Engineering: C*. Volume 76, 1 July 2017, Pages 1328-1343.
- X. Wang, Y. Li, X. Liu, S. Gao, B. Huang, Y. Dai. **Preparation of Ti 3+ self-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic activity.** *Chin. J. Catal.*, 36 (3) (2015), pp. 389-399.
- X. Yan, S. Yin, C. Chen, C. Huang, R. Bolot, R. Lupoi, M. Kuang, W. Ma, C. Coddet, H. Liao, M. Liu. **Effect of heat treatment on the phase transformation and mechanical properties of Ti6Al4V fabricated by selective laser melting.** *Journal of Alloys and Compounds*. Volume 764, 5 October 2018, Pages 1056-1071.
- X. D. Z. Yangli, G. Yanwu, S. Hu, X. Wu, Y. Jiang. **Microstructural tailoring of As-Selective Laser Melted Ti6Al4V alloy for high mechanical properties.** *Journal of Alloys and Compounds* Available online 1 October 2019, 152536.
- X. Z. Zhang, M. Leary, H.P. Tang, T. Canção, M.Qian. **Selective electron beam manufactured Ti–6Al–4V lattice structures for orthopedic implant applications: current status and outstanding challenges** *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 22 (3) (2018), pp. 75-99.
- Y. C. Wang, T. G. Langdon. **Effect of heat treatment on microstructure and microhardness evolution in a Ti–6Al–4V alloy processed by high-pressure torsion.** *J. Mater. Sci.*, 48 (2013), pp. 4646-4652.
- Y. C. Wang, S. Zhang, X. Tian, H. Wang. **High-cycle fatigue crack initiation and propagation in laser melting deposited TC18 titanium alloy.** *Int J Miner Metall Mater*, 20 (7) (2013), pp. 665-670.
- Y. F. Zheng, X.N. Gu, F. Witte. **Biodegradable metals.** *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 77 (2014), pp. 1-34.

- Y. Oshida MS, PhD, in **Bioscience and Bioengineering** of Titanium Materials, 2013
- Y. Zhai, H. Galarraga, and D.A. Lados. Microstructure, **Static Properties, and Fatigue Crack Growth Mechanisms in Ti-6Al-4V Fabricated by Additive manufacturing: LENS and EBM**. Eng. Fail. Anal., 2016, 69, p 3–14.
- Z. Cui, B. Yang, R.-K. Li. **Application of biomaterials in cardiac repair and regeneration** Engineering, vol 2 (2016), pp. 141-148.
- Z. Lin, S.J. Li, F .Sun, D.C. Ba, X.C. Li. **Surface characteristics of a dental implant modified by low energy oxygen ion implantation**. Surface and Coatings Technology. Volume 365, 15 May 2019, Pages 208-213.
- Z. Wang, Z. Xiao, Y. Tse, C. Huang, W. Zhang. **Optimization of processing parameters and establishment of a relationship between microstructure and mechanical properties of SLM titanium alloy**. Optics & Laser Technology Volume 112, 15 April 2019, Pages 159-167.